

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**

4 (424)

**ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2017 Ж.
ИЮЛЬ – АВГУСТ 2017 г.
JULY – AUGUST 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., академик (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., академик (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., академик (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. академик (Қазақстан)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., академик (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.

Главный редактор
д.х.н., проф., академик НАН РК **М. Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

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., академик (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., академик (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., академик (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. академик (Казахстан)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., академик (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

Editor in chief

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

Editorial board:

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., academician (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., academician (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., academician (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Rakhimov K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., academician (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 4, Number 424 (2017), 5 – 12

UDC 541.135

**G.K. Bishimbayeva¹, G.F. Prozorova², D.S. Zhumabayeva¹,
S.A. Korzhova², Mazyar² I.V., ¹A.M. Nalibayeva, ¹U.O. Kydyrbayeva**

¹D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;

²A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

E-mail: g.bishimbayeva@ifce@kz

SYNTHESIS OF HIGH-SULFUR POLYMERS BASED ON THE TENGIZ SULFUR COPOLYMERIZATION WITH ANILINE

Abstract. The article describes the technique developed by the authors for the synthesis of high-sulfur polymers, based on the copolymerization of Tengiz sulfur with aniline. The sulfur was introduced into the reaction mixture in a colloidal form. Colloidal activated sulfur was prepared in situ from sodium polysulphides Na_2S_x , ($x = 4.0-4.5$), obtained from $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Synthesis of new sulfur and aniline copolymers was carried out in the presence of oxidation systems: $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{FeCl}_3 / \text{HCl}$, $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{FeSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{H}_2\text{O}_2) / \text{HCl}$. Depending on the reaction conditions, the nature of the oxidation system, the addition of gelatin or surfactant to the reaction mixture, sulfur-aniline polymers with a high sulfur content were obtained: from 63.8 to 89.4%. Conditions for carrying out the reaction have been found, which make it possible to vary the sulfur content of the obtained materials. The physico-chemical properties and microstructures of the obtained high-sulfur aniline-based polymers were also studied. The synthesized polymers have a high sulfur heat resistance, semiconducting properties, a developed surface morphology and are promising for the development of modern cathode active materials of rechargeable lithium power sources.

Key words: Tengiz sulfur, lithium-sulfur batteries, copolymerization, aniline, sulfur.

Introduction

The rapid growth of oil and gas production in the last decades has led to an increase in the production of petroleum sulfur, as it is a large-scale by-product of oil and gas processing. In Kazakhstan, only at the Tengiz gas processing plant, 2-3 million tons of sulfur are produced per year as a result of primary oil refining from associated components, which resulted in the accumulation of more than 10 million sulfur tons in the Tengiz field at the sulfur storage site. The inevitable consequence of this is the technogenic impact on environmental objects [1, 2]. From this perspective, the actual task is the development of modern utilization ways of Tengiz sulfur into new polymeric sulfur composites, possessing a number of valuable properties that will increase the world demand for elemental sulfur. The unique properties of sulfur and its polymer compositions, special properties of which, depending on the modifying conditions and composition of the polymer composition, led to the search for new "science intensive" technologies that ensure the economic and environmental feasibility of their application in various industries.

One of the new research areas in polymer sulfur technology is the creation of electroconductive, electrochemically active polymeric sulfur composites for use as cathode materials for lithium-sulfur batteries [3-20].

Lithium-sulfur batteries were first shown to the world public by Sion Power company in 2004. Even then, such batteries were much more efficient than current lithium-ion batteries. The main distinguishing features of these drives can be called a less expensive production, as well as more than double the increased capacity compared with the analogue. This type of battery is called Li-S. Prospectivity of lithium-sulfur current sources is due to high values of their theoretical specific energy (2500 W·h/kg), low cost and environmental safety. In terms of their energy intensity, they outperform other chemical sources

of current 2.5-5 times. Overseas work on the creation of lithium-sulfur current sources intensively was conducted in the United States, South Korea, China, Japan, Russia [14-20].

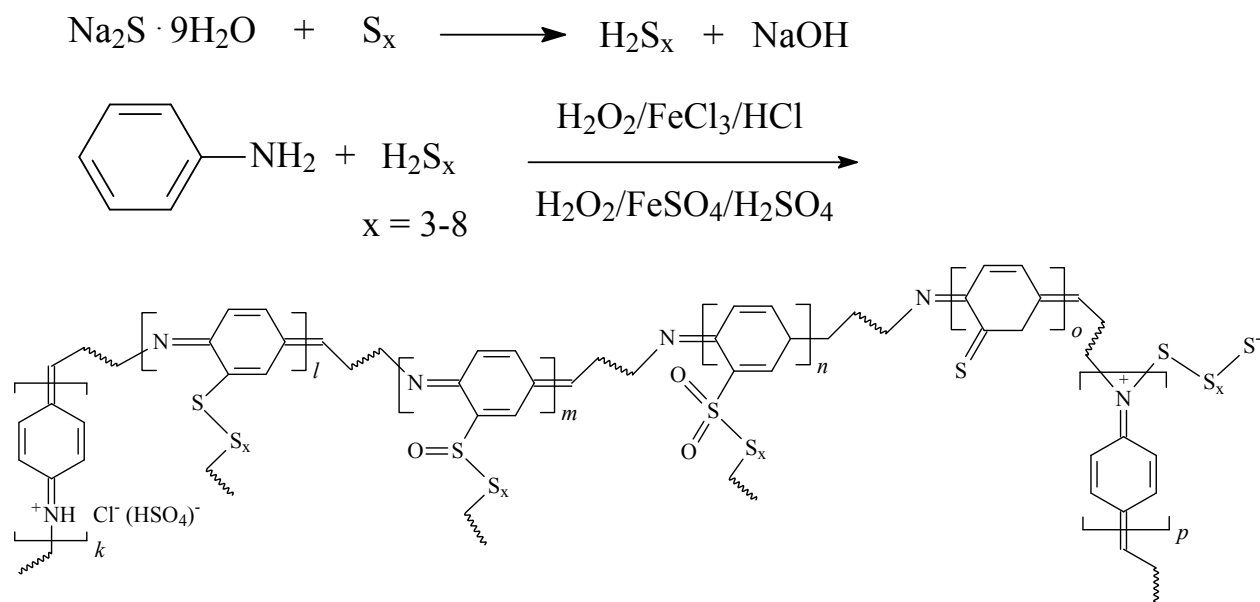
Experimental

In order to develop original methods for the production of new high-sulfur polymers based on aniline and elemental sulfur (Tengizchevroil company), the work authors have studied the oxidation-reduction processes of elemental sulfur copolymerization with aniline, leading to the formation of colloidal cross-linked polymers. New high-sulfur polymers with thermal stability, electrical conductivity, developed morphological surface, promising as electrochemically active cathode materials of modern lithium batteries are obtained.

Colloidal cross-linked copolymers were synthesized by redox sulfur copolymerization with aniline. The sulfur was introduced into the reaction mixture in a colloidal form. The colloid activated sulfur was prepared by in situ from sodium polysulphides Na_2S_x , ($x = 4.0-4.5$), obtained from $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

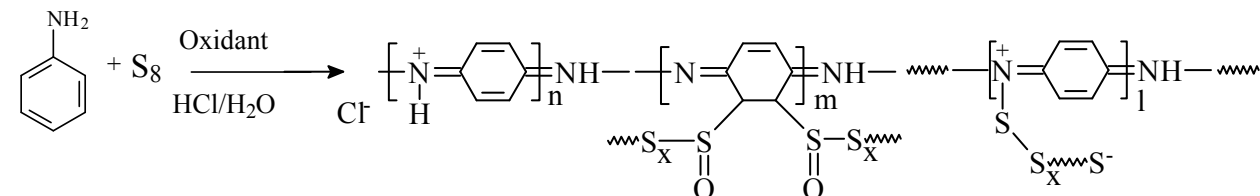
Synthesis of new sulfur and aniline copolymers was carried out in the presence of oxidation systems: $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{FeCl}_3 / \text{HCl}$, $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{FeSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ (Scheme 1).

Scheme 1



In combination with the use of sodium polysulfides in oxidation-reduction reactions, the synthesis of high-sulfur aniline-based polymers was carried out directly by oxidation of aniline with powdered sulfur in the presence of the oxidation system $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{H}_2\text{O}_2) / \text{HCl}$ (Scheme 2).

Scheme 2



As a result of redox copolymerization of aniline with sulfur, sulfur-aniline polymers are synthesized in the form of powders from light brown to black.

The composition of the obtained copolymers was determined by elemental analysis of the automatic analyzer «ThermoFinniganFlash EA» 1112 (Table 1).

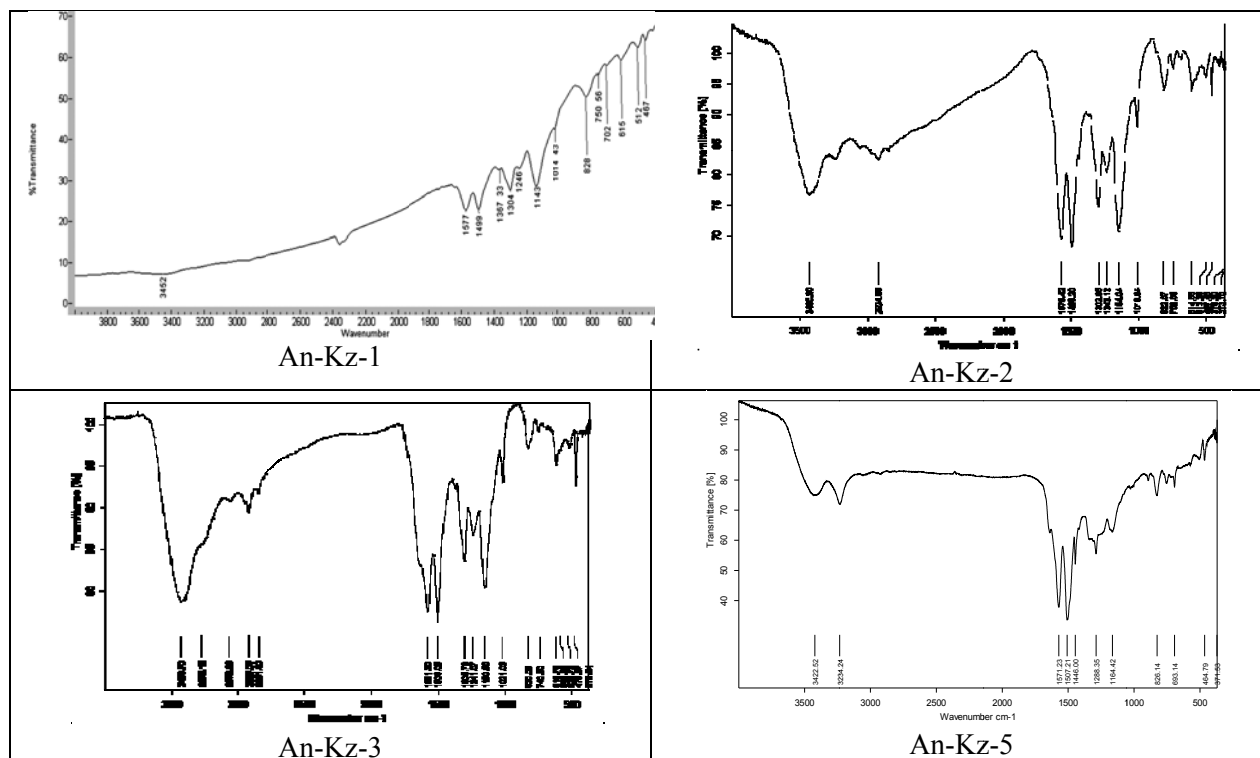
Table 1 - Element composition and melting temperature of polymers based on aniline and elemental sulfur

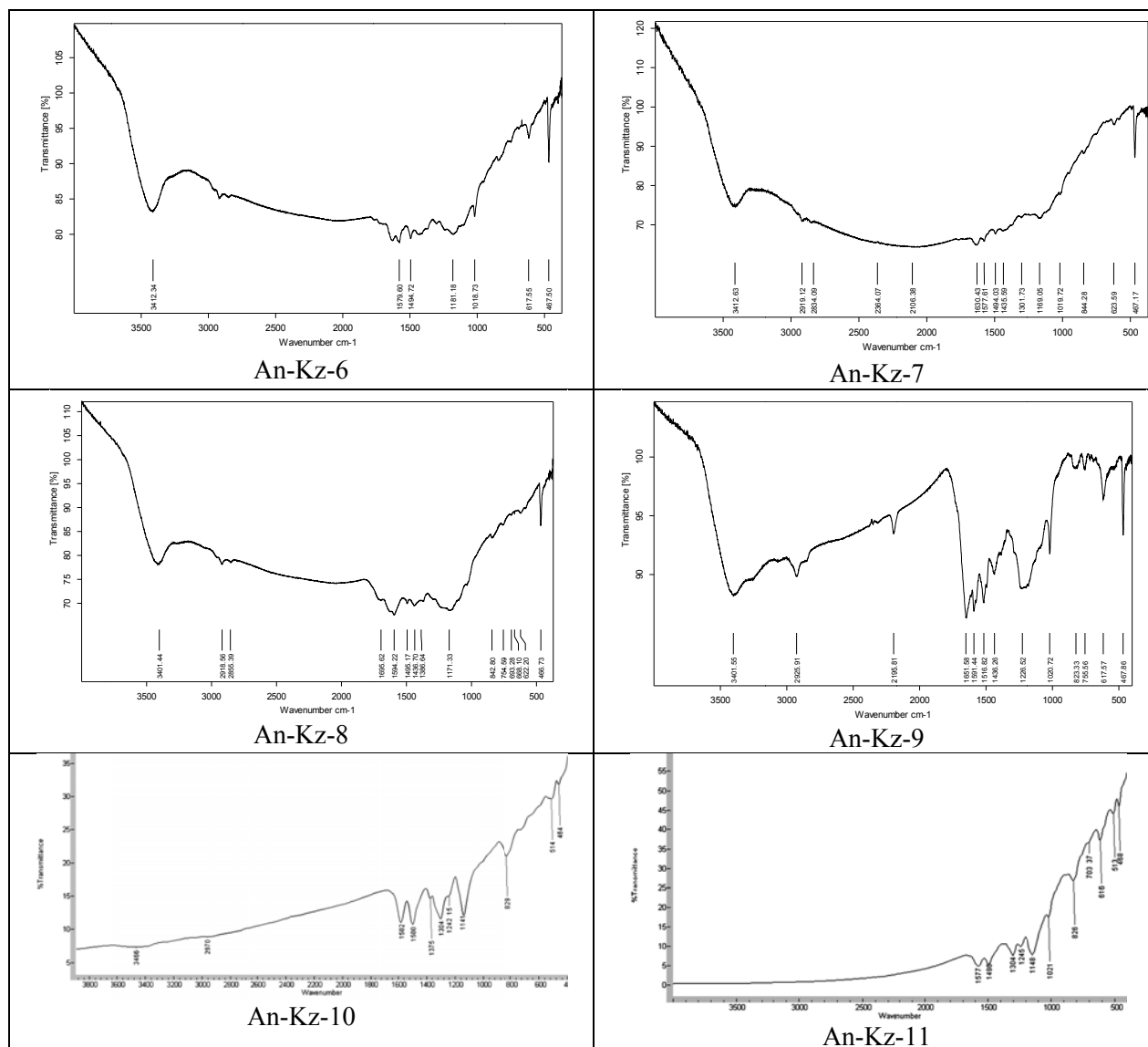
№	Sample cipher	Elemental analysis					T _{melting} , °C
		C	H	N	S	Cl	
1	An-Kz-1	9.7	0.4	1.3	80.4	-	190-240
2	An-Kz-2	10.8	0.4	1.5	82.6	1.0	122-240
3	An-Kz-3	6.8	0.4	1.2	79.5	1.1	124-240
4	An-Kz-4	8.5	0.4	1.4	89.2	0.8	165-260
5	An-Kz-5	6.7	0.3	0.7	80.2	-	120-240
6	An-Kz-6	2.1	0.1	0.3	80.2	0.6	125-260
7	An-Kz-7	2.7	0.2	0.2	89.4	-	110-120
8	An-Kz-8	5.8	0.2	0.4	87.6	-	120-220
9	An-Kz-9	4.7	0.3	0.5	84.9	-	124-230
10	An-Kz-10	2.7	0.1	0.3	63.8	-	123-230
11	An-Kz-11	6.8	0.3	0.9	78.8	7.7	124-230

Depending on the reaction conditions, the nature of the oxidation system, the addition of gelatin or surfactant to the reaction mixture, sulfur-aniline polymers with a high sulfur content were obtained: from 63.8 to 89.4 %. The physico-chemical properties of the obtained high-sulfur aniline-based polymers were also studied. The infrared spectra of the samples were recorded on a BrukerVertex 70 spectrometer in the 400-4000 cm⁻¹ region (in KBr tablets). Thermogravimetric analysis of the samples was performed on a Q-1500 derivatograph of the Paulik-Paulik-Erdei system (MOM, Hungary), the sample weight was 50 mg, the DTA sensitivity was 1/5, and the heating rate was 10 °C / min. The specific electric conductivity of the copolymers was measured on a direct current using a standard «E6-13A» terameter. The test samples were prepared in the form of tablets by pressing under a pressure of 700 kg / cm².

In the IR spectra of high-sulfur aniline-based polymers (Table 2), there are characteristic absorption bands (cm⁻¹): 1578, 1498 (ν, C=C polyaniline chains); 1375 (δ, C=C-H); 1301 (ν, O=S=O); 1239 (ν, C=S, ν, C-N); 1145 (ν, O=S=O); 1014 (ν, O=S); 883, 826 (δ, C=C-H); 618, 582, 506 (ν, C-S); 468 (ν, S-S).

Table 2 - IR spectra of high-sulfur aniline-based polymers





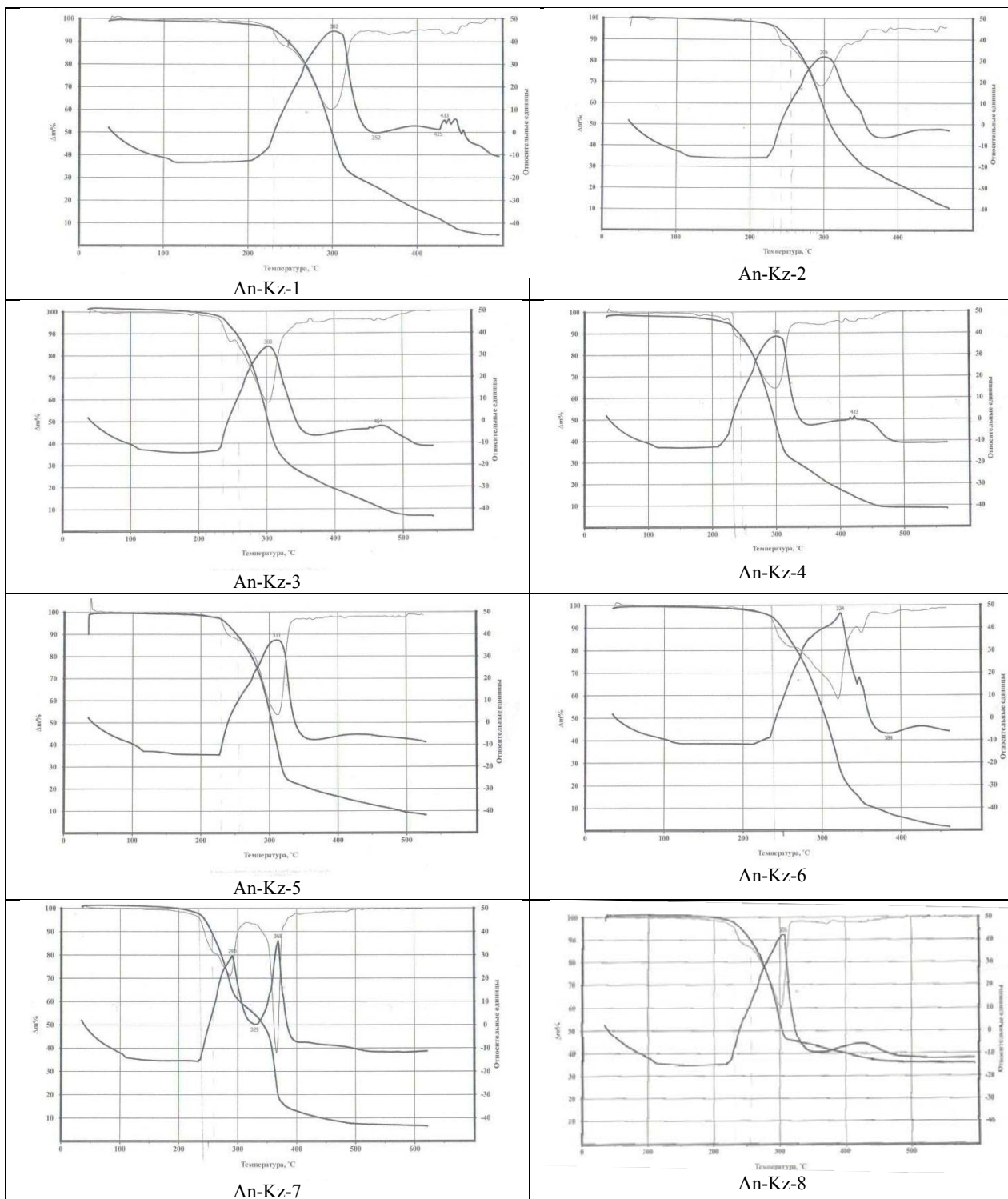
When studying the electrical conductivity of the obtained high-sulfur aniline-based polymers, it was found that they have a specific electrical conductivity of the 10^{-6} - 10^{-13} S / cm order, corresponding to high-resistance organic semiconductors (Table 3).

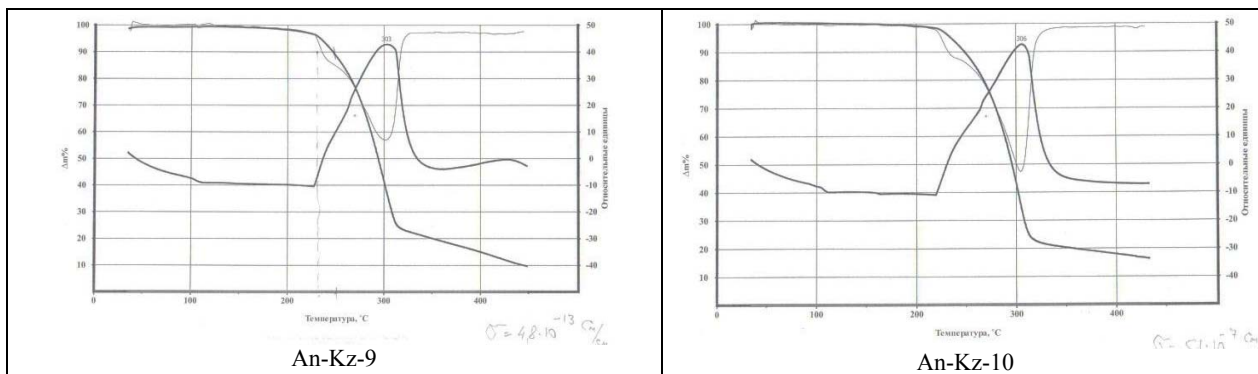
Table 3 - Specific electrical conductivity (σ) and thermogravimetric analysis data of high-sulfur aniline-based polymers

№	Sample cipher	S content, %	The onset temperature of the thermooxidative degradation, °C	σ , S/cm
1	An-Kz-1	80.39	~210	$8.1 \cdot 10^{-6}$
2	An-Kz-2	82.58	~230	$7.4 \cdot 10^{-6}$
3	An-Kz-3	79.47	~220	$9.1 \cdot 10^{-8}$
4	An-Kz-4	89.20	~210	$1.2 \cdot 10^{-7}$
5	An-Kz-5	80.19	~230	$2.3 \cdot 10^{-7}$
6	An-Kz-6	80.23	~220	$2.5 \cdot 10^{-14}$
7	An-Kz-7	89.35	~230	$4.2 \cdot 10^{-13}$
8	An-Kz-8	87.59	~230	$5.6 \cdot 10^{-12}$
9	An-Kz-9	84.93	~220	$4.8 \cdot 10^{-13}$
10	An-Kz-10	63.78	~220	$5.1 \cdot 10^{-7}$

According to the results of thermogravimetric analysis, the polymers obtained have a high resistance to thermal-oxidative degradation (up to 210-230 °C) (Table 3, 4).

Table 4 - Curves of thermogravimetric analysis of high-sulfur aniline-based polymers





In order to perform comparative studies of the high-synthesized polymers microstructure based on aniline used X-ray dispersive spectral microanalysis method using an electronic microscope TM 3000 Hitachi.

Typical micrographs of the obtained high-sulfur copolymers are shown in Table 5.

Table 5 - Micrographs of high-sulfur aniline-based polymers

<p>TM3000_1447 2016/10/03 N D8.1 x6.0k 10 μm</p> <p>An-Kz-1 (587 nm – 1.10 μm)</p>	<p>TM3000_1448 2016/10/03 N D8.1 x6.0k 10 μm</p> <p>An-Kz-2 (640 nm – 1.37 μm)</p>
<p>TM3000_1449 2016/10/03 N D8.2 x6.0k 10 μm</p> <p>An-Kz-3 (518 nm – 1.31 μm)</p>	<p>TM3000_1450 2016/10/03 N D8.1 x6.0k 10 μm</p> <p>An-Kz-4 (755 nm – 2.36 μm)</p>
<p>TM3000_1451 2016/10/03 N D8.4 x6.0k 10 μm</p> <p>An-Kz-6 (506 nm – 2.19 μm)</p>	<p>TM3000_1452 2016/10/03 N D8.4 x5.0k 20 μm</p> <p>An-Kz-7 (747 nm – 1.95 μm)</p>

The obtained results indicate that the synthesized copolymers have a developed microstructure, with rather small sizes of narrow polydispersity microparticles. The An-Kz-1 copolymer is characterized by the smallest particle sizes in the range of 587 nm to 1.10 μm . Almost the same particle sizes, copolymers An-Kz-2, An-Kz-3 and An-Kz-7 were obtained. Somewhat larger than the particle (up to 755 nm - 2.36 μm) are formed in the synthesis of an aniline-sulfur An-Kz-4 copolymer using the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3/\text{HCl}$ oxidation system and the addition of gelatin to the reaction mixture.

Conclusion

Technological methods for the synthesis of high-sulfur polymers based on the elemental sulfur redox copolymerization with aniline have been developed. Conditions for carrying out the reaction have been found, which make it possible to vary the sulfur content of the obtained materials. It has been established that synthesized high-sulfur polymers have thermal stability, semiconductor properties, developed surface morphology and are promising for the development of active cathode materials of modern rechargeable lithium current sources.

REFERENCES

- [1] Savin E. D., Frolova N. G., Nedel'kin V. I. Polimernaja sera: nauchnyj i prakticheskij aspekty. / Jelektronnyj resurs. Rezhim dostupa <http://www.chem.msu.su/rus/journals/xr/sera.html> (in Russ.).
- [2] Bishimbayeva G.K., Umbetova Sh.M., Sartaev D.T. *Vestnik KazNTU Himiko-metallurgicheskie nauki*. **2015**, 4, 529-535 (in Russ.).
- [3] Trofimov B.A., Myachina (Prozorova) G.F., Rodionova I.V., Mal'kina A.G., Dorofeev I.A., Vakul'skaya T.I., Sinegovskaya L.M., Skotheim T.A. *J. Applied Polymer Science*. **2008**, 107, 2, 784-787. DOI: 10.1002/app.27162 (in Eng.).
- [4] Trofimov B.A., Mihaleva A.I., Mjachina (Prozorova) G.F., Mal'kina A.G. i dr. (2006) Gibrnidnye trehmernye sopolimery sery, vkljuchajushhie provodjashhie i neprovodjashhie polimernye bloki i ih kompozicii s seroj, primenjaemye v kachestve katodnyh materialov. Patent of the Russian Federation [Patent Rossiyskoy Federatsii] (in Russ.).
- [5] Abdel-Mohsen O. Mohamed, Maisa El Gamal. *Cement & Concrete Composites*. **2009**, 31 186–194.
- [6] Fuji Jukogyo, Kabushiki Kaisya, Mitsui Bussan, Noboru Oyama (2007). Method of producing sulfur-containing aromatic polymer. Patent of the California.
- [7] Jun Liu, Yuliang Cao, Lifan. (2013) Polymer-sulfur composite materials for electrodes in Li-S energy storage. Patent of the United States of America [Patent Soedinennykh Shtatov Ameriki] (in Russ.).
- [8] Wang H. Wu, Z. Chen, M.T. McDowell, Y. Cui, Z. Bao. *J. Nat. Chem.* **2013**, 5 1042-1048. DOI: 10.1038/NCHEM.1802.
- [9] Corjova S.A., Trofimov B.A., Malkina A.G., Nosyreva V.V., Prozorova G.F. (2011) Cathode active materials for lithium batteries, including composition, consisting of colloidal crosslinked copolymers based on sulfur and aniline. Patent of the Russian Federation [Patent Rossiyskoy Federatsii] (in Russ.).
- [10] Dongmei Han, Bin Zhang, Min Xiao, Peikang Shen, Shuanjin Wang, Guohua Chen, Yuezhong Meng. *International Journal of Hydrogen Energy*. (2014) DOI:10.1016/j.ijhydene (in Eng.).
- [11] Sun Z., Xiao, M., Wang S., Han, D., Song S., Chen G., Meng Y. *Journal of Materials Chemistry*. **2014**, 2, 9280-9286. DOI:10.1039/c4ta00779d (in Eng.).
- [12] F. Wu, S. Wu, R. Chen, J. Chen, S. Chen. Sulfur-polythiophene composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, 13, A29-A31 (in Eng.).
- [13] Y. Fu, Manthiram. A. *J. Phys. Chem.* **2012**, 116 8910-8915. DOI: /10.1021/jp300950m (in Eng.).
- [14] L. Qiu, S. Zhang, L. Zhang, M. Sun, W. Wang. *Cathode Material for Lithium Sulfur Batteries. Electrochim. Acta*. **2010**, DOI:10.1016/j.electacta.03.030 (in Eng.).
- [15] J. Bauer, S. Thieme, J. Brückner, H. Althues, S. Kaskel. *Journal of Power Sources*. **2014**, 251, 417-422. DOI: / 10.1016/j.jpowsour.2013.11.090 (in Eng.).
- [16] L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, B. Schwenzer, M.H. Engelhard, L.V. Saraf, Z. Nie, G.J. Exarhos, J. Liu. (2012) A Soft Approach to Encapsulate Sulfur: Polyaniline Nanotubes for Lithium-Sulfur Batteries with Long Cycle Life. *Adv. Mater.* 24 1176-1181. DOI: 10.1002/adma.201103392 (in Eng.).
- [17] W. Li, G. Zheng, Y. Yang, Z.W. Seh, N. Liu, Y. Cui. High-performance hollow sulfur nanostructured battery cathode through a scalable, room temperature, one-step, bottom-up approach. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, 110, 7148-7153. DOI: 10.1073/pnas.1220992110 (in Eng.).
- [18] Chung W.J, Griebel, J.J. Kim, E.T.Yoon, H.S., Simmonds, A.G. Pyun. (2012) Utilization of Elemental Sulfur as an Alternative Feedstock for Polymeric Materials: Synthesis, Processing & Electrochemistry. *Nature Chemistry*. DOI: 10.1038/NCHEM.1624 (in Eng.).
- [19] Trofimov B.A., Myachina (Prozorova) G.F., Rodionova I.V., Mal'kina A.G., Dorofeev I.A., Vakul'skaya T.I., Sinegovskaya L.M., Skotheim T.A. Ethynedithiol-based polyeneoligosulfides as active cathode materials for lithium-sulfur batteries. **2008**, 107, 2, 784-787. DOI 10.1002/app.27162 (in Eng.).
- [20] Skotheim T.A., Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Kovalev I.P. (2001) Electroactive High Storage Capacity [Polyacetylene-co-Polysulfur Materials Cell Containing Same]. Patent of the United States of America [Patent Soedinennykh Shtatov Ameriki] (in Eng.).

¹Г.К. Бишимбаева, ²Г.Ф. Прозорова, ¹Д.С. Жумабаева,
²Коржова С.А., ²И.В. Мазяр, А.М. ¹Налибаева, ¹У.О. Кыдырбаева

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского»;
²Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Иркутск, Россия

СИНТЕЗ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ, ОСНОВАННЫЙ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕНГИЗКОЙ СЕРЫ С АНИЛИНОМ

Аннотация. В статье описывается разработанная авторами методика синтеза высокосернистых полимеров, основанная на сополимеризации Тенгизской серы с анилином. Серу вводили в реакционную смесь в коллоидной форме. Коллоидную активированную серу получали *in situ* из полисульфидов натрия Na_2S_x , ($x=4.0-4.5$), полученного из $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Синтез новых сополимеров серы и анилина осуществляли в присутствии окислительных систем: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3/\text{HCl}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{H}_2\text{O}_2)/\text{HCl}$. В зависимости от условий реакции, природы окислительной системы, добавления в реакционную смесь желатина или ПАВ получены серо-анилиновые полимеры с высоким содержанием серы: от 63.8 до 89.4%. Найдены условия проведения реакции, позволяющие варьировать содержание серы в полученных материалах. Были также изучены физико-химические свойства и микроструктуры полученных высокосернистых полимеров на основе анилина. Установлено, что синтезированные высокосернистые полимеры обладают термостойкостью, полупроводниковыми свойствами, развитой поверхностной морфологией и являются перспективными для разработки активных катодных материалов современных перезаряжаемых литиевых источников тока.

Ключевые слова: Тенгизкая сера, литий-серные батареи, сополимеризация, сера, анилин

¹Г.К. Бишимбаева, ²Г.Ф. Прозорова, ¹Д.С. Жумабаева,
²Коржова С.А., ²И.В. Мазяр, А.М. ¹Налибаева, ¹У.О. Кыдырбаева

¹Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан;
²Ресей ғылым академиясының Сібір бөлімшесінің А.Е. Фаворский атындағы Иркутск химия институты,
Иркутск қ., Ресей

ТЕҢІЗ КҮКІРТІ МЕН АНИЛИНДІ СОПОЛИМЕРЛЕУ НЕГІЗІНДЕ ЖОҒАРЫКҮКІРТТІ ПОЛИМЕРЛЕРДІ СИНТЕЗДЕУ

Аннотация. Бұл мақалада авторлардың құрастырған, Теңіз күкірті мен анилиннің сополимерлеуіне негізделген, жоғарыкүкіртті полимерлерді синтездеу әдістері суреттеледі. Күкіртті реакциялық қоспаға коллоидты түрде енгізеді. Коллоидты активтенген күкіртті *in situ* әдісі арқылы $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ алынған натрий полисульфидінен Na_2S_x , ($x=4.0-4.5$) алды. Анилин мен күкірттің жаңа сополимерлерін алудағы синтезін келесідей қышқылдық жүйеде іске асырды: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3/\text{HCl}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ және $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{H}_2\text{O}_2)/\text{HCl}$. Реакция шарттары мен қышқылдық жүйенің табиғатына қарай, реакциялық қоспаға желатин немесе ПАВ қосу арқылы жоғары құрамды күкіртті бар күкірт-анилинді полимерлер алынды: 63.8% бастап 89.4% дейін. Алынған материалдардан күкірт құрамын реттеп отыратын реакцияның жүру шарттары анықталды. Сонымен қатар, анилин негізіндегі алынған жоғарыкүкіртті полимерлердің физика-химиялық қасиеттері мен микроқұрылысы зерттелді. Синтезделген жоғарыкүкіртті полимерлер жылуға төзімділік пен жартылай өткізгіштік қасиеттерге, дамыған беттік морфологияға ие екені, және белсенді катодты материалдарын - жаңа заманғы қайта зарядталушы литийлі ток көздерін құрастыруға келешегі зоры анықталды.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 13 – 18

UDC 542.943; 547.211

K. Amantaiuly¹, S.A. Tungatarova², G.N. Kaumenova¹, M. Zhumabek²¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;²JSC D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstane-mail: tungatarova58@mail.ru**PARTIAL OXIDATION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS
IN THE PRESENCE OF Mg-Mn-Co-Al CATALYSTS**

Abstract. The results of studies of the partial oxidation of methane to synthesis gas on Mg-Mn-Co-Al catalysts prepared by solution combustion synthesis are presented in this paper. The tests were carried out in the temperature range 300-600°C at a different ratio of catalyst components by varying of reaction conditions. At present, the partial oxidation of methane to synthesis gas is an alternative process among traditional methods. It was found that 12.5% Mg - 12.5% Co - 12.5% Mn - 12.5% Al / 50% CO(NH₂)₂ and 41% Mg - 3% Co - 3% Mn - 3% Al / 50% CO(NH₂)₂ catalysts prepared at 300°C are the most optimal for selective production of synthesis gas from methane at 900°C and W = 2500 h⁻¹. It was shown that hydrogen yields are 65% and 67%, and CO yields are 23.5% and 23% at methane conversion of 99.4% and 99.8%, respectively. The resulting catalysts can be widely used in gas processing and petrochemicals.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis, methane, synthesis gas, catalyst, partial oxidation.

Introduction

At present, the production of hydrocarbons and synthesis gas (selective catalytic oxidation of methane into synthesis gas), which produced by autothermal reforming is considered as a promising alternative process for conversion of hydrocarbons. For the production of synthesis gas, selective catalytic conversion of methane has been developed since 1990; it has a number of advantages over the process of water steam reforming [1-3]. Compared with the process of steam conversion, this process has such advantages as mild exothermicity, significant high efficiency, and a small reactor size. In synthesis gas, obtained by selective oxidation of methane, the ratio of H₂/CO is 2, according to the Fischer-Tropsch process. This ratio completely corresponds with the process of methanol and hydrocarbons synthesis. This process of selective catalytic oxidation of methane in a natural gas composition has become especially attractive for the production of liquid fuels in individual industries with the use of small installations. The exothermic nature of the process of selective catalytic oxidation, in terms of energy saving and capital inflows is cheaper than the traditional endothermic process [4-7]. In the case of a small reactor size, this makes it possible to ensure the efficiency of the process, significantly reduce the size and cost of equipment, and reduce the relative rates of consumption of raw materials and energy. The oxidation processes play a key role in modern chemical technology, because with their help more than 50% of the produced world chemical products have been obtained. In the last decade, new methods obtaining of synthesis gas by partial catalytic oxidation of methane in a mixture with insufficient content of oxygen at a short contact time are dynamically developed, and new ways of activating of methane and its reaction mixtures are being discovered [8-11]. Partial oxidation of alkanes to synthesis gas in comparison with the traditional method of steam conversion is just as simple, but it is carried out at a very low contact time. It is a promising approach for a new direction capable of producing products of different weight without forming carbon through small reactor as possible in size. At present, selective catalytic oxidation of carbons to synthesis gases and autothermal reforming is considered as a promising alternative process for

steam conversion. Since the nearest time, researcher of methane reformers are began to show interest in catalysts based on noble metals, because of their low sensitivity to coke formation and high activity and stability. Series of metal catalysts on the basis mg-stabilized, Al-coated noble metals of Ru, Rh, Ir, Pt and Pd were investigated by CH₄ and CO₂ mixed reforming in synthesis gases industry [12-14].

Experimental part

For the study, less important catalysts embedded in the carrier with a total mass of 5g were made by the SHS method (self-propagating high-temperature synthesis). Catalysts were prepared by measuring a certain amount of elements, mixing with a carrier, after that totally dissolving in water at 80°C, drying each catalyst at the temperatures (T) 300-500°C, making the form of ash. Catalysts were prepared from dry salts of systematic metal (crystals). The content of gas composition before reaction and after reaction was analyzed by chromatographic method through "CHROMOS-1000" chromatogram. The chromatographic peaks were determined using calibration curves. These calibrating curves were carried out using pure substances by programmed chromatogram "CHROMOS-1000". The short descriptions of universal device that investigates the catalyst, which used for production hydrogen-containing substances from methane in a composition of natural gas by method of selective catalytic oxidation.

The reaction gases: CH₄ + Ar, O₂ + Ar are supplied to the mixer balloon. The gas speed is regulated by means of a crane and a soft regulator, is taken by a rheometer and placed in a carrier. Mixing gases is supplied into the reactor with a catalyst. The reactor is heated with the help of two: the first microwave oven gas is preliminarily heated to 573K, while the second is heated up to the temperature of the reaction, regulated by Lattre. The oven, those preliminary heats gases is connected to millivoltmeter through thermocouple and the temperature of reaction oven is regulated by two thermocouples connected to millivoltmeter and which located on the catalyst layer [15-21].

Results and discussion

If catalyst composition included several types of metal it can be changed, by can change the catalytic properties. At the same time, if the catalyst composition includes more active components, this increases the stability of the components, provides strength to coking and etching [5]. Thus, we determine the effect of the catalyst on the production of the targeted methane 12.5%Mg-12.5%Mn-12.5%Co-12.5%Al/ 50% CO(NH₂)₂ (T = 900°C, space velocity (W) = 2500 h⁻¹). When studying a mixture of hydrocarbons close to real, following experiments such as the effect of temperature on the catalyst at temperatures of 300 and 600°C, as well as the conversion of methane to the desired product were carried out (Table 1). Consider the effect of the catalyst to reaction at a temperature of 300°C. And so in this situation methane conversion is 99.4%, H₂ yield is 65% and CO yield is 23.5%, respectively, selectivity is H₂ 99.1%, at CO is 71.6%. When obtaining catalyst at 400°C, methane conversion decreases to 98.2%, respectively the yield of H₂ would be 64% and CO would be 20%, accordingly selectivity of H₂ decreases to 98.7%, CO can observe a decline to 61.7%. Conversion of methane at a temperature of 500°C and 600°C is 98.5%, H₂ yield degrades to 63.1%, 17.1% and 60.5 CO yield and 18, respectively decreasing noticed at selectivity and H₂ is 95.6% and 90.3% , Co is decreased to 51,8 % and to 53.7% (Table1). Thus, during the selective production of desired product, the process parameters of the process of oxidizing a mixture of hydrocarbon products close to reality can be optimized by changing the temperature.

Table 1 - Influence of preparation temperature on the CH₄ conversion and yield and selectivity of H₂ and CO for the oxidation of methane into synthesis gas on the 12.5% Mg - 12.5% Mn - 12.5% Co - 12.5% Al / 50% CO(NH₂)₂ catalyst at W = 2500 h⁻¹

Catalysts which prepared at T, °C	Conversion CH ₄ , %	Yield, %		Selective, %	
		H ₂	CO	H ₂	CO
300	99.4	65.0	23.5	99.1	71.6
400	98.2	64.0	20.0	98.7	61.7
500	98.5	63.1	17.1	95.6	51.8
600	98.5	60.5	18.0	90.3	53.7

As shown in following (Table.2) 41% Mg-3%Mn-3%Co-3%Al / 50% CO(NH₂)₂ (T = 900°C, W = 2500 h⁻¹), conversion of methane obtained at 300°C temperature of up to 600°C will increase to 37.1% from 19.8% at 300-600°C and changing of selectivity in H₂ and CO yield is noticed.

Yield of formed H₂ increases from 15.4% at 300°C and increases to 19.4% CO at 400°C, and then can be decreased to 7.6% at 500°C, can be increases back to 22% at below 600°C and the amount of CO decreases to 6.3% at 300°C, to 5.2% at 400°C and to 2.1 at 500°C, will be able to see grow up to 6.8 at 600°C back. As well as, the selectivity temperature of H₂ decreases from 114.9% to 83.3 and Co decreases from 68.3% to 94%. At present, the selective oxidation of hydrocarbons and autothermal reforming is alternative to the traditional processes [6].

Table 2 - Influence of preparation temperature on the CH₄ conversion and yield and selectivity of H₂ and CO for the oxidation of methane into synthesis gas on the 41% Mg - 3% Mn - 3% Co - 3% Al / 50% CO(NH₂)₂ catalyst at W = 2500 h⁻¹

Catalysts which prepared at T, °C	Conversion CH ₄ , %	Yield, %		Selective, %	
		H ₂	CO	H ₂	CO
300	19.8	15.4	6.3	114.9	94.0
400	20.5	19.4	5.2	134.7	72.2
500	21.1	7.6	2.1	95.0	52.5
600	37.1	22.0	6.8	83.3	68.3

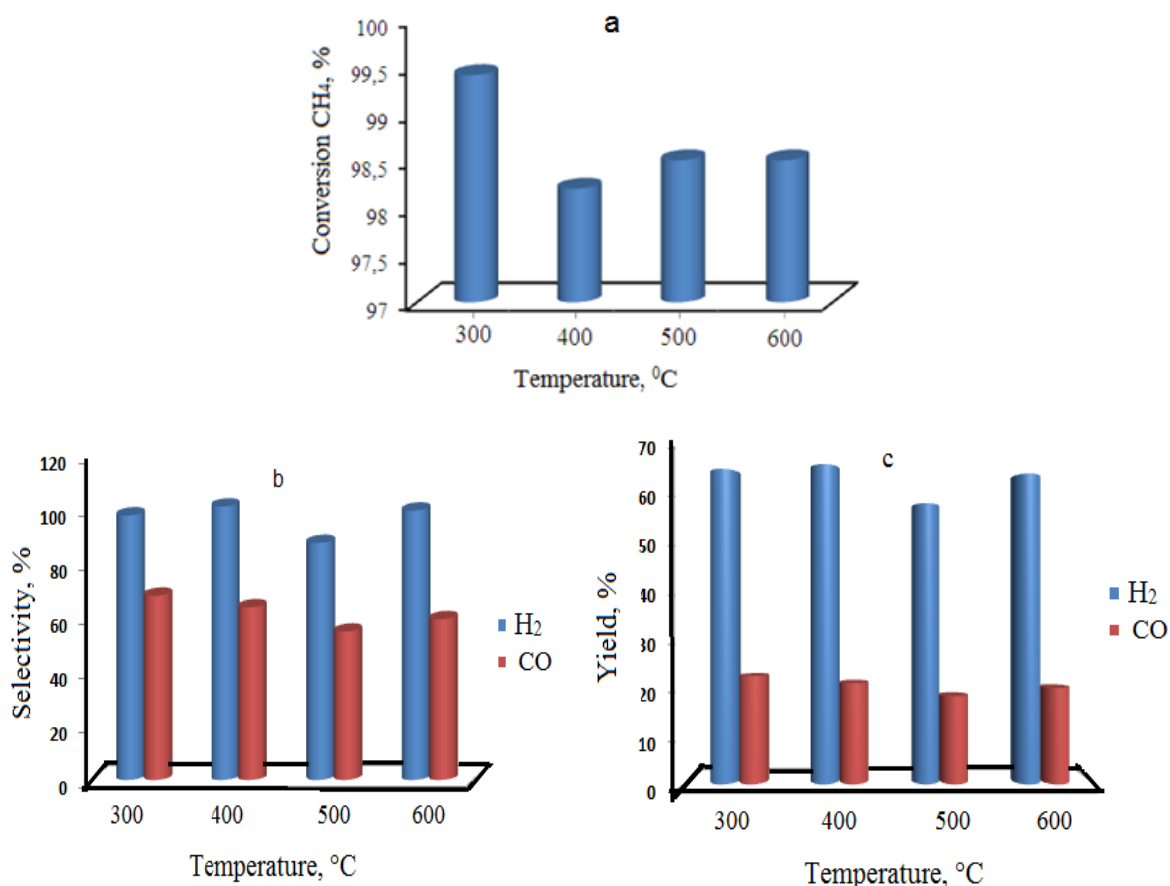


Figure 1 – Oxidative conversion of methane into synthesis gas (CH₄ conversion (a), H₂ and CO selectivity (b) and yield of H₂ and CO (c)) on the 3% Mg - 41% Co - 3% Mn - 3% Al / 50% CO(NH₂)₂ catalyst prepared at different temperatures (from 300 to 600°C)

Known catalysts disadvantages are need to activate them in advance before carrying out the reaction, decreasing of catalyst activity at certain time, large amount of metals (10%), carbon formation and metal loss at high temperature. In this context, for direct process of selective catalytic oxidation of methane (SCO) from natural gas composition, currently, effective and stable, low interest rates catalysts have been investigated [7]. 3%Mg- 41%Co-3%Mn-3%Al / 50% CO(NH₂)₂ (T = 900°C, W = 2500 h⁻¹), the catalysts obtained at 300°C to 600°C temperature for the reaction of methane conversion at 300-600°C temperature during the reaction is equal to similar value, from 98.5% to 98.8% and selectivity and the yield of H₂, CO is changed. Yield of produced H₂ increases from 67% at 300°C to 68% at 400°C and H₂ yield decreases to 59.7% at 500°C, in contrast increases to 66% at 600°C, the amount of CO decreases from 23% at 300°C to 21.5% at 400°C and to 18.7% at 500°C again will be able to see grow up to 20.5% at 600°C. As well as, at these temperatures of selectivity of H₂ increases from 98.2% at 300°C to 101.5% at 400°C, decreases to 88% at 500°C and increases at 600°C to 100%. If CO selectivity at 300-500°C decreases to 55.1% from 68.4% it will be 59.7% at 600°C (Figure 1).

Table 3 - Influence of preparation temperature on the CH₄ conversion and yield and selectivity of H₂ and CO for the oxidation of methane into synthesis gas on the 3% Mg - 3% Co - 41% Mn - 3%Al / 50% CO(NH₂)₂ catalyst at W = 2500 h⁻¹

Catalysts which prepared at T, °C	Conversion CH ₄ , %	Yield, %		Selective, %	
		H ₂	CO	H ₂	CO
300	32.5	17.8	4.4	80.9	40.0
400	26.8	18.9	3.6	93.6	52.1
500	28.5	19.3	5.3	96.5	53.0
600	30.5	19.5	4.7	97.5	47.0

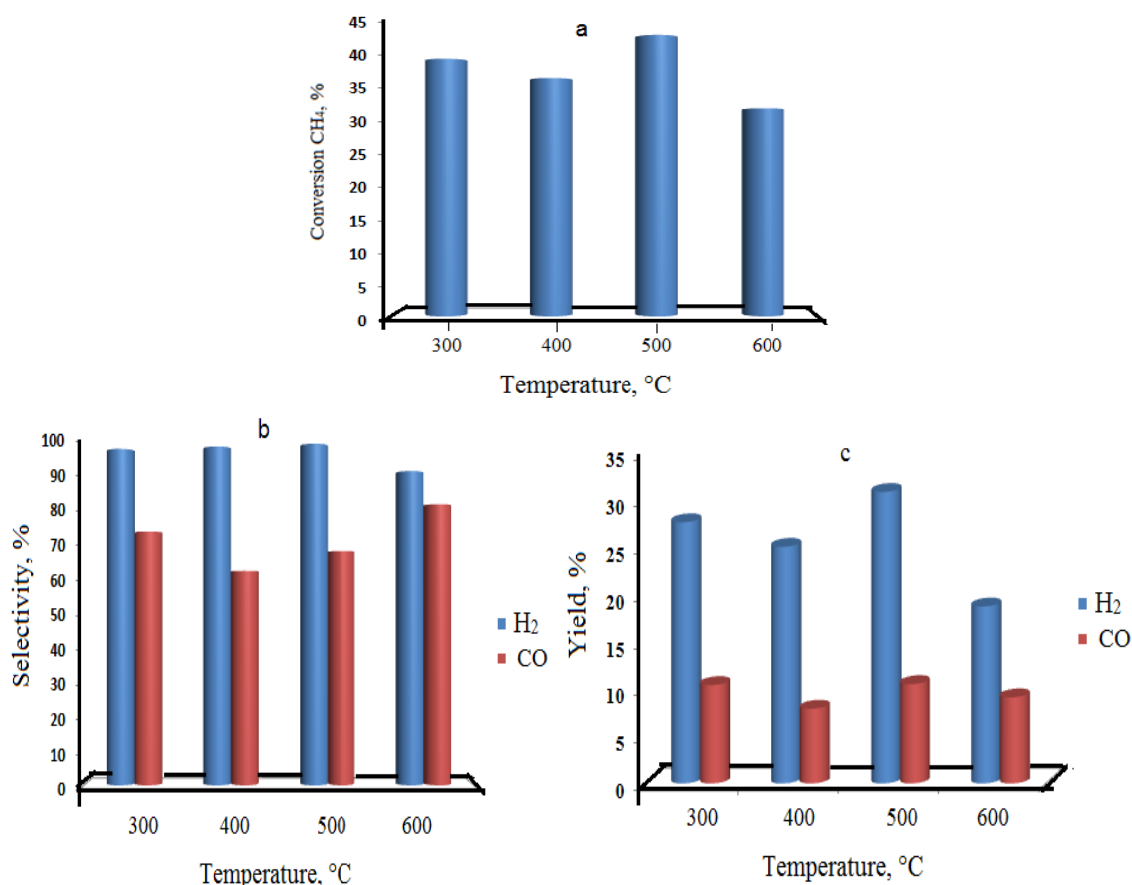


Figure 2 - Oxidative conversion of methane into synthesis gas (CH₄ conversion (a), H₂ and CO selectivity (b) and yield of H₂ and CO (c)) on the 3% Mg - 3% Co - 3% Mn - 41% Al / 50% CO(NH₂)₂ catalyst prepared at different temperatures (from 300 to 600°C)

It was shown that methane processing using a combination of different catalysts in appropriate situation in relation to high temperatures and O₂, H₂O and CO₂ is used as an oxidation. If the catalyst includes several metals in the composition, the catalytic properties can be changed by changing the proportion of catalysts [8]. As well as 3%Mg-3%Co-3%Mn-41% Al / 50% CO(NH₂)₂ (T=900°C, W = 2500 h⁻¹), supposes that you begin from 300°C to 600°C temperature of the catalysts for the reaction of methane conversation at 300-600°C increases to 32.3% from 40% and there are selective changes on yield of H₂, CO. Yield of generated H₂ decreases from 27,6% at 300°C to 25% at 400°C, the yield of H₂ decreases to 30.8% at 500 °C, till 18.7% at 600°C.

The amount of CO decreases from 10.4% at 300°C to 7.9% at 400°C and at 500°C started from 10.5% at 600°C, and again, we can see a decrease of up to 9.1. As well as, if the selectivity of H₂ in the temperature range 300-500°C increases up from 98.5% to 100, at 600°C the yield decreases to 92. CO selectivity at 300-500°C decreases to 68.6% from 74.3% and at 600°C, we can see the increase of 82.3% (Figure 2).

Conclusion

The influence of catalyst composition and ratio of element on selective oxidation of the methane of natural gas into synthesis gas have been investigated. The 12.5% Mg - 12.5% Co - 12.5% Mn - 12.5% Al / 50% CO(NH₂)₂ and 3% Mg - 41% Co - 3% Mn - 3% Al / 50% CO(NH₂)₂ catalysts, which prepared at 300°C are most active among them the series of 12.5% Mg - 12.5% Mn - 12.5% Co - 12.5% Al / 50% CO(NH₂)₂, 41% Mg - 3% Mn - 3% Co - 3% Al / 50% CO(NH₂)₂, 3% Mg - 41% Co - 3% Mn - 3% Al / 50% CO(NH₂)₂, 3% Mg - 3% Co - 41% Mn - 3%Al / 50% CO(NH₂)₂, 3% Mg - 3% Co - 3% Mn - 41% Al / 50% CO(NH₂)₂ catalysts, which prepared from 300 to 600°C at W = 2500 h⁻¹, τ = 1.44 s, process temperature - 900°C. It was determined that the yields of H₂ are 65% and 67%, CO yields are 23.5% and 23% at methane conversations 99.4% and 99.8%, accordingly.

REFERENCES

- [1] Tsang SC, Claridge JB, Green MLH. *Catalysis Today*, **1995**, 23, 3-15. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)00080-L](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)00080-L). (in Eng.)
- [2] Galanov S.I., Sidorova O.I., Kvach A.E. VII International Conference on Oil and Gas. *Tomsk*, **2009**, 635-641p. (in Russ.)
- [3] Arpentinier Ph, Cavani F, Trifiro F. *Catalysis Today*, **2004**, 99, 15-20. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.09.020> (in Eng.)
- [4] Zhu T, Flytzani-Stephanopoulos M. *Applied Catalysis*, **2001**, 208, 403-417. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00728-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00728-6) (in Eng.)
- [5] Ferreria AP, Zanchet D, Araujo JCS, Liberatori JWC. *Journal of Catalysis*, **2009**, 263, 335-344. DOI:10.1016/j.jcat.2009.02.026 (in Eng.)
- [6] Ghose R, Hwang HT, Varma A, *Applied Catalysis*, **2013**, 452, 147-154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.029> (in Eng.)
- [7] Tungatarova SA, Dosumov K, Baizhumanova TS, Popova NM. *Journal of Alloys and Compounds*, **2010**, 504, 349-352. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.223> (in Eng.)
- [8] Popova NM, Dosumov K, Catalysts for selective oxidation and decomposition of methane and other alkanes. *Almaty: Gylym*. **2007**, 203 p. ISBN:9965-32-449-2 (in Russ.)
- [9] Barinov VYu, Poletaev AV, Shcherbakov VA. *International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis*, **2013**, 22, 27–31. DOI:10.3103/S1061386213010020 (in Eng.)
- [10] Banisharifdehkordi F, Baghalha M. *Fuel Process. Technology*, **2014**, 120, 96–105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.12.009> (in Eng.)
- [11] Marinou A., Xanthopoulou G, Vekinis G, Lekatou A, Vardavoulis M. *International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis*, **2015**, 24, 192–202. DOI:10.3103/S106138621504007X (in Eng.)
- [12] Marinou A, Xanthopoulou G, Vekinis G, Lekatou A, Vardavoulis M. XI International Symposium on SHS, *Attica, Greece*, **2011**. (in Eng.)
- [13] Marinou A, Xanthopoulou G, Vekinis G. *Coatings*, **2014**, 4, 231–252. DOI:10.3390/coatings4020231 (in Eng.)
- [14] Shcherbakov VA, Barinov VYu. *International Journal of self propagating high temperature synthesis*, **2011**, 20, 36–39. DOI:10.3103/S1061386211010122. (in Eng.)
- [15] Varma A, Mukasyan AS, Rogachev AS, Manukyan KhV. *Chemical Review*, **2016**, 116, 14493–14586. DOI:10.1021/acs.chemrev.6b00279 (in Eng.)
- [16] Sarkar B, Tiwari R, Singha RK. *Catalysis Today*, **2012**, 198, 209-214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.029> (in Eng.)

[17] Toniolo FS, Magalhaes RNSH, Perez CAC, Schmal M. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, 117, 156–166. DOI:10.1016/j.apcatb.2012.01.009 (in Eng.)

[18] Cimino S, Mancino G, Lisi L. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013**, 138-139, 342-352. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.039> (in Eng.)

[19] Vita A, Cristiano G, Italiano C, Pino L, Specchia S. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, 162, 551–563. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.028> (in Eng.)

[20] Walker DM, Pettit SL, Wolan JT, Kuhn, JN, *Applied Catalysis A: General*, **2012**, 445-446, 61-68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.015> (in Eng.)

[21] Li K, Wang H, Wei Y, Yan D. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, 97, 361–372. DOI:10.1016/j.apcatb.2010.04.018. (in Eng.)

УДК 542.943; 547.211

К. Амантайұлы¹, С.А. Тунгатарова², Г.Н. Кауменова¹, М. Жумабек²

¹ Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

² АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ В ПРИСУТСТВИИ Mg-Mn-Co-Al КАТАЛИЗАТОРОВ

Аннотация. В настоящей статье представлены результаты исследования процесса парциального окисления метана в синтез-газ на Mg-Mn-Co-Al катализаторах, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в растворе. Испытания проводились в интервале температур 300-600 °С при различном соотношении компонентов катализатора при варьировании условий реакции. В настоящее время парциальное окисление метана в синтез-газ является альтернативным процессом среди традиционных методов. Было установлено, что 12.5% Mg - 12.5% Co - 12.5% Mn - 12.5% Al / 50% CO (NH₂)₂ и 41% Mg - 3% Co - 3% Mn - 3% Al / 50% CO (NH₂)₂ катализаторы, приготовленные при 300 °С, являются наиболее оптимальными для селективного получения синтез-газа из метана при 900 °С и W = 2500 ч⁻¹. Показано, что выходы водорода составляют 65% и 67%, а выходы CO – 23.5% и 23% при конверсии метана 99.4% и 99.8%, соответственно. Полученные катализаторы могут широко использоваться в газопереработке и нефтехимии.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, метан, синтез-газ, катализатор, парциальное окисление.

ӨОЖ 542.943; 547.211

К.Амантайұлы¹, С.А. Тунгатарова², Г.Н. Кауменова¹, М. Жумабек²

¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

МЕТАНДЫ Mg-Mn-Co-Al КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ ҚАТЫСЫНДА СИНТЕЗ ГАЗҒА ДЕЙІН ПАРЦИАЛДЫ ТОТЫҚТЫРУ

Аннотация. Мақалада метанды ерітіндіде өздігінен таралатын жоғары температуралық әдіспен дайындалған Mg-Mn-Co-Al катализаторлары қатысында синтез-газға дейін тотықтыру үрдісінің зерттеу жұмыстары ұсынылған. Реакцияның жүру шарттарын өзгерте отырып, 300-600 °С температура аралығында катализаторлардың құрамындағы заттардың әр түрлі қатынасында зерттеу жүргізілді. Қазіргі уақытта метанды синтез газға парциалды тотықтыру дәстүрлі әдістердің ішінде баламалы үдеріс болып табылады. Метаннан синтез газды талғамды тотықтыру үшін 300 °С температурада дайындалған екі 12.5% Mg - 12.5% Co - 12.5% Mn - 12.5% Al / 50% CO(NH₂)₂ және 41% Mg - 3% Co - 3% Mn - 3% Al / 50% CO (NH₂)₂ катализаторларының оңтайлы екені анықталды. Зерттеу жұмыстарының нәтижесі бойынша сутектің шығымы 65% және 67%, ал CO шығымы 23,5% және 23%, метанның конверсиясы сәйкесінше 99.4% және 99.8% екені анықталды. Алынған катализаторларды газ өндеуде және мұнай химиясы өндірісінде кеңінен қолдануға болады.

Тірек сөздер: өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез, метан, синтез газ, катализатор, парциалды тотықтыру.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 19 – 25

UDC 541.64:546.56:678.746.523

D.N. Akbayeva*, **G.A. Seilkhanova***, **B.S. Bakirova***, **Zh.Zh. Kenzhalina***,
M.V. Tomkovich**, **V.V. Sokolov****, **A.K. Borangazyeva*****

*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty;

**Ioffe Institute RAS, St. Petersburg, Russia;

***D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty

E-mail: dnakbayeva@inbox.ru

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE COMPLEX ON THE BASIS OF COPPER(II) CHLORIDE AND POLYVINYLPIRROLIDONE

Abstract. The structure of a polymermetallic complex on the basis of copper(II) chloride- polyvinylpyrrolidone has been established by potentiometric and conductometric methods. Using the obtained experimental data on determination of a complex structure the curves titration has been constructed and the optimum molar ratios of the reacting components k ($k=[Cu^{2+}]/[PVP]$) were found which equal to 0,30-0,35. The obtained data confirm the formation of a polymeric complex of copper in which the coordination number of metal equal three. The coordination saturation of metal ion in this complex is realized through of solvent molecules or anions of copper salts. By X-ray phase electronic microscopy the elemental structure of complex was investigated and relative contents of various elements in it was obtained. Structure and morphology of obtained copper(II) chloride-polyvinylpyrrolidone complex were studied by IR-spectroscopy and scanning electronic microscopy (SEM). It was found that oxygen atoms of polymeric ligands take part in formation of a coordination bond with a metal ion. Results of electronic microscopy indicate on polymeric films (complex) formation with porous non-uniform amorphous structure. On the basis of experimental and literary data the scheme of formation of a complex $[Cu(PVP)_3Cl_2]$ was suggested.

Key words: polyvinylpyrrolidone, copper, complex formation, composition, morphology, scheme of formation.

УДК 541.64:546.56:678.746.523

Д.Н. Акбаева*, **Г.А. Сейлханова***, **Б.С. Бәкірова***, **Ж.Ж. Кенжалина***,
М.В. Томкович**, **В.В. Соколов****, **А.К. Борангазиева*****

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы;

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия;

***Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы

E-mail: dnakbayeva@inbox.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА МЕДИ(II) И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Аннотация. Состав полимерметаллического комплекса на основе хлорида меди (II)-поливинилпирролидона был установлен потенциометрическим и кондуктометрическим методами. По полученным экспериментальным данным по определению состава комплекса были построены кривые титрования и найдены оптимальные мольные соотношения реагирующих компонентов k ($k=[Cu^{2+}]/[ПВП]$) равные 0,30-0,35. Полученные данные свидетельствуют об образовании полимерного комплекса меди, в которых реализуется

координационное число металла равное трем. Координационная насыщенность металла-комплексобразователя в этом комплексе осуществляется за счет молекул растворителя или анионов солей меди. Методом РФЭС исследован элементный состав комплекса и получено относительное содержание в нём различных элементов. Методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследованы строение и морфология синтезированного комплекса хлорид меди(II)-поливинилпирролидон. Установлено, что атомы кислорода полимерных лигандов принимают участие в образовании координационной связи с ионом металла-комплексобразователя. Результаты электронной микроскопии указывают на образование полимерных плёнок (комплекса) с пористой неоднородной аморфной структурой. На основании результатов проведённых исследований с учётом литературных сведений предложена схема образования комплекса $[\text{Cu}(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2]$.

Ключевые слова: поливинилпирролидон, медь, комплексобразование, состав, морфология, схема образования.

В последнее время отмечено использование комплексов металл-поливинилпирролидон (ПВП) в катализе окислительного карбонилирования метанола монооксидом углерода в присутствии комплекса CuCl_2 -ПВП [1], в синтезе медных нанотрубок [2,3], поликонденсации глутаровой кислоты и гликолей с образованием полиэфирных олигомеров [4], и селективном гидрировании мета- и пара-хлорбензолов в присутствии коллоидной платины, стабилизированной ПВП [5]. Гомогенные медные катализаторы на основе CuCl_2 обладают высокой активностью и селективностью благодаря взаимодействию металл-лиганд [6-9]. В свою очередь поли(*N*-винил-2-пирролидон) применяется в качестве лиганда в высокоэффективных каталитических системах в реакции окислительного карбонилирования амина или фенола до соответствующих эфиров [10-12].

В настоящей работе представлены результаты по установлению закономерностей и природы взаимодействия в водных растворах хлорида меди(II) с ПВП рядом физико-химических методов (элементный анализ, РФЭС, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, кондуктометрия, потенциометрия). Установлено строение комплекса CuCl_2 -ПВП. Поскольку ПВП является широко распространённым полимером, что позволяет рассчитывать на реальную практическую значимость данных поликомплексов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования в работе были следующие соединения: хлорид меди(II) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, поливинилпирролидон (молекулярная масса 40000, компании AppliChem, Германия).

Процессы комплексобразования ионов меди(II) с ПВП исследованы потенциметрическим и кондуктометрическим методами [13]. Потенциметрические исследования проводили в термостатированных условиях на иономере рХ-150МИ с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Точность измерения рН 0,02 единицы рН. Кондуктометрические исследования проводили на приборе ConductivityMeter 13701/93 (фирма «PHUWE») в термостатированных условиях. Полимерные комплексы были получены методом смешения водных растворов хлорида меди(II) с полимерными объектами при определенном их соотношении [14]. ИК-спектры ПВП и комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ -ПВП снимали на приборе FT IR-4100 типа А JASCO в диапазоне $4000\text{-}450\text{ см}^{-1}$ в Техническом университете г. Кайзерслаутерн (ТУК, Германия). Микроструктура и элементный состав образцов были исследованы с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200, оснащённом микрозондовой приставкой EDAX в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург).

Комплекс CuCl_2 -ПВП готовили путем смешения водных растворов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с ПВП при оптимальном мольном соотношении 1:3. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 10-20 минут. Полученный комплекс сушили и хранили на воздухе при комнатной температуре. Выход: 96,8 %.

Результаты и их обсуждение

Результаты элементного анализа и некоторые спектральные характеристики полученного комплекса приведены в таблице 1.

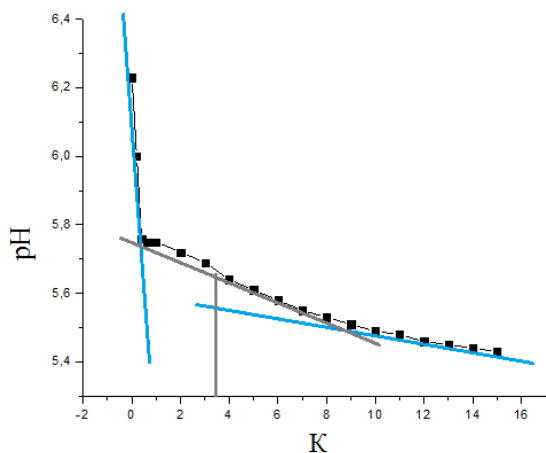
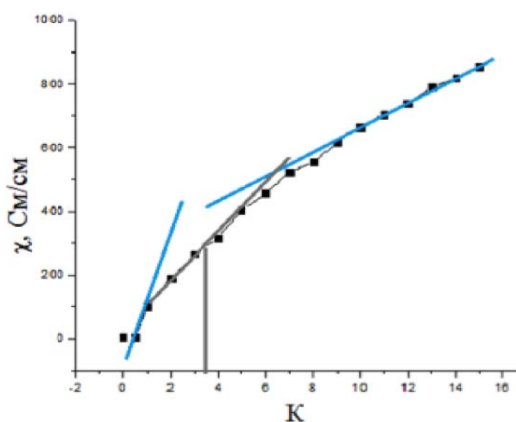
Таблица 1 - Элементный состав комплекса поливинилпирролидон-хлорид Cu(II) и относительное содержание в нём различных элементов по данным РФЭС

Комплекс	Элементный состав, мас. % (найденно/вычислено)			Относительное содержание, ат. %				
	C	H	N	C	N	O	Cl	Cu
CuCl ₂ -ПВП	24,19/46,2	4,62/5,77	4,61/8,98	57,72	6,63	12,87	14,13	8,13

Исследования реакции взаимодействия поливинилпирролидона с ионами Cu²⁺ проведены потенциометрическим и кондуктометрическими методами, которые позволили установить состав образующегося комплекса [15]. Высокая склонность к комплексообразованию, отсутствие токсичности, хорошая растворимость в различных растворителях, включая высокую растворимость в водных средах, обеспечивает ПВП широкое применение в текстильной, пищевой, фармацевтической промышленности, в медицине и многих других областях [16].

Состав комплекса ПВП-CuCl₂ был установлен методами потенциометрического и кондуктометрического титрования. На рисунках 1 и 2 представлены кривые потенциометрического и кондуктометрического титрования ПВП хлоридом меди(II) CuCl₂·2H₂O. Смешение водных растворов полимеров с растворами солей, как видно из рисунков 1 и 2, сопровождается понижением pH среды, что объясняется выделением протонов гидроксильных групп протонированного ПВП в ходе комплексообразования. Из кривых титрования найдены оптимальные молярные соотношения реагирующих компонентов k ($k=[Cu^{2+}]/[ПВП]$).

Экспериментальные данные свидетельствуют об образовании полимерметаллических комплексов с оптимальным молярным соотношением компонентов $k=[Cu^{2+}]/[ПВП]=0,30-0,35$. Это означает, что на три составных моновзвеса поливинилпирролидона приходится один ион металла-комплексообразователя.

Рисунок 1 - Кривая потенциометрического титрования ПВП хлоридом меди, $k = [Cu^{2+}]/[ПВП]$ (где $K = k \cdot 10^1$)Рисунок 2 - Кривая кондуктометрического титрования ПВП раствором хлорида меди, $k = [Cu^{2+}]/[ПВП]$ (где $K = k \cdot 10^1$)

Полученные данные свидетельствуют об образовании полимерных комплексов меди, в которых реализуется координационное число металла равное трем. Координационная насыщенность металла-комплексообразователя, вероятно, осуществляется за счет молекул растворителя или анионов солей меди. С целью подтверждения состава образующихся комплексов ПВП-Cu²⁺ исследована зависимость удельной электропроводности от соотношения исходных компонентов систем (рисунок 2). Рост электропроводности обусловлен выделившимися ионами H⁺ в ходе реакции между ПВП с ионами меди. Как видно из рисунка 2, электропроводность растворов с увеличением молярного содержания ионов металлов проходит через точку перегиба при соотношениях ПВП-Cu²⁺=3:1.

Проведенные в работе кондуктометрические исследования указывают на то, что процесс комплексообразования сопровождается увеличением электропроводности систем. В процессе

комплексообразования полимерного лиганда ПВП происходит уменьшение его гидродинамических размеров (хелатный эффект), выделение протонов, что подтверждается результатами эксперимента. Согласно литературным и экспериментальным данным, можно предположить, что в исследуемой системе ПВП–Cu²⁺ образуются комплексы состава [ПВП]:[Cu²⁺]=3:1 (рисунок 2).

Природа модифицирующего эффекта ПВП на ионы Cu(II) и возможная молекулярная структура комплексов ПВП–CuCl₂ была изучена с помощью ИК-спектроскопии (рисунки 3 и 4). Как видно из ИК-спектров, пик, характерный для связи С=О в ПВП становится ассиметричным после добавления комплексов CuCl₂, что свидетельствует о сильном взаимодействии между ПВП и Cu(II) в комплексах ПВП–CuCl₂. ИК-спектры ПВП и комплекса ПВП–CuCl₂ содержат полосы при 3437 см⁻¹, характерные для ПВП. Карбонильная группа в ПВП характеризуется пиком при 1643 см⁻¹, уширенным из-за связи С=N в лактамном кольце. Эта полоса сдвигается до 1614 см⁻¹ в комплексе ПВП–CuCl₂. Различие в ИК-спектрах ПВП и комплексов ПВП–CuCl₂ наблюдаются благодаря сильному донорно-акцепторному взаимодействию между атомом О в полимерном лиганде ПВП и ионами Cu(II) [17-19].

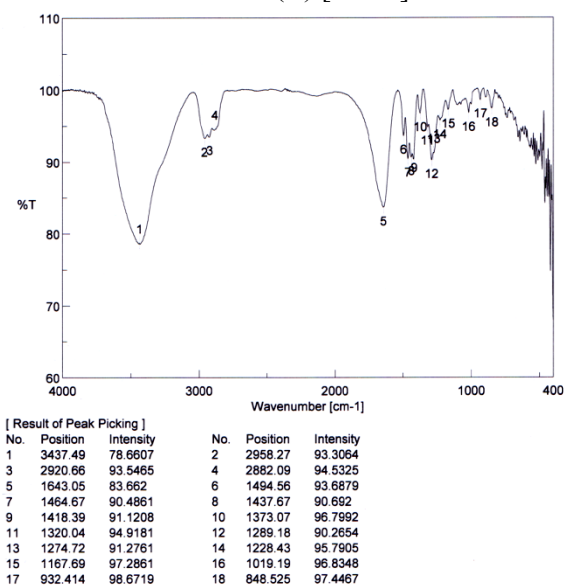


Рисунок 3 - ИК-спектр ПВП

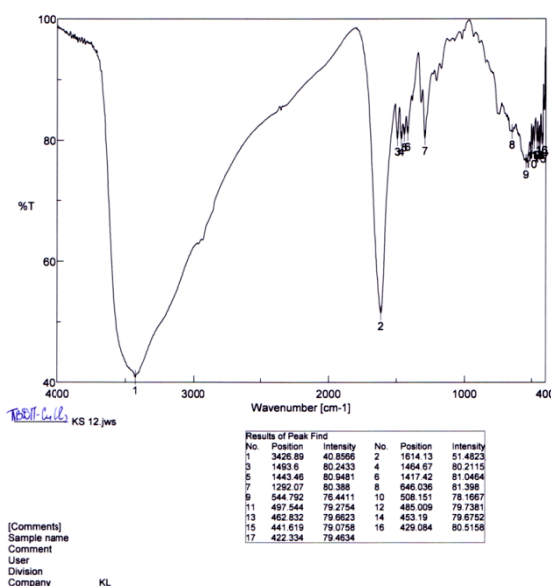


Рисунок 4 - ИК-спектр комплекса [Cu(ПВП)₃Cl₂]

Лиганд ПВП содержит иминовую связь С=N и проявляет полиосновное поведение в водных растворах из-за протонирования/депротонирования кислородного атома, как показано на рисунке 5. Частично отрицательный кислород способствует взаимодействию с ионами металлов в растворах, демонстрирующими сильную способность к координации с переходными металлами [20].

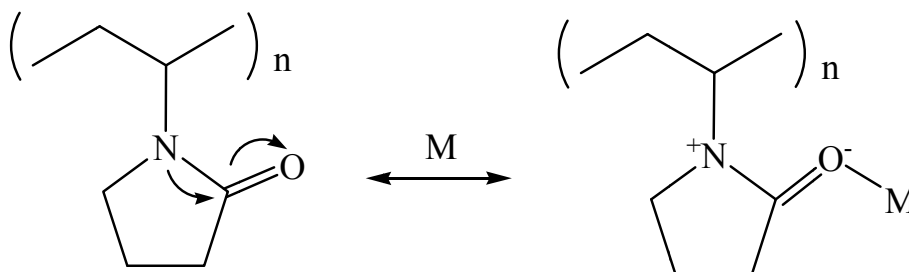


Рисунок 5 – Резонансная структура лактамной мономерной группы поливинилпирролидона, где М - это атом металла

Для исследования поверхности полимерметаллических комплексов меди был использован метод сканирующей электронной микроскопии (рисунки 6 и 7). Сравнение микроскопических

полученных снимков свидетельствует, о том, что происходит формирование полимерных плёнок с пористой неоднородной аморфной структурой.

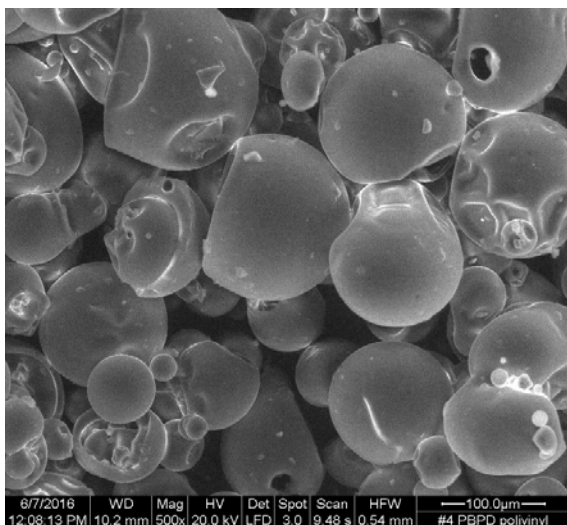


Рисунок 6 – Микрофотография ПВП

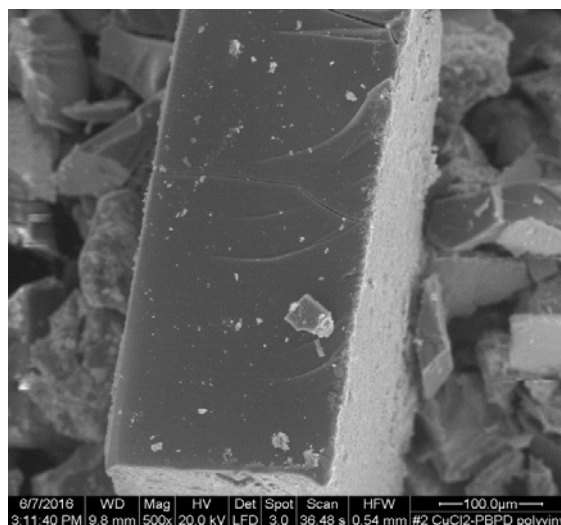


Рисунок 7 – Микрофотография комплекса ПВП-CuCl₂

На основании результатов, проведённых исследований с учётом литературных сведений можно представить следующую схему образования комплекса на основе хлорида меди(II) с ПВП (рисунок 8).

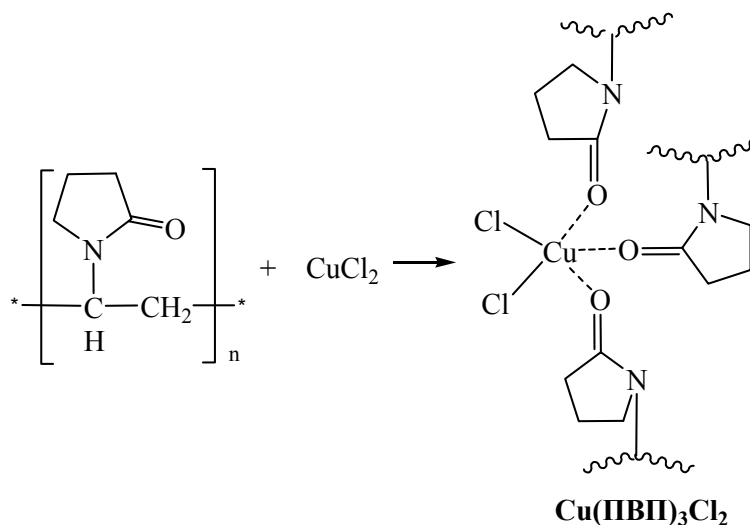


Рисунок 8 – Схема образования комплекса ПВП-хлорид меди(II)

Таким образом, синтезирован комплекс [Cu(PVP)₃Cl₂]. Анализ результатов потенциометрического и кондуктометрического методов позволил установить образование полимерного комплекса меди(II) и его состав. Методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии подтверждена координация полимерного лиганда ПВП в комплексе, изучена морфология и особенности его поверхности. Установлено, что атомы кислорода полимерных лигандов принимают участие в образовании координационной связи с ионом металла-комплексообразователя. Результаты электронной микроскопии указывают на аморфную структуру комплекса.

Источник финансирования: проект МОН РК 3662/ГФ4 «Разработка каталитических процессов окисления и гидрогенизации с целью получения органических соединений из жёлтого фосфора, спиртов и ненасыщенных углеводородов».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hu J.C., Cao Y., Yang P., Deng J.F., Fan K.N. A novel homogeneous catalyst made of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)-CuCl₂ complex for the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2002. – Vol. 185, №1–2. – P. 1-9.
- [2] Wang Y., Chen P., Liu M. Synthesis of well-defined copper nanocubes by a one-pot solution process // *Nanotechnology.* – 2006. – Vol. 17, № 24. – P. 6000–6006.
- [3] Ziegler K.J., Doty R.C., Johnston K.P., Korgel B.A. Synthesis of organic monolayer-stabilized copper nanocrystals in supercritical water // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123, № 32. – P. 7797–7803.
- [4] Zhang Y., Yang G.H., Li X.X., Luo W., Mey-Hu H., Jiang Y.Y. Polycondensation catalyzed by polyvinyl pyrrolidone-supported metal complexes // *Polym. Adv. Technol.* – 1999, Vol. 10, № 1–2. – P. 108–111.
- [5] Tu W., Liu H., Tang Y. The metal complex effect on the selective hydrogenation of *m*- and *p*-chloronitrobenzene over PVP-stabilized platinum colloidal catalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2000. – Vol. 159, №1. – P. 115–120.
- [6] Varghese S., Lele A.K., Srinivas D., Mashelkar R.A. Role of Hydrophobicity on Structure of Polymer-Metal Complexes // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105, № 23. – P. 5368-5373.
- [7] Patent US 4761467. Pyridine ligands for preparation of organic carbonates /Bhattacharya A.K.; publ. 02.08.1988. – 6 p.
- [8] Patent US 4636576. Cyclic amide additives for organic carbonate process /Bhattacharya A.K., Nolan J.T.; publ. 13.01.1987. – 6 p.
- [9] Raab V., Merz M., Sundermeyer J. Ligand effects in the copper catalyzed aerobic oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC) // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2001. – Vol. 175, № 1–2. – P. 51-63.
- [10] Yu Z., Liao S., Xu Y., Yang B., Yu D. A remarkable synergic effect of polymer-anchored bimetallic palladium–ruthenium catalysts in the selective hydrogenation of *p*-chloronitrobenzene // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1995. – № 11. – P. 1155–1156.
- [11] Wan B., Liao S., Yu D. Polymer-supported palladium-manganese bimetallic catalyst for the oxidative carbonylation of amines to carbamate esters // *Appl. Catal. A.* – 1999. – Vol. 183, № 1. – P. 81–84.
- [12] Ishii H., Ueda M., Takeuchi K., Asai M. Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate catalyzed by bis(benzonitrile)dichloropalladium in the presence of polyvinylpyrrolidone // *Catal. Commun.* – 2001. – Vol. 2, № 1. – P.17–22.
- [13] Физико-химические методы анализа. Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1988. – 219 с.
- [14] Лебухов В., Павлюченкова Л. Физико-химические методы исследования. – Москва: Лань, 2013. – 480 с.
- [15] Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. - М.: Высшая школа, 1982. – 320 с.
- [16] Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Исляйкин М.К. Кислотно-основные взаимодействия и комплексообразование при извлечении катионов меди(II) из водных растворов целлюлозным сорбентом в присутствии поливинилпирролидона // *Ж. физ. хим.* – 2012. – Т. 86, № 12. – С. 1974-1984.
- [17] Kuo S.W., Huang C.F., Wu C.H., Chang F.C. Thermal and spectroscopic properties of zinc perchlorate/poly(vinylpyrrolidone) blends and a comparison with related hydrogen bonding systems // *Polymer.* – 2004. – Vol. 45, № 19. – P. 6613–6621.
- [18] Wu H.D., Wu I.D., Chang F.C. The interaction behavior of polymer electrolytes composed of poly(vinyl pyrrolidone) and lithium perchlorate (LiClO₄) // *Polymer.* – 2001. – Vol. 42, № 2. – P. 555–562.
- [19] Liu M., Yan X., Liu H., Yu W. An investigation of the interaction between polyvinylpyrrolidone and metal cations // *React. Funct. Polym.* – 2000. – Vol. 44, № 1. – P. 55–64.
- [20] De Amorim A.M., Franzoi A.C., Oliveira P.N., Nunes Pires A.T., Spinelli A., Bertolino J.R. Poly(vinylpyrrolidone)-Based Films Grown on Copper Surfaces // *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* – 2009. – Vol. 47, № 22. – P. 2206–2214.

REFERENCES

- [1] Hu J.C., Cao Y., Yang P., Deng J.F., Fan K.N. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2002**, 185(1–2), 1-9. (in Engl.)
- [2] Wang Y., Chen P., Liu M. *Nanotechnology*, **2006**, 17(24), 6000–6006. (in Engl.)
- [3] Ziegler K.J., Doty R.C., Johnston K.P., Korgel B.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123(32), 7797–7803. (in Engl.)
- [4] Zhang Y., Yang G.H., Li X.X., Luo W., Mey-Hu H., Jiang Y.Y. *Polym Adv Technol.*, **1999**, 10(1–2), 108–111. (in Engl.)
- [5] Tu W., Liu H., Tang Y. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2000**, 159(1), 115–120. (in Engl.)
- [6] Varghese S., Lele A.K., Srinivas D., Mashelkar R.A. *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105(23), 5368-5373. (in Engl.)
- [7] Patent US 4761467. Pyridine ligands for preparation of organic carbonates /Bhattacharya A.K.; publ. 02.08.1988. – 6 p. (in Engl.)
- [8] Patent US 4636576. Cyclic amide additives for organic carbonate process /Bhattacharya A.K., Nolan J.T.; publ. 13.01.1987. – 6 p. (in Engl.)
- [9] Raab V., Merz M., Sundermeyer J. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2001**, 175(1–2), 51-63. (in Engl.)
- [10] Yu Z., Liao S., Xu Y., Yang B., Yu D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 11, 1155–1156. (in Engl.)
- [11] Wan B., Liao S., Yu D. *Appl. Catal. A.*, **1999**, 183(1), 81–84. (in Engl.)
- [12] Ishii H., Ueda M., Takeuchi K., Asai M. *Catal. Commun.*, **2001**, 2(1), 17–22. (in Engl.)
- [13] Physico-chemical methods of the analysis. Manual for higher education institutions. L.: *Chimiya*, **1988**, 219 p. (in Russ.)
- [14] Lebukhov V., Pavlyuchenkova L. Physico-chemical research techniques. Moscow: *Lan'*, **2013**, 480 p. (in Russ.)
- [15] Vasil'ev V.P. Thermodynamic properties of electrolytes solutions. Moscow: *Vysshaya shkola*, **1982**, 320 p. (in Russ.)
- [16] Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaykin M.K. *Zh. Phys. Chem.*, **2012**, 86(12), 1974-1984. (in Russ.)

- [17] Kuo S.W., Huang C.F., Wu C.H., Chang F.C. *Polymer*, **2004**, 45(19), 6613–6621. (in Engl.)
[18] Wu H.D., Wu I.D., Chang F.C. *Polymer*, **2001**, 42(2), 555–562. (in Engl.)
[19] Liu M., Yan X., Liu H., Yu W. *React. Funct. Polym.*, **2000**, 1, 55–64. (in Engl.)
[20] De Amorim A.M., Franzoi A.C., Oliveira P.N., Nunes Pires A.T., Spinelli A., Bertolino J.R. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **2009**, 47(22), 2206–2214.

УДК 541.64:546.56:678.746.523

Д.Н. Акбаева*, **Г.А. Сейлханова***, **Б.С. Бәкірова***, **Ж.Ж. Кенжалина***,
М.В. Томкович**, **В.В. Соколов****, **А.К. Борангазиева*****

* әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы;

** А.Ф. Иоффе атындағы физика – техникалық институт РФА, Санкт-Петербург, Ресей;

*** Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы

МЫС(II) ХЛОРИДІ ЖӘНЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН НЕГІЗІНДЕГІ КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТЫҢ ФИЗИКА–ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

Аннотация. Мыс(II) хлориді–поливинилпирролидон негізіндегі полимерметалды кешенді қосылыстың құрамы потенциометрлік және кондуктометрлік әдістермен анықталған. Кешенді қосылыстың құрамын анықтау бағытында жүргізілген тәжірибе нәтижелері бойынша титрлеу қисықтары тұрғызылған және әрекеттесуші құраушылардың 0,30–0,35 тең оптималды мольдік қатынасы k ($k=[Cu^{2+}]/[ПВП]$) табылған. Алынған нәтижелер мыс полимерлі кешенді қосылыс түзелетіндігін дәлелдейді және ондағы металл ионының координациялық саны үшке тең. Кешенді қосылыстағы металл кешентүзгіштің координациялық қанықтығы еріткіш молекулалары немесе мыс тұзы анионымен жүзеге асырылады. РФЭС әдісімен кешеннің элементтік құрамы және ондағы әртүрлі элементтердің салыстырмалы мөлшері зерттелген. Синтезделген мыс(II) хлориді–поливинилпирролидон кешенді қосылысының құрылысы және морфологиясы ИК–спектроскопия және сканирлеуші электронды микроскоп (СЭМ) әдістерімен зерттелген. Металл–кешентүзгіш ионымен полимерлі–лиганданың оттегі атомы өзара координациялық байланыс түзуде басты рөл атқаратындығы анықталған. Электронды микроскопия әдісінің нәтижелері біртекті емес аморфты құрылымды полимерлі қабықша (кешентүзілу) түзілетіндігі көрсетілген. Жүргізілген зерттеу нәтижелері мен әдеби мәліметтерге сүйене отырып $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ кешенді қосылысының түзілу сызбанұсқасы берілген.

Кілт сөздер: поливинилпирролидон, мыс, кешентүзілу, құрам, морфология, кешентүзілу сызбанұсқасы.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 26 – 38

UDC: 620.3, 539.8, 628.1

**D. Yermukhamed¹, G.K. Mussabek^{1,2}, K.K. Dikhanbayev^{1,2},
Sh.B. Bayganatova¹ and V.A. Sivakov³**

¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²National nanotechnological laboratory of open type, Almaty, Kazakhstan;

³Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany,

Gauhar.Musabek@kaznu.kz

**RECENT ADVANCES IN INVESTIGATION
AND APPLICATION OF PHOTOCATALYTIC PROCESSES BASED
ON SEMICONDUCTOR MATERIALS**

Annotation. Recently, semiconductor photocatalysis due to its versatile use in various fields has attracted increasing attention of researchers. Here below, we present a review on recent advances in research and application of photocatalytic processes based on semiconductor materials. Article contains an information on details of photocatalytic reaction mechanisms with presence of semiconductors and features of new materials and their photocatalytic properties. The titanium dioxide is considered as widespread classical photocatalyst material with well studied properties. On the one hand, the general requirements for photocatalysts were found by the detailed investigations of photocatalytic properties of titanium dioxide. On the other hand, the rapid development of nanotechnologies resulted to the range of important scientific discoveries in this field. Studies continued with production of new photocatalytically active nano- and hybrid materials. Among these modern nanostructured new materials, we considered properties of hybrid graphene structures, black titanium dioxide, graphite carbon nitride, silicon nanowires as promising and effective ones for semiconductor photocatalysis.

Keywords: photocatalysis, semiconductors, nanostructures, hybrid materials, silicon nanowires.

УДК: 620.3, 539.8, 628.1

**Д. Ермұхамед¹, Г.К. Мұсабек^{1,2}, К.К. Диханбаев^{1,2},
Ш.Б. Байғанатова¹ және В.А. Сиваков³**

¹әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Ашық типтегі Ұлттық нанотехнологиялық лабораториясы, Алматы, Қазақстан;

³Лейбниц Фотондық технологиялар институты, Йена, Германия, Gauhar.Musabek@kaznu.kz

**ЖАРТЫЛАЙӨТКІЗГІШТІК МАТЕРИАЛДАР НЕГІЗІНДЕГІ
ФОТОКАТАЛИЗ ПРОЦЕССТЕРІН ЗЕРТТЕУ МЕН ҚОЛДАНУҒА
ҚАТЫСТЫ ЗАМАНАУИ ЖЕТІСТІКТЕР**

Аннотация. Соңғы жылдары жартылайөткізгіштік фотокализ жан-жақты салаларда қолдану мүмкіншіліктерінің арқасында зерттеушілердің қызығушылықтарын тудырып, назарын тартуда. Ұсынылған мақала жартылайөткізгіштік материалдар негізіндегі фотокализ процесстерін зерттеу мен қолдануға қатысты заманауи жетістіктерге шолу жасауға арналған. Жұмыста жартылайөткізгіштік фотокализ процесстерінің механизмдері түсіндіріліп, қолданылатын негізгі және жаңа материалдар туралы ақпарат келтірілген. Жартылайөткізгіштік фотокализдің негізгі материалы болып табылатын титан диоксиді кеңінен таралған классикалық фотокализатор ретінде қарастырылған. Бір жақтан титан диоксидінің фотокализдік қасиет-

терін зерттеу арқылы ғалымдардың жалпы фотокатализаторларға қойылатын талаптарды анықтауы, екіншіден, нанотехнологиялардың қарқынды дамуы көптеген маңызды ғылыми ашулар жасап, жаңа фотокаталитикалық белсенді материалдарды алу технологиясын ұсынуға жол ашты. Осындай заманауи нанокұрылымды жаңа материалдардың ішінен жартылайөткізгіштік фотокатализ үшін болашағы зор деп титан диоксиді негізіндегі гибридітті графендік құрылымдарды, қара титан диоксиді, графиттік көміртек нитрид және кремний наноталшықтары сияқты жаңа материалдарды атауға болады. Бірақ аталған материалдардың басым бөлігін алынуы арнайы күрделі әрі техникалық күтімі қымбат қондырғыларды пайдалануды талап етеді. Фотокатализатор қолжетімді қымбат емес технологияларды қолдану арқылы алынуы тиіс болғандықтан, кремний наноталшықтары ең тиімді әрі эффективті материалдардың ретінде алдыға шығады.

Тірек сөздер: фотокатализ, жартылайөткізгіштер, нанокұрылымдар, гибридітті материалдар, кремний наноталшықтары.

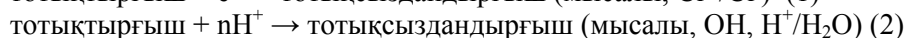
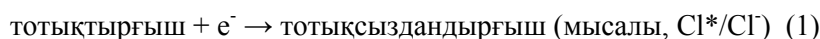
Кіріспе. Адамның денсаулығына қауіпсіз суды тазалау, таза экологияны сақтау мен қолдануға байланысты мәселелердің қазіргі заманда өзектілігі күннен-күнге артуда [1-3]. Бұл мәселелерді шешу мақсатында бүкіл әлем ғалымдары тынбай үнемі ғылыми ізденіс үстінде. Қолжетімді, әрі әмбебап технологияны ойлап табу тұрғылықты жердің экологиялық және географиялық ерекшеліктеріне байланысты ауызсудың жетіспеуінен зардап шегіп отырған миллиондаған адамдардың толыққанды және салауатты өмір сүруіне мүмкіндік береді. Аталған сала бойынша ғылыми зерттеулерге Жапония, АҚШ, Еуроодақ мүшелері мен БАӘ елдері сияқты экономикасы жоғары дамыған елдер көп қаражат жұмсайды. Судың өзін тазалау мен көптеген суда еритін органикалық ластағыштарды ыдырату арқылы тазалау мәселелесін шешудің бір тәсілі – ол фотокатализдік ыдырату.

Фотокатализ термині "катализ" (бұзылу) және "фотос" (жарық) деген грек сөздерінен пайда болған. Катализдік химиялық процесстерді адамдар шарап пен сірке қышқылын дайындау үшін ертеден-ақ қолданған. Фотокатализ дегеніміз жарыққа асқан сезімталдылығы бар заттардың қатысуымен химиялық реакцияларды жылдамдату немесе жүргізу процесі. Сондықтан да фотокатализаторлар деп жарық кванттарын жұтып, негізгі реагенттердің өзара әсерлесу реакцияларының энергиялық балансына үлес қоса отырып, реакцияға қатыспайтын заттарды айтамыз. Қазіргі кезде фотокатализаторлар ретінде жартылайөткізгіштер кеңінен қолданыс тапқан. Әсіресе, су мен ауаны органикалық және бейорганикалық ластағыш заттардан тазалауда жартылайөткізгіштік гетерогендік фотокатализдің атқаратын рөлі ерекше [1]. Жартылайөткізгіштік фотокатализдің қаншалықты маңызды және тиімді процесс екендігін түсіну үшін алдымен оның негізгі механизмімен танысып алу қажет.

Жартылайөткізгіштік материалдардың негізіндегі фотокатализ процессінің механизмдері және оларды сипаттау.

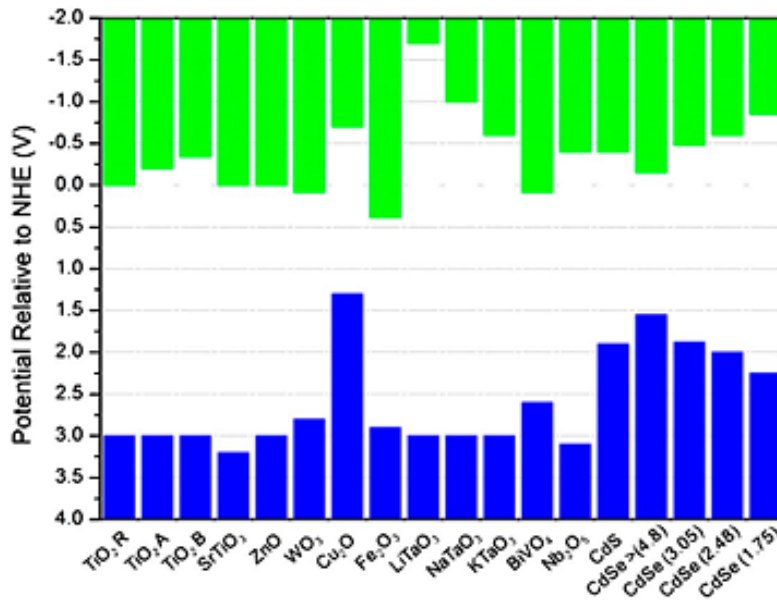
Жартылайөткізгіштік фотокатализатор бетінде болуы мүмкін тотығу-тотықсыздану жартылай реакцияларының жүзеге асырылуы оның тыйым салынған аумағының шетінің орналасуымен шектеледі [2]. Әр түрлі жартылайөткізгіш материалдар үшін валенттік және өткізгіштік аумақтары шеттерінің орналасуы айтарлықтай өзгеше екендігі белгілі және реакция жүрудің термодинамикалық ықтималдығы осы аумақтар шеттерінің арасындағы потенциалдармен анықталады. Сондай-ақ, фотокатализдік реакция мен реакция процесі барысында пайда болатын аралық өнімдер мен төсеніштің тотықсыздану потенциалын (E) есепке алуымыз қажет. 1-суретте әр түрлі жартылайөткізгіш материалдар үшін валенттік және өткізгіштік аумақ потенциалдарының көрсеткіштері диаграмма түрінде берілген.

Әр түрлі органикалық және бейорганикалық қосылыстар үшін тотықсыздану потенциалы рН және қолданылатын электролиттің құрамы сияқты реакция шарттарына тәуелді болады. М/М*⁻ реагенттер жұбының тотықсыздану потенциалы (1) және (2) теңдеулерімен сипатталатын реакцияларға сәйкес келеді:

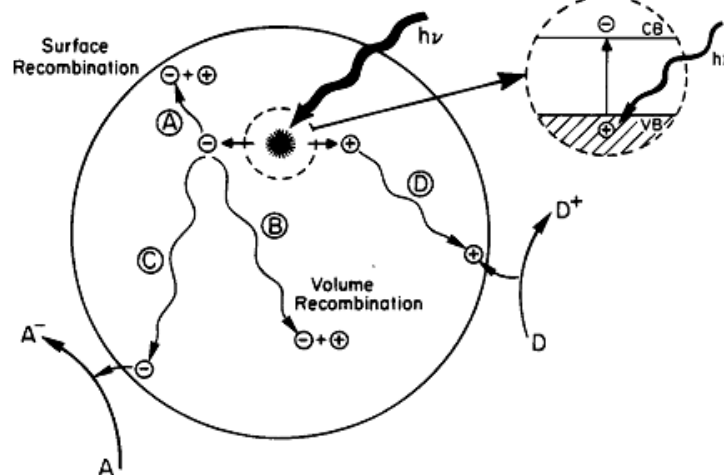


Бұл реакциялардың потенциалдары стандартты сутектік электродқа (ССЭ) қатысты берілетін бір электрондық тотықсыздану реакциясы болып табылады [3].

Органикалық және бейорганикалық ластағыш қосылыстарды жартылайөткізгіш материалдардың көмегімен фотокатализдік ыдырату процесі қатты денелердің аумақтық теориясы тұрғысынан жақсы түсіндіріледі. Процестің бастапқы кезеңінде жарықтың әсерінен жартылайөткізгіш материалда электрон-кемтіктік жұптар пайда болады. Энергиясы жартылайөткізгіштің тыйым салынған аумағына тең не одан жоғары болатын жарықтың жұтылуының салдарынан электрондардың валенттік аумақтан өткізгіштік аумаққа өтуі жүзеге асады. Көп ұзамай жартылайөткізгіш материалдың бетінде немесе көлемінде бөлініп шыққан электрондар мен кемтіктердің рекомбинациясы орын ала бастайды. Аталған процестердің өту барысының сұлбасы 2-суретте көрсетілген.



Сурет 1 – Жартылайөткізгіштік материалдардың тыйым салынған аумақтарының энергияларының диаграммасы, яғни, рН 0 болғандағы, қалыпты сутектік электродқа қатысты олардың валенттік аумақтары (көк бағаналар) және өткізгіштік аумақтары (жасыл бағаналар) шеттерінің орналасуы [3]



Сурет 2 – Фотосезгіштігі жоғары жартылайөткізгіштің бетіндегі фотокатализдік реакциясы механизмнің сұлбасы [4]

Фотокатализдік реакцияның белсенділігі кванттық эффективтілік арқылы анықталады. Бұл жайт электрондар мен кемтіктер үшін барлық ықтимал өтулерді есепке алуды қажет етеді.

Идеалды жүйе үшін кванттық эффективтілік келесі қатынаспен анықталады:

$$\phi \propto \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad (3)$$

Осыдан кванттық эффективтіліктің заряд тасымалдау процестерінің жылдамдығына (k_{CT}) тура пропорционал және заряд тасымалдау жылдамдығы (k_{CT}) мен электрон-кемтіктік рекомбинацияның жылдамдығының (k_R) (материалдың бетіндегі және көлеміндегі) қосындысына кері пропорционал екендігі анықталады. Мұндай жүйеде реагенттердің диффузиясы жылдам, әрі электрон мен кемтіктердің өзара рекомбинациясын тудыратын қосымша реакциясыз өтуді деп қабылданады. Рекомбинация болмаған жағдайда кванттық эффективтіліктің мәні фотокатализдік процестер үшін 1-ге тең. Мұндай жағдайда, яғни, асқан беттік заряд болмағанда, зарядтарды тасымалдау жылдамдығы заряд тасымалдаушылардың жартылайөткізгіш бетіне қарай жүретін диффузиясына тәуелді болады. Ал шынайы жүйеде рекомбинация жүреді және жартылайөткізгіш бетіндегі электрондар мен кемтіктердің концентрациясы бірдей болмайды. Мысалы, беттік аумақта заряд қармауыштардың электрондар мен кемтіктерді қармауының салдары заряд тасымалдау процесінің эффективтілігінің артуына себепші болады [5].

Электрондар мен кемтіктердің рекомбинациясы жартылайөткізгіштік фотокатализатордың эффективтілігіне кері әсер ететіні белгілі. Аталған мәселені шешуде жартылайөткізгіштерге металдарды қосу, легирлеу немесе басқа жартылайөткізгіштік материалдармен біріктіру сияқты жартылайөткізгіштің бетін модификациялау әдістері қолданылады. Осы арқылы электрон мен кемтіктің рекомбинация жылдамдығы азайтылып, фотокатализдік процесстің кванттық эффективтілігі арттыруы мүмкін.

Титан диоксиді - классикалық фотокатализатор.

Фотокатализ үшін көптеген жартылайөткізгіш материалдар кеңінен қолданылады және олардың ішінде TiO_2 , ZnO , MgO , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS сияқтылардың жоғары эффективтілігі байқалған [6]. Жалпы алғанда идеалды фотокатализатор келесідей қасиеттерге ие болуы керек: 1) фотобелсенді; 2) биологиялық және химиялық тұрғыдан инертті; 3) фотокоррозияға төзімді; 4) көрінетін жарық немесе жақын УК жарық аумағында жұмыс істеуге жарамды; 5) арзан; 6) улы емес [7]. Аталған жартылайөткізгіштік фотокатализаторлардың ішінде титан диоксиді – дәстүрлі, қазіргі кезде кеңінен қолданылатын фотокатализатор болып табылады. Бұл материалдың арзан, химиялық тұрақты, қоршаған ортаға зиян болмауы, өндіріс үшін тиімді болуымен тығыз байланысты. Сонымен қатар титан диоксиді жарықты көрінетін жарық диапазонында жұтпайды [8]. Осы жағдайлардың бәрі TiO_2 -ны фотокатализ үшін таптармас, әмбебап материал етеді.

TiO_2 -ның фотокатализдік белсенділігі беттік және құрылымдық қасиеттерге тікелей тәуелді. Жалпы алғанда, фотокатализде титан диоксидінің рутил және анатаз кристалдық құрылымдары кеңінен қолданылады. Екі кристалдық құрылымның арасында анатаздың рутилге қарағанда фотокатализдік белсенділігі әлдеқайда жоғары болатындығы анықталған [9].

Фотокатализдік реакцияның жүруі барысында титан диоксиді фотокатализаторы бетінде әр түрлі химиялық реакциялар өтеді. Су, сутек, оттегі, көмірқышқыл газы, азот пен күкірт оксиді, аммоний мен күкіртті қышқылдың және т.с.с. заттардың адсорбциялануы байқалады. Аталған құбылыстарды көптеген елдердің ғалымдары егжей-тегжейлі зерттеген. Мысалы, Генрих және оның әріптестері ақаулары аз TiO_2 (110) бетінде 300 К температурасында судың адсорбциялануы нәтижесінде беттік гидрооксил топтарының пайда болатынын фотоэмиссия әдісі көмегімен анықтады [9]. Бұл зерттеу нәтижесі Мадей тобымен де расталды. Олар осы мақсатта синхротрондық эмиссия әдісін қолданды [10, 11].

Гопельдің тобы [12] температурамен белгіленген десорбция, электронды парамагниттік резонанс және беттік өткізгіштік ($\Delta\sigma$) пен шығу жұмысын ($\Delta\phi$) өлшеу әдістері көмегімен TiO_2 (110) бетіндегі сутектің адсорбциялануын зерттеді. Беттік ақаулар (оттегі вакансиялары) электрондардың доноры қызметін атқарады және сутекті адсорбциялайды. 300 К-дегі сутектің хемосорбциялануы ақауларда сутектің диссоциациялық адсорбциясынан кейін иондық титан гидридтік $Ti^{4+}-H$ байланыстарын қалыптастырады. Адсорбцияланған сутек атомдары TiO_2 (110)

көлемдік кристаллына 300 К температурасында диффузиялайды және электрөткізгіштіктің сызықтық ұлғаюына себеп болуы мүмкін. Беттік ақаулар болмаған жағдайда сутек молекуласын диссоциациялауға қажетті белсендендіру энергиясы өте жоғары болады және адсорбция байқалмайды.

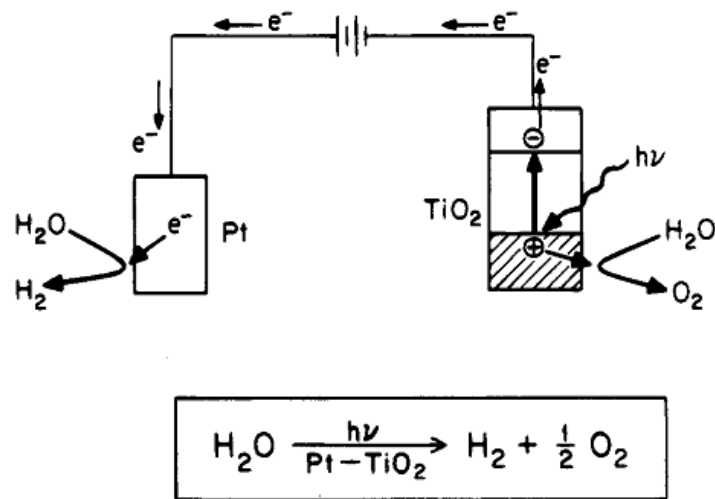
Кюртц және оның әріптестері [10] оттектің титан бетінде 400 К-де диссоциацияланатындығын анықтады. Ал Лу бастаған топ [13] 105 К температурасында молекулярлы оттектің титан диоксиді бетінде адсорбцияланатындығын және оттегі молекулаларының 400 К-нен жоғары температурада диссоциацияланатындығын көрсетті.

Титан диоксидінің химиялық қасиеттерін зерттеу тек таза молекулярлы газдарды адсорбциялау қабілетін ғана қарастырумен шектелмей, сондай-ақ көміртегі, азот және күкірт оксидтері, аммоний және гидросульфат топтарына қатысты сезгіштігін зерттеу жұмыстары арқылы да жүзеге асырылған. Мәселен, Гопельдің тобы [13] СО-ның тек ақауларда адсорбцияланатындығын дәлелдеді. Ал СО₂-ның аз мөлшері адсорбцияланған СО-ның көршілес оттегі атомымен реакциясының нәтижесінде бөлінетінін және осының әсерінен қосымша оттегі вакансиялардың пайда болатынын көрсетті. Лу және оның әріптестері [12] NO-ның титан диоксидінің бетіндегі адсорбциясын зерттеп, 120 К-де десорбцияланатын әлсіз байланысты молекулярлық адсорбциясы күйінің болатындығы туралы баяндады. Ал қайта қалпына келетін өнімнің N₂O 169-250 К-де десорбцияланатындығы байқалады. 169 К-дегі десорбция құбылысы тек ақаулары бар бетте ғана орын алады, осыған қатысты оның интенсивтілігі беттегі ақауларға тура пропорционал болады. Роман мен Сеговия [14] фотоэмиссия және температурамен белгіленген десорбция әдістерін пайдаланып, TiO₂ (110) бетіндегі аммонийдың 300 К-де адсорбцияланатындығын анықтады. Сонымен қатар молекулярлы аммонийдың ~338 К-де бірінші реттік кинетика бойынша десорбцияланатындығын да көрсетті. Аммоний топтарының кейбір бөліктері диссоциацияланып, нәтижесінде NH₂ мен OH-ты түзеді. Бұл өнімдердің одан ары қарай ыдырауының әсері 343 пен 364 К-де азот пен сутектің десорбциясына әкеледі. Бұған дейін Диеболд жүргізген зерттеулер де осындай нәтижені көрсеткен болатын.

Титан диоксидінің химиялық адсорбциялық және абсорбциялық қасиеттерін мұндай кең ауқымды зерттеулердің жалғасы ретінде фотокатализатордың су және органикалық қарапайым және күрделі қосылыстарды ыдырату реакцияларындағы ролін зерттеу болды. Мысалы, Сато мен Уайт сұйық титан диоксидінен сутекті алу судың фотокатализдік ыдырау реакциясы болмайтындығын, қайта қалпына келген титан диоксиді бетіндегі оттектік вакансиялардың фотосенсибилизацияланған тотығуы екенін көрсетті. Суды фотоыдырату реакциялары келесі жүйелерде жүзеге асырылуы мүмкін:

1) Титан диоксиді аноды мен метал катодынан (көбінесе платина) тұратын жабық фото-электрохимиялық ұяшықты қолдану (сұлбасы төмендегі 3-суретте келтірілген). Аталған жүйеде сутек платинадан, ал оттегі титан диоксидінен бөлінеді. Реакцияны қамтамасыз ету үшін күші әлдеқайда аз ішкі потенциал (> 0,25 В) [15] берілуі тиіс. Бұл электрохимиялық ұяшықтағы судың электролиздеу үшін қосылатын кернеуге қарағанда аз (> 1,23 В). Жоғарыда аталып өткен фотоэлектрохимиялық реакция 1970 жылдар мен 1980 жылдардың басында қарқынды зерттелінген [16,17]. Фотоэлектрохимиялық ұяшық жүйесі электрохимиялық реакцияларды жүргізу және фотогенерацияланған электрон-кемтіктік жұптарды эффективті бөлу үшін құрастырылған. Мұнда TiO₂-ны фотоқоздырудың нәтижесінде электрондардың валенттік аумақтан өткізгіштік аумаққа инжекциясы жүреді. Электрондар ішкі тізбек бойымен платиналық катодқа қарай ұмтылады, мұнда су молекулалары сутегі газдың күйіне дейін тотықсызданады, ал кемтіктер қалатын TiO₂ анодының бетінде су молекулалары оттегі газының күйіне дейін тотығады.

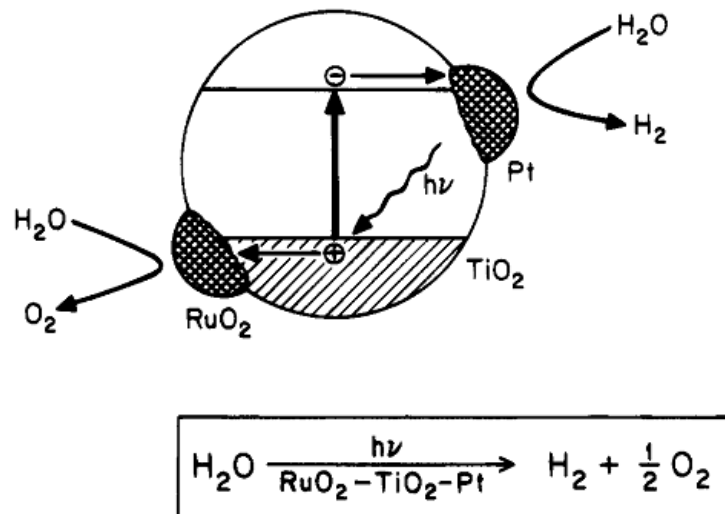
2) H₂ газын бөліп алуға арналған бетіне метал бөлшектері (Pt сияқты) отырғызылған TiO₂ ұнтақтары және O₂ газын бөліп алу үшін қолданылатын метал оксид бөлшектерінен (RuO₂ сияқты) тұратын жүйенің сұлбасы 4-суретте көрсетілген [18]. Бұл жүйе платина катод, ал RuO₂ анод қызметін атқаратын қысқа тұйықталған микро фотоэлектрохимиялық ұяшық болып табылады. Титан төсенішіндегі тыйым салынған аумақтың қозуы теріс зарядталған электрондарды платина бөлшектеріне, ал оң зарядталған кемтіктерді RuO₂ бөлшектеріне инжекциялайды. Платинадағы қармалған электрондар судан сутекті, ал RuO₂-дегі қармалған кемтіктер судан оттекті тотықтырады. Ал платина мен RuO₂-ның болуы сәйкесінше сутек пен оттектің бөлініп шығуына жұмсалатын асқын кернеуді азайтады.



Сурет 3– Фотоэлектрохимиялық ұяшықтағы судың фотоыдырауы [4]

Ластағыш заттарды фотокатализдік ыдырату процестерін зерттеу саласында да көптеген еңбектер жарық көрді. Мысалы, кеңінен таралған суды және ауаны ластағыш зат – трихлорэтилен өндірісте еріткіш ретінде қолданылады. Трихлорэтиленді TiO₂ көмегімен фотоыдырату реакцияларының негізгі өнімдері болып CO₂, CO, HCl және Cl₂ болып табылады. Филлипс және Роупс фотототықтыру реакциясының кинетикасын зерттеп, нәтижесінде TiO₂ көрсеткен фотокатализдік белсенділіктің жоғарылығын және су буының бөлінбеуін анықтады. Сонымен қатар, газ фазасында [19] және суда ерітілген суспензия түріндегі 4-хлорофенол сияқты, құрылымы бензин сақинасы тәрізді органикалық ластағыш заттың фотоыдырауы зерттелінген.

Келтірілген ақпараттың негізінде TiO₂ эффективтілігі жоғары, өте белсенді және қолжетімді фотокатализатор болып табылатындығы анық. Сондықтан да қазіргі таңда TiO₂-нің фотокатализдік қасиеттерін біршама салада қолданудың салдарынан заманауи материалтану ғылымында TiO₂ және оның негізіндегі композитті материалдарды қалыптастыру және қасиеттерін жан-жақты зерттеуге арналған арнайы ғылыми ағым пайда болған. Бұл TiO₂ материалының физикалық және химиялық қасиеттерін жан-жақты зерттеудің нәтижесінде алынған ғылыми мәліметтердің жалпы фотокатализаторларға қойылатын талаптар мен олардың классификациясына сәйкестігін анықтайды.



Сурет 4 – Композиттік катализатордағы судың фотоыдырауы [4]

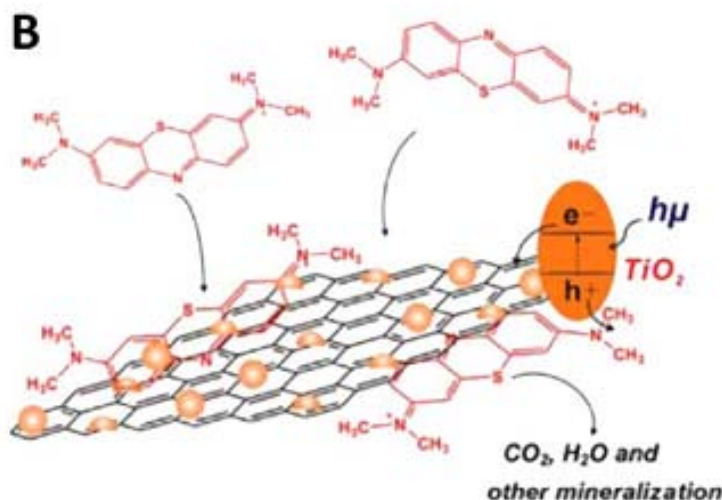
Фотокатализде қолданылатын жартылайөткізгіштік жаңа материалдар.

Наноматериалтану саласының қарқынды дамуына байланысты соңғы жылдары зерттеушілер нанокұрылымдық материалдардың негізіндегі фотокатализаторлардың бірқатар жаңа түрлерін ұсынып отыр. Олардың ішінде қара титан, $g-C_3N_4$, графен негізіндегі композиттер және нанокұрылымды кремний сияқты материалдар болашағы зор фотокатализаторлар деп белгіленіп, тәжірибе жүзінде қолданысқа ие болған.

Графен. Графен өзінің ерекше механикалық, термиялық, оптикалық өткізу (~97%) және термиялық өткізгіштік ($\sim 5000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) қасиеттеріне байланысты зерттеушілердің назарын тартуда [20, 21]. Графен қарапайым графиттен “төменнен-жоғары” және “жоғарыдан-төмен” әдістерін қолдану арқылы синтезделіп алынады. Қазіргі кезде салыстырмалы түрде “жоғарыдан-төмен” әдісі өзінің қарапайымдылығы мен қымбат емес болуына байланысты графенді алуда кеңінен қолданылады. Жақсы молекулалық құрылымға ие, жоғары сапалы графенді алуда графитті химиялық ыдырату, термиялық ыдырату және электростатикалық тұндыру “жоғарыдан-төмен” әдістері пайдаланылады. Графен оксидін химиялық қайтадан қалпына келтіру ең кеңінен қолданысқа ие әдістердің қатарына жатады. Оны басқаша Хаммерс әдісі деп те атайды [22]. Бұл әдісте қайта қалпына келтірілген графен оксиді қалдық иондар мен қышқылдар сияқты әр түрлі бейорганикалық қосылыстар мен агрегаттарды кетіру мақсатында центрифугалау, жуу және диализ жүргізу арқылы тазаланады.

Әр түрлі әдістермен алынған графен негізіндегі фотокатализаторлар ластаушыларды деградациялау, дезинфекция және сутекті генерациялау үшін қолданылады. Жанг және әріптестері [23] прекурсор ретінде графен оксиді қолдану арқылы бір сатылы гидротермальдық синтез әдісімен химиялық байланысқан TiO_2 –графен нанокөмпозитін (P25) алды. 5-суретте көрсетілгендей графенді ендіру P25-тің тыйым салынған аумағының кішіреюіне әкелсе, ал бұл өз кезегінде нәтижесінде фотокатализдік белсенділіктің УК және көрінетін жарық жағдайында көк метиленнің суда фотодеградациялануына қатысты айтарлықтай артуына әкеледі [24].

TiO_2 – графен (P25) нанокөмпозиті құрамында тура сондай көміртегі бар P-25-көміртекті нанотүтікшелері нанокөмпозитіне қарағанда жоғары фотодеградациялау жылдамдығына ие. Бұл көмпозиттің құрамындағы графеннің әсерінен үлкен екі өлшемді планарлы құрылымның болуымен, бояғыштардың жақсы адсорбциясымен және заряд тасымалдаушылардың тасымалдануының жақсаруымен тығыз байланысты. TiO_2 – графен құрылымды нанокөмпозиттермен қатар MoS_2 – графен – TiO_2 , SnO_2 – графен, $ZnFe_2O_4$ – графен, Bi_2WO_6 – графен, $BiOI$ – графен, $SmVO_4$ – графен, Ag_2CO_3 – графен және $Ag - C_3N_4$ – графен секілді жартылайөткізгіштер мен графен көмпозиттері суда ластағыштарды ыдырату үшін эффективті фотокатализатор рөлін атқаратындығы көрсетілген [25].



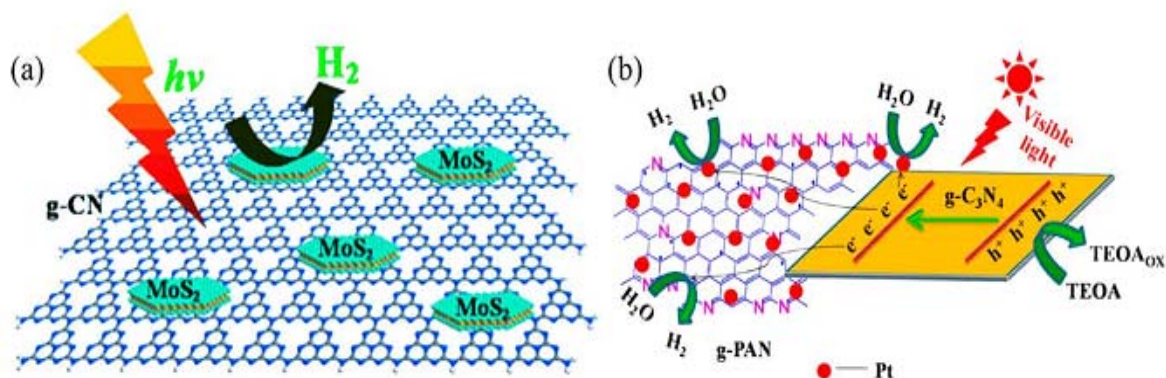
Сурет 5 – P25 – графеннің сұлбалық құрылымы және көк метиленнің P25 – графеннен фотодеградациялану процесі [25]

Графен негізіндегі композиттер басқа да мақсаттарда қолданылуы мүмкін. Оған мысал ретінде Акхван және әріптестері [26] жасаған тәжірибені келтіруге болады. Олар графен оксидін титан диоксиді жұқа қабықшаларына отырғызу арқылы алынған графен-TiO₂ қабықшаларын күйдіріп ұнтақ түріндегі нанокөмір композит алған. Нанокөмір композиттің судағы ерітіндісі күн сәулесін түсіргенде *Escherichia coli* бактериясының 99,9%-ын жоятындығы анықтады. Бұл антибактериялық белсенділік графен-TiO₂ қабықшаларын күйдіру уақыттары мен титан диоксидінің құрылымына байланысты 6-7 есе арттыруға болады.

Қара титан диоксиді. Фотокатализдік материалтану саласындағы жаңа материалдардың бірі – қара титан диоксиді. Қара TiO₂ әр түрлі әдістермен алынады. Атап айтатын болсақ, сутекті термиялық өңдеу, сутекті плазмалық өңдеу, химиялық қайтадан қалпына келтіру, химиялық тотықтыру, электрохимиялық қайтадан қалпына келтіру. Қара түсті TiO₂ наноматериалдарының түрі бірдей болғанымен, олардың құрылымдары дайындау әдістері мен реакция параметрлерінің ерекшеліктеріне байланысты ажыратылады. Мысалы, Чен бастаған топтың алған гидрирленген қара TiO₂ нанобөлшектері ыдырайтын органикалық ластағыштар үшін (метилен көгі және фенол) салыстырмалы түрде жоғары фотокатализдік қасиеттерін көрсетті және су/метанол ерітіндісінен сутекті генерациялау үшін қолданылды [27].

Графиттік көміртек нитридi (g-C₃N₄) құрылымы екі өлшемді (2D) болатын жаңа материалдардың тағы бір түрі. Соңғы кездері қызықты фотохимиялық және физика-химиялық қасиеттер көрсетуіне байланысты оның катализдік белсенділігі ғалымдардың назарын өзіне аударуда. g-C₃N₄- химиялық инертті, қышқылдарда, бейтарап немесе сілтілік ерітінділерде ерімейді және құрылымы әлі толығымен анықталмаған. g-C₃N₄-ті зерттеу алғаш рет 1834 жылы Берцелиус пен Либих “қауын” деп аталатын полимер туындысын алған кезден басталды [28]. Жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде g-C₃N₄ сыртқы қоршаған ортаның жағдайында көміртек нитридiнің ең тұрақты аллотроптық формасы екендігі анықталды. Оның жоғары термиялық төзімділігі (ауада 600 °C-қа дейін) мен химиялық тұрақтылығы (қышқылдар, негіздер мен органикалық еріткіштерге қарсы) g-C₃N₄-ті сулы немесе газдық орталарда, сондай-ақ жоғары температураларда қолдануға мүмкіндік береді. Ал бұл өз кезегінде аталған материалды гетерогенді катализ саласында кеңінен пайдалануға жол ашады.

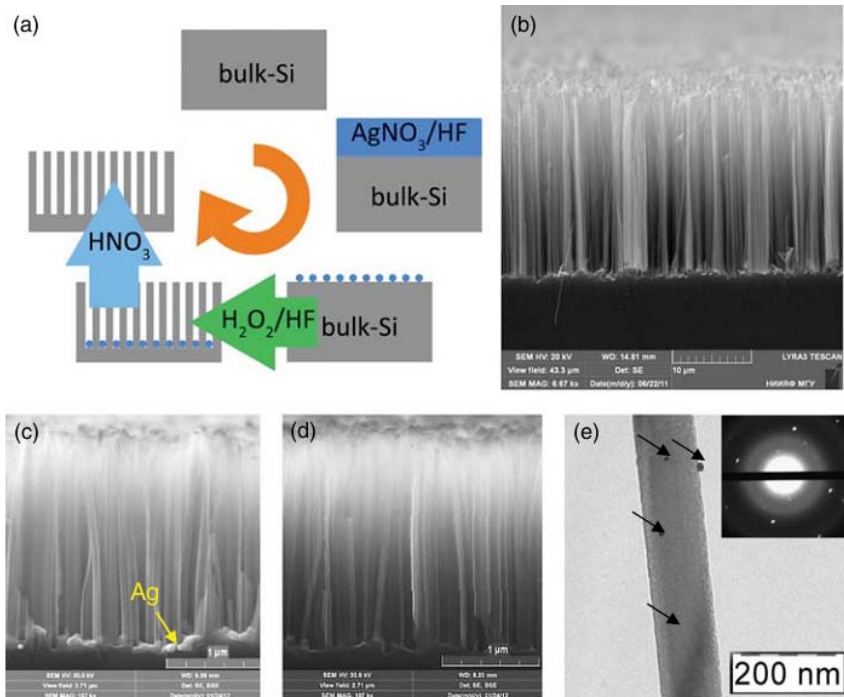
Ұқсас микроқұрылымына қарамастан графит пен g-C₃N₄-тің физика-химиялық қасиеттері әр түрлі. Аталған материалдар сыртқы түр-сипатымен (g-C₃N₄: сары; графит: қара) ғана емес электрондық қасиеттерімен де ерекшеленеді. Графит күшті өткізгіштік қасиетке ие болса, g-C₃N₄ кең аумақты жартылайөткізгіштік қасиетін көрсетеді. Осыған орай g-C₃N₄ фотосезгіш катализатор ретінде перспективті материал болып саналады. Полимерлік g-C₃N₄-ті фотокатализ үшін қолдану жайында ең бірінші 2009 жылы Ванг пен оның тобы баяндады [29]. Содан бері аталған материалдың фотокатализдік қасиеттері мен реакция механизмдері туралы біршама еңбектер жарық көрді. g-C₃N₄ – оптикалық толқын ұзындығы ~460 нм-ге сәйкес келетін тыйым салынған аумағы ~2.7 эВ болатын полимерлік жартылайөткізгіш. Оның тыйым салынған аумағы суды ыдырату реакциясының эндотермиялық сипатын жеңу үшін жеткілікті екені анық.



Сурет 6 – Сутектің бөліну реакциясы процесін сипаттайтын сұлба: көрінетін жарық түскен жағдайда а) MoS₂ / mpg-C₃N₄ кабаттық қосылыстары үшін; б) g-PAN / g-C₃N₄ композиті үшін [31]

Электрон-кемтік жұптарының рекомбинация жылдамдығын кеміту үшін қолданылатын басқа тиімді әдістердің бірі – ол жартылайөткізгіштік гибридизация. $g-C_3N_4$ -пен бірге гибридизациялау үшін бейорганикалық метал жартылайөткізгіштермен қатар органикалық немесе полимер материалдар да пайдаланады. Әсіресе, $g-C_3N_4$ / метал(гидр)оксиді мен $g-C_3N_4$ / метал сульфиді нанокөпозиттерінің фотокаталикалық белсенділігі салыстырмалы түрде жоғары болады [30]. Қабаттық MOS_2 , WS_2 және $g-C_3N_4$ -тің геометриялық жағынан бір-біріне ұқсас болуы терең планарлық шекаралардың оңай пайда болуына әкеледі. Ал бұл өз кезегінде $MOS_2/g-C_3N_4$ пен $WS_2/g-C_3N_4$ -тің фотобелсенділігін айтарлықтай арттырады [31] (6-сурет). Сонымен қатар сутектің генерациялануын күшейту мақсатында полимерлік материалдар, графен және графитизацияланған полиакрилонейтрал қосылған көпозиттер де қолданылады. Аталған материалдар фотогенерацияланған заряд тасымалдаушыларды эффективті бөлетін өткізгіш канал қызметін атқарады [32].

Кремний наноталшықтары. Оптикалық адсорбцияның кең диапазоны, жоғары жұту интенсивтілігі, электрондардың қозғалғыштығының жоғары болуы кремний наноталшықтарын (КНТ) фотокатализ үшін таптырмас материал етеді [33-35]. Кремний наноталшықтарын алуда жалпы екі түрлі әдіс қолданылады. Атап айтатын болсақ, жоғарыдан-төмен және төменнен-жоғары әдістері. КНТ-рын қалыптастырудың жоғарыдан-төмен әдісі болып табылатын метал енгізілген химиялық жеміру әдісі (МЕХЖ) негізі үш сатылық процесстен тұрады. Бастапқы процессте күміс нитраты мен фтор қышқылы ерітіндісінен реакция катализаторы болатын асыл металдың (күміс, алтын және мыс жиі қолданылады) нанобөлшектері жартылайөткізгіш төсеніштің бетіне отырғызылады. Кейін сутегі асқын тотығы және фтор қышқылы қосылған ерітіндіде наноталшықтардың жоғарыдан-төмен өсуі жүзеге асады. КНТ ұзындығы МЕХЖ уақытына тәуелді реттеледі. Ал әдістің ең соңғы кезеңінде құрылымның бетінде қалған метал нанобөлшектерін азот қышқылында ұстау арқылы алынады (7 (d)-сурет). МЕХЖ-нің қарапайымдылығы, қымбат қондырғыларды қажет етпеуі, әрі арзан болуына байланысты, бұл әдіс кремний наноталшықтарын алудағы ең тиімді әдіс болып саналады. Жеміргіш ерітіндінің негізгі құрамдасы H_2O_2 – ның концентрациясының өзгерісі наноталшықтардың беттік морфологиясы мен қасиеттеріне тікелей әсер етеді. Метал енгізілген химиялық жеміру әдісінің кезеңдері төмендегі 7 а-суретте бейнеленген.

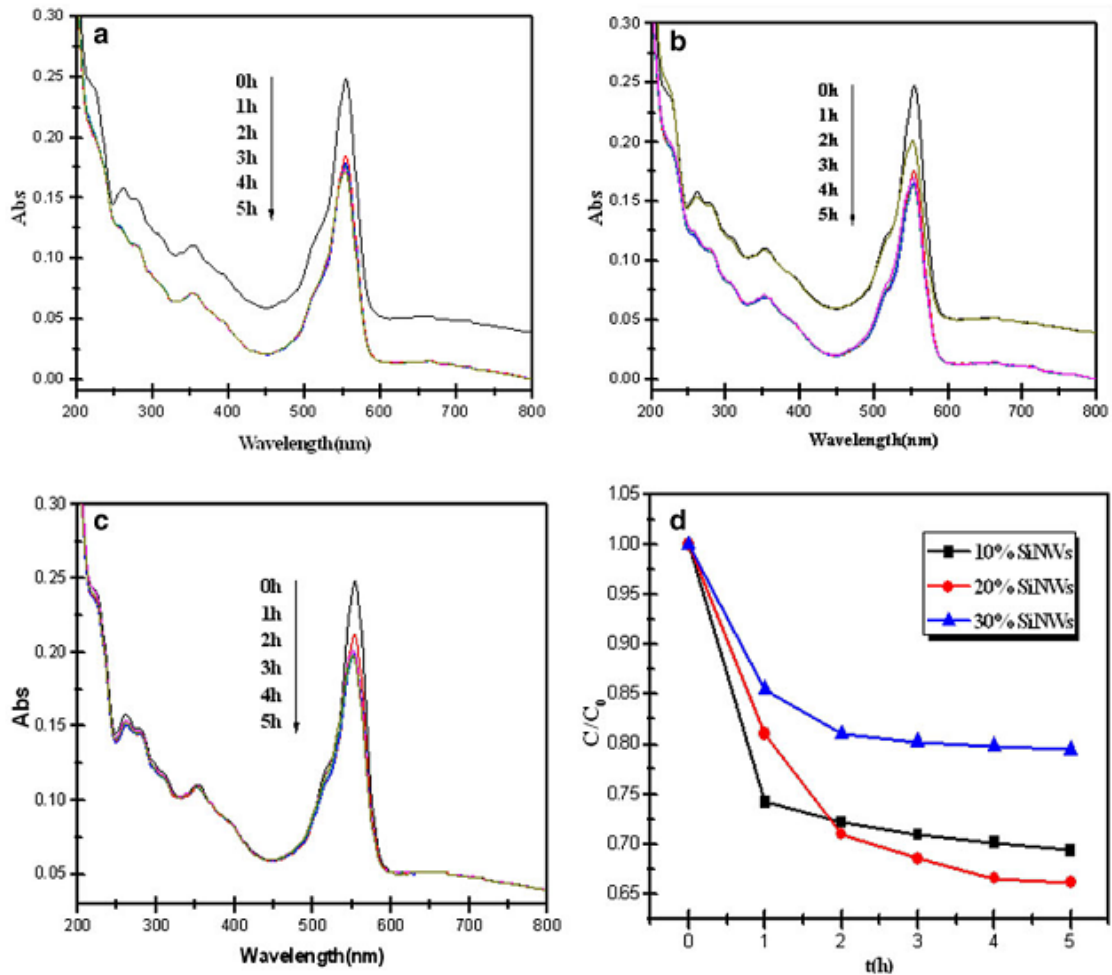


Сурет 7 - Кремний наноталшықтарын МЕХЖ әдісімен алудың сұлбасы (а), (b) ұзындықтары ~2 мкм КНТ; (c) Ag нанобөлшектері алуға дейінгі КНТ; (d) Ag нанобөлшектері алыған КНТ көлденең қимасының СЭМ бейнелері; (e) Ag нанобөлшектері бар (бағдаршамен көрсетілген) жеке кремний наноталшығының ЖЭМ бейнесі (ішіндегі кішірейтілген сурет сәйкесінше электрондық дифракция бейнелерін көрсетеді) [39]

7(b)-суретте КНТ үлгісінің көлденең қимасының СЭМ суреті көрсетілген. Бұл суреттен КНТ (100) кристаллографиялық бағытындағы квазиреттелген диаметрлері 20-дан 200 нм аралығындағы нанешөп түрінде болатындығы көрінеді [36, 37]. 7 е-суретте келтірілген ЖЭМ суретінен күміс нанобөлшектерінің КНТ-ның бүйір қабырғаларында да болатындығы байқалады. Соған қарамастан күміс нанобөлшектерімен ластанған, метал енгізілген химиялық жеміру әдісінің көмегімен өсірілген үлгілер микробтарға қарсы қасиеттерге ие болады [38]. Электрондық дифракция бейнесінен Ag нанобөлшектерінің кристалдық құрылымына сәйкес келетін ашық таңбалалар және жартылай ретсіз КНТ-ның кеуекті құрылымына сәйкес келетін ақшыл диффузиялық сақиналар байқалады.

КНТ қабырғаларының наноөлшемдегі кедір-бұдырлығы кристалдық кремний төсенішінің легирлену дәрежесіне және МЕХЖ процессінің режимдеріне тәуелді екені анықталды. Сондай-ақ азот қышқылында КНТ-ын жемірілуі де КНТ наноөлшемдегі кедір-бұдырлығын жоғарылатындығы байқалды [39].

Сондай-ақ, КНТ-ның фотокатализдік белсенділігін бағалау мақсатында бірқатар тәжірибелер реті жүргізілді. Осы мақсатта 400-мВт/см^2 ксенон лампасымен жарықтандырған жағдай үшін RhB фотодеградациясы зерттелінді. 8 a,b,c- суретте көрсетілгендей 10%, 20% және 30% КНТ деградациялануынан кейін RhB қарапайым жұту шыңы сәйкесінше сәулелендіру уақыты ұзарған сайын төмендейтінін көреміз.



Сурет 8 – RhB ерітіндісінің УК-көрінетін оптикалық аймақтағы жарықты жұту спектрлері мен кремний наноталшықтарының C-t тәуелділік графиктері. Мұнда, (a-c) Хе доғалық лампасымен жарықтандырған жағдайдағы H_2O_2 электролиттік концентрациясы әр түрлі етіп алынғанда түзілген КНТ-да ыдыраған RhB ерітіндісінің УК-көрінетін аймақтағы жарық жұту спектрлері: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%. (d) Үш түрлі КНТ-ның C-t тәуелділік графиктері [40]

Әсіресе аталған құбылыс алғашқы бір сағатта адсорбциялық эффектімен байланысты болуы мүмкін. 8 d- суретте көрсетілгендей 10%, 20% және 30% КНТ үшін RhB ыдырау жылдамдығы сәулелендіргеннен кейін 5 сағат өткеннен кейін соған сәйкес шамамен 30%, 35% және 20%-ға жетеді. Алынған нәтижелер кремний наноталшықтары эффективті фотокатализатор қызметін атқаратындығын көрсетті. Атап айтатын болсақ, 20%-дық КНТ ең жоғары фотокатализдік ыдырау эффективтілігіне ие болады, ал хаостық кеуектік құрылымға ие 30%-дық КНТ ең нашар эффективтілікке ие болады. Бұл әр түрлі концентрациядағы КНТ-ның морфологиясының әр түрлі болуымен байланысты [40].

КНТ-ның фотокатализдік қасиеттерін зерттеуде басқа да тәжірибелер реті жүргізілді. Деградацияланудың фотокаталитикалық эффективтілігін жоғарылату мақсатында асыл метал (платина, палладий, алтын, родий, күміс т.б.) ендірілген КНТ қолданылды.

Осындай заманауи зерттеу нәтижелеріне шолу жасаған кезде фотокатализдік өнеркәсіптің қаншалықты дамығандығына көз жеткізуге болады. 1972 жылы Фужисима мен Хонда титан диоксиді электродтарын қолдану арқылы судың фотокаталитикалық ыдырау реакциясын ашқан күннен бастап, гетерогендік фотокатализге деген қызығушылық артып, бұл салада көптеген зерттеулер жүргізілді. Зерттеулердің басым бөлімі энергетика [41], ауыр және жеңіл өнеркәсіп үшін материалдарды дамыту, фармацевтика және косметология салаларына [42] бағытталған болатын. Ал соңғы жылдары экологиялық хал-ахуалдың төмендеуіне байланысты ендігі кезекте қоршаған ортаны тазартуға арналған тәжірибелерге бет бұрылды [43]. Қазіргі кезде жартылайөткізгіштік фотокатализдің қолданылу аясы өте кең. Ол суды дезинфекциялауда, суды тазалауда, табиғи органикалық заттарды деградациялау, әр түрлі бейорганикалық, метал қосылыстарын алып тастау үшін және тағы сол сияқты мақсаттарда кеңінен пайдаланады.

Қорытынды

Фужисима мен Хонда титан диоксидін қолданып судың фотокатализдік ыдырау реакциясын ашқан кезден бастап, гетерогендік фотокатализге деген қызығушылық артып, көптеген теориялық және тәжірибелік зерттеулер жүргізілген. Титан диоксидінің фотокаталитикалық қасиеттерін қырық жылдан аса уақыт ішінде зерттеудің нәтижесінде фотокатализаторларға қойылатын талаптар мен фотокатализ реакциясының тиімділігін есептеу шарттары анықталған. XXI ғасырда қарқынды дамып келе жатқан наноматериалтану саласының ұсынатын жаңа материалдар мен технологиялары көптеген салалардың дамуына өз үлесін қосып отыратыны сөзсіз. Себебі нанотехнологиялардың көмегімен жаңа қасиеттері көрсетілген материалдарды алу наноөлшемдік құрылымдарын басқару арқылы жүзеге асады. Жартылайөткізгіштік фотокатализ саласында да осындай нанотехнологиялық әдістердің көмегімен алынған жаңа функционалды-фотокаталитикалық белсенді материалдар тобы ұсынылған. Жаңа материалдар жақсы зерттелінген титан диоксиді мен графен, метал және метал-оксид нанобөлшектерінің негізінде түзілген композиттер мен кремний наноталшықтары сияқты құрылымдар арқылы сипатталады. Көбінесе композитті материалдарды алу үшін қымбат, әрі күрделі технологиялар қолданылады, сол үшін де бүгінгі күндегі фотокатализдік материалтанудың дамуының негізгі бағыты қолжетімді, әрі арзан технологияларды іздеу болып табылады. Бұл тұрғыдан алғанда кремний наноталшықтары өте тиімді материал болып табылады, өйткені заманауи зерттеулер олардың фотокатализдік белсенділігінің жоғары екендігін көрсетіп отыр. Екіншіден, кремний – уландыру деңгейі төмен материалдардың бірі, сондықтан да фотокатализде нанокұрылымды кремнийді қолдану экологиялық су және ауаны тазалау мәселелерінің тиімді шешімдерінің бірі ретінде қарастырылуы әбден мүмкін.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Omar M., Aziz H.A. (2013) Photocatalytic degradation of organic pollutants in water, Environmental Sciences, Chapter 8, Organic pollutants – monitoring, risk and treatment, Intech, 195-208. DOI: 10.5772/53699
- [2] Krol R., Krol R.D., M. Grätzel (2012) Photoelectrochemical hydrogen production, Springer, US. ISBN: 978-1-4614-1379-0
- [3] Hakki A., Schneider J., Bahnemann D. (2016) Photocatalysis: fundamentals and perspectives, RSC Energy and environment series, Understanding the chemistry of photocatalytic processes, Ch. 2, Cambridge, UK. ISBN: 978-1-78262-041-9
- [4] Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. (1995) Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, Chemical Review, 95:735-758.

- [5] Radwan A.A. (2005) Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. Proceedings of SWCC Acquired Experience Symposium, Jeddah, Saudi Arabia. P. 5-14.
- [6] Changqing Z., Maojun Z., Zuzhou X., Hong L., Wenzhong S. (2014) Electrochemically etched triangular pore arrays on GaP and their photoelectrochemical properties from water oxidation, *International journal of hydrogen energy*, 39:10861-10869. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2014.05.022](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.022)
- [7] Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. (2005) TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12):8269-8285. DOI: [10.1143/JJAP.44.8269](https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269)
- [8] Henrich V. E., Dresselhaus G., Zeiger H. J. (1977) Chemisorbed phases of H₂O on TiO₂ and SrTiO₃, *Solid State Communication*, 24:623-626. DOI: [10.1016/0038-1098\(77\)90376-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)90376-3)
- [9] Kurtz R. L., Stockbauer R., Madey T. E., Roman E., de Segovia J.L. (1989) Synchrotron radiation studies of H₂O on TiO₂ (100), *Surface Science*, 218:178-200. DOI: [10.1016/0039-6028\(89\)90626-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90626-2)
- [10] Pan J. M., Maschhoff B. L., Diebold U., Madey T. E. (1992) Interaction of water, oxygen, and hydrogen with TiO₂ (110) surfaces having different defect densities, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 10:2470. DOI: [10.1116/1.577986](https://doi.org/10.1116/1.577986)
- [11] Lu G., Linsebigler A., Yates J. T. (1994) Ti³⁺ defect sites on TiO₂ (110): production and chemical detection of active sites, *Journal of Physical Chemistry*, 98:11733-11738. DOI: [10.1021/j100096a017](https://doi.org/10.1021/j100096a017)
- [12] Gopel W., Rocker G., Feierabend R. (1983) Intrinsic defects of TiO₂ (110): Interaction with chemisorbed O₂, H₂, CO and CO₂, *Physical Review B*, 28:3427. DOI: [10.1103/PhysRevB.28.3427](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.3427)
- [13] Roman E., de Segovia (1991) Adsorption of ammonia on TiO₂ (001) at room temperature, *Surface Science*, 252:742-746. DOI: [10.1016/0039-6028\(91\)91090-K](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)91090-K)
- [14] Diebold U., Madey T. E. (1992) Adsorption and electron stimulated desorption of NH₃/TiO₂ (110), *American Vacuum Society*, 10:2327-2335. DOI: [10.1116/1.577939](https://doi.org/10.1116/1.577939)
- [15] Bard A. (1980) Photoelectrochemistry, *Science*, 207:139-144. DOI: [10.1126/science.207.4427.139](https://doi.org/10.1126/science.207.4427.139)
- [16] Gratzel M. (1983) Energy resources through photochemistry and catalysis, Academic Press, New York. ISBN: 0-12-295720-2
- [17] Duonghong D., Borgarello E., Gratzel M. (1981) Dynamics of light-induced water cleavage in colloidal systems, *Journal of American Chemical Society*, 103:4685-4690. DOI: [10.1021/ja00406a004](https://doi.org/10.1021/ja00406a004)
- [18] Zhang H., Lv X., Li Y., Wang Y., Li J. (2010) P-25 graphene composite as a high performance photocatalyst, *ACS Nano*, 4:380. DOI: [10.1021/nn901221k](https://doi.org/10.1021/nn901221k)
- [19] Stafford U., Gray K.A., Kamat P.V., Varma A. (1993) An in situ diffuse reflectance FTIR investigation of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on a TiO₂ powder surface, 205 (1):55-61. DOI: [10.1016/0009-2614\(93\)85166-L](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)85166-L)
- [20] Zhang N., Zhang Y.H., Xu Y.J. (2012) Recent progress on graphene-based photocatalysts: current status and future perspectives, *Nanoscale*, 4:5792. DOI: [10.1039/C2NR31480K](https://doi.org/10.1039/C2NR31480K)
- [21] Dong L.Z., He Y.M., Lin H.J., Hu W.D., Wang S.S., Luo M.F., Zhao L.H. (2014) Preparation, characterization and photocatalytic activity of graphene doped SmVO₄ photocatalyst, *Materials Letters*, 122:17-20. DOI: [10.1016/j.matlet.2014.01.174](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.174)
- [22] Gao W., Wang M., Ran C., Li L. (2015) Facile one-pot synthesis of MoS₂ quantum dots-graphene-TiO₂ composites for highly enhanced photocatalytic properties, *Chemical Communication*, 51:1709-1712. DOI: [10.1039/C4CC08984G](https://doi.org/10.1039/C4CC08984G)
- [23] Wu S., Wang P., Cai Y., Liang D., Ye T., Tian Z., Liu J., Liang C. (2015) Reduced graphene oxide anchored magnetic ZnFe₂O₄ nanoparticles with enhanced visible-light photocatalytic activity, *RSC Advances*, 5:9069-9074. DOI: [10.1039/C4RA14587A](https://doi.org/10.1039/C4RA14587A)
- [24] Chen L., Xie L., Wang M., Ge X. (2015) Preparation of three-dimensional inverse opal SnO₂/graphene composite microspheres and their enhanced photocatalytic activities, *Journal of Materials Chemistry A*, 3:2991-2998. DOI: [10.1039/C4TA05898D](https://doi.org/10.1039/C4TA05898D)
- [25] Lv H., Liu Y., Hu J., Li Z., Lu Y. (2014) Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of Bi₂WO₆-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity, *RSC Advances*, 4:63238-63245. DOI: [10.1039/C4RA11276H](https://doi.org/10.1039/C4RA11276H)
- [26] Akhavan O., Ghaderi E. (2009) Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation, *Journal of Physical Chemistry C*, 113:20214-20220. DOI: [10.1021/jp906325q](https://doi.org/10.1021/jp906325q)
- [27] Chen X., Liu L., Yu P.Y., Mao S.S. (2011) Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals, *Science*, 331: 746. DOI: [10.1126/science.1200448](https://doi.org/10.1126/science.1200448)
- [28] Akhavan O., Choobtashani M., Ghaderi E. (2012) Protein degradation and RNA efflux of viruses photocatalyzed by graphene-tungsten oxide composite under visible light irradiation, *Journal of Physical Chemistry C*, 116:9653-9659. DOI: [10.1021/jp301707m](https://doi.org/10.1021/jp301707m)
- [29] Wang X. C., Maeda K., Thomas A., Takanabe K., Xin G., Carlsson J. M., Doman K. and Antonietti M. A. (2009) A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nature Materials*, 8:76-80. DOI: [10.1038/nmat2317](https://doi.org/10.1038/nmat2317)
- [30] Hou Y.D., Laursen A.B., Zhang J.S., Zhang G.G., Zhu Y.S., Wang X.C. (2012) Layered nanojunctions for hydrogen-evolution catalysis, *Angewandte Chemie (International Edition)*, 52:3621-3625. DOI: [10.1002/anie.201210294](https://doi.org/10.1002/anie.201210294)
- [31] Kang Z.H., Tsang C.H., Wong N.B., Zhang Z.D., Lee S.T. (2007) Silicon quantum dots: a general photocatalyst for reduction, decomposition, and selective oxidation reactions, *Journal of American Chemical Society*, 129:12090-12091. DOI: [10.1021/ja075184x](https://doi.org/10.1021/ja075184x)
- [32] Shao M.W., Cheng L., Zhang X., Ma D.D., Lee S.T. (2009) Excellent photocatalysis of HF-treated silicon nanowires, *Journal of American Chemical Society*, 131:17738-17739. DOI: [10.1021/ja908085c](https://doi.org/10.1021/ja908085c)

- [33] Liu Y., Ji G., Wang J., Liang X., Zuo Z., Shi Y. (2012) Fabrication and photocatalytic properties of silicon nanowires by metal-assisted chemical etching: effect of H₂O₂ concentration, *Nanoscale Research Letters*, 7:663. DOI: 10.1186/1556-276X-7-663
- [34] Kang Z.H., Tsang Ch.A., Wong N.B., Zhang Z.D., Lee S.T. (2007) Silicon quantum dots: a general photocatalyst for reduction, decomposition, and selective oxidation reactions, *Journal of American Chemical Society*, 129:12090–12091. DOI: 10.1021/ja075184x
- [35] Kang Z.H., Liu Y., Tsang Ch.A., Ma D.D., Fan X., Wong N.B., Lee S.T. (2009) Water-soluble silicon quantum dots with wavelength-tunable photoluminescence, *Advanced Materials*, 21:661–664. DOI: 10.1002/adma.200801642
- [36] Megouda N., Cofinier Y., Szunerits S., Hadjersi T., ElKechai O., Boukherroub R. (2011) Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation, *Chemical Communications*, 47:991-993. DOI: 10.1039/C0CC04250A
- [37] Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G. and Christiansen S. H. (2010) Roughness of silicon nanowire sidewalls and room temperature photoluminescence, *Physical Review B*, 82:125446. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125446
- [38] Timoshenko V. Yu., Gonchar K. A., Golovan L. A., Efimova A. I., Sivakov V. A., Dellith A. and Christiansen S. H. (2011) Photoluminescence and Raman scattering in arrays of silicon nanowires, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 6:519-524. DOI: 10.1166/jno.2011.1205
- [39] Lv M., Su S., He Y., Huang Q., Hu W., Li D., Fan C. and Lee S.T. (2010) Long-term antimicrobial effect of silicon nanowires decorated with silver nanoparticles, *Advanced Materials*, 22:5463. DOI: 10.1002/adma.201001934
- [40] Gonchar K. A., Osminkina L. A., Galkin R. A., Gongalsky M. B., Marshov V. S., Timoshenko V. Yu., Kulmas M. N., Solovyev V. V., Kudryavtsev A. A., Sivakov V. A. (2012) Growth, structure and optical properties of silicon nanowires formed by metal-assisted chemical etching, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 7(6):602-606. DOI: 10.1166/jno.2012.1401
- [41] Kapilashrami M., Zhang Y., Liu Y., Hagfeldt A. and Guo J. (2014) Probing the optical property and electronic structure of TiO₂ nanomaterials for renewable energy applications, *Chemical Reviews*, 114(19):9662-9707. DOI: 10.1021/cr5000893
- [42] Wu S., Weng Z., Liu X., Yeung K.W.K., Chu P.K. (2014) Functionalized TiO₂ based nanomaterials for biomedical applications, *Advanced functional materials*, 24(35):5464-5481. DOI: 10.1002/adfm.201400706
- [43] Robert D., Keller N., Selli E. (2017) Environmental photocatalysis and photochemistry for a sustainable world: a big challenge, *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14):12503-12505. DOI: 10.1007/s11356-017-8935-3

УДК: 620.3, 539.8, 628.1

Д. Ермухамед¹, Г.К. Мусабек^{1,2}, К.К. Диханбаев^{1,2}, Ш.Б. Байганатова¹ и В.А. Сиваков³

¹Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, Алматы, Казахстан;

³Лейбниц Институт фотонных технологий, Йена, Германия

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. Благодаря широким возможностям применения в различных отраслях полупроводниковый фотокатализ в последние годы привлекает все большее внимание исследователей. Статья посвящена обзору современных достижений в области исследования и применения фотокаталитических процессов на основе полупроводниковых материалов. В работе рассмотрены механизмы фотокаталитических реакций, а также, дается информация о фотокаталитических свойствах новых фотоактивных материалов. Диоксид титана рассматривается как широко распространенный классический фотокатализатор. С одной стороны многолетние и разносторонние исследования фотокаталитических свойств диоксида титана, позволившие определить основные требования, предъявляемые фотокатализаторам в целом, и бурное развитие нанотехнологий дали возможность ученым создавать технологии получения новых фотокаталитически активных наноматериалов. Среди современных наноструктурированных материалов можно отметить гибридные структуры на основе графена, черный диоксид титана, графитный нитрид углерода и кремниевые нанонити как наиболее перспективные и эффективные материалы.

Ключевые слова: фотокатализ, полупроводники, наноструктуры, гибридные материалы, кремневые нанонити.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 39 – 43

A.A. Yessengulova, Sh.O. Sagitaly,
G. Zh. Kayralapova, Zh.A. Abilov, **M.K. Beysebekov**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
abi_95@mail.ru, yessengulova02@gmail.com

SYNTHESIS OF CRYOGELS ON THE BASIS OF BENTONITE CLAY-POLYACRYLIC ACID AND THEIR PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES

Abstract. In this paper, we present ways of synthesizing sorbents based on bentonite clay-polyacrylic acid used in industrial wastewater and studying their physico-chemical properties. Cryogels were synthesized by radical polymerization on the basis of bentonite clay (BC), brought from the East Kazakhstan region of Tarbagatai region, and polyacrylic acid (PAA), characterized by porosity by the definition of physico-chemical properties. 1%, 3% and 5% of bentonite clay, 0,25% ammonium persulfate and 0,25 % sodium metabisulphite as initiator, 10% acrylic acid, 10% sodium hydroxide were used of synthesis of cryogels based on BC-PAA. The optimal temperature is -30°C and 24 hours. In addition, the physico-chemical properties of obtained cryogels based on BC-PAA are investigated, and their density is about 1,5531 g/cm³, yield 95%. This shows the economic efficiency of cryogels. To obtain the morphological structure of composite cryogels, analyses were carried out on a Leica DM 6000M optical microscope, Ntegra THERMA atomic force microscope and Quanta 3D 200i Dual system scanning electron microscope, which resulted in porosity, chemically crosslinked, homogeneous and negatively charged composite cryogel.

Key words: bentonite clay, polyacrylic acid, composite material, sorbent, heavy metal ions.

ӘОЖ:543.544-414

A.A. Есенгулова, Ш.О. Сағиталы,
Г.Ж.Кайралапова, Ж.А. Әбілов, **М.Қ. Бейсебеков**

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

БЕНТОНИТ САЗЫ – ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ НЕГІЗІНДЕГІ КРИОГЕЛЬДЕР СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аннотация. Берілген мақалада өндірістік ағын суларды тазалауда сорбент ретінде қолданылатын бентонит сазы-полиакрил қышқылы негізіндегі композициялық материалдарды синтездеу жолы және олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Шығыс Қазақстан облысының Тарбағатай ауданынан әкелінген бентонит сазы (БС) мен полиакрил қышқылы (ПАҚ) негізінде радикалды полимеризация арқылы криогельдер синтезделіп, физика-химиялық қасиеттерін анықтау көмегімен кеуектілігі сипатталды. Бентонит сазы-полиакрил қышқылы негізіндегі криогельдерді синтездеу барысында 1, 3 және 5 % мөлшерінде бентонит сазы, тігуші агент ретінде 1 % N,N'-метилден-бис-акриламид, инициатор ретінде әрқайсысы 0,25 % мөлшерде аммоний персульфаты мен натрий метабисульфиті, 10 % акрил қышқылы, 10 % натрий гидроксиді қолданылды. Оңтайлы жағдай ретінде -30°C температура және 24 сағат таңдалып алынды. Сонымен қатар, алынған БС-ПАҚ негізіндегі криогельдердің физика-химиялық қасиеттері зерттеліп, тығыздықтары шамамен 1,5531 г/см³, шығымы 95 %-ды көрсетті. Бұл криогельдердің экономикалық тиімділігін көрсетеді. Композициялық криогельдердің морфологиялық құрылысы туралы мағлұмат алу мақсатында оптикалық

микроскоп Leica DM 6000 M, атомды-күштік микроскоп Ntegra THERMA және сканерлеуші электрондық микроскоп Quanta 3D 200i Dual system әдістерімен зерттеулер жүргізіліп, нәтижесінде кеуектері байқалып, химиялық тігілген, біртекті және үйлесімді теріс зарядты композициялық криогель түзілгені анықталды.

Түйінсөздер: бентонит сазы, полиакрил қышқылы, композициялық материал, сорбент, ауыр металл иондары.

Кіріспе. Табиғи ресурстарды үнемдеу және антропогенді жағдайлар нәтижелері мен қоршаған орта арасындағы тепе-теңдікті сақтаудың экологиялық мәселелері күннен-күнге өршіп келеді. Осындай экологиялық мәселелердің бірі – өндірістік ағын сулардың ластану мәселесі, су сапасының белгіленген талаптарға сәйкес келмеуі болып табылады.

Аталған талаптарға жауап беретін композициялық материалдардың біріне криогельдер жатады. Криогельдер бірнеше ерекше қасиеттерге ие, соның ішінде ең бастысы – кеуектілігі, бұл оларды ғылым мен техниканың барлық салаларында қолдануға мүмкіндік береді.

Химия ғылымының дамуы барысында өндірістік ағын суларды тазарту мақсатында сорбция әдістері ерекшеленді. Соңғы кездері бұл мақсатта органикалық және бейорганикалық полимерлерді үйлестіру арқылы механикалық, физика-химиялық және сорбциялық қасиеттері анағұрлым жақсарған композициялық материалдарды қолданудың маңызы артып келеді.

Жұмыста композициялық криогельдердің компоненттері негізінде мономер ретінде акрил қышқылы және Маңырақ жерінен әкелінген бентонит сазы қолданылды. Саз бен полиакрил қышқылын таңдау себебі келесіде:

1) полиакрил қышқылы полианиондар тобына жататын, яғни теріс зарядты ион. Ал бентонит сазы теріс зарядты бөлшектерден тұрады, яғни екі құрамдас та аттас зарядқа ие екенін көріп тұрмыз. Олар қарама-қарсы зарядты болған жағдайда электростатикалық әрекеттесу нәтижесінде тұзды комплекс түзіліп, ерімейтін қосылыстың түзілуіне алып келер еді. Бұл композицияның біртектілігіне нұқсан келтіреді. Ал аттас зарядты композиция компоненттері бір-бірімен сутектік байланыстар, гидрофобты әрекеттесулер тәрізді бейкулондық күштер арқылы байланысуы мүмкін. Мұндай жүйенің өзіне тән артықшылықтары бар: алынған криогельдер біртекті, үйлесімді болады және маңызды қасиеттерінің бірі ісінгіштік қабілетін сақтайды.

2) криогель металл иондарын байланыстыруға қабілетті активті орталықтарға (-COOH, -OH) және гидрофобты топтарға ие. Осы қасиеттеріне байланысты бұлардың негізіндегі материалдарды ауыр металл иондарын байланыстыруға қабілетті деп болжауға болады.

Міне, осы себептермен бұл жұмыста полиакрил қышқылы мен бентонит сазы негізіндегі әртүрлі уақыт пен құрамдық қатынаста криогельдер алу мүмкіндігі зерттелді. Әртүрлі сыртқы факторлардың: бентонит сазы мөлшері (1, 3, 5 мол.%), температура, орта концентрациясының әсерлері қарастырылды.

ПАҚ криогеліне бентонит сазын енгізу себебі, криогельдердің сорбциялық қабілетін жоғарылатуға мүмкіндік туғызады деп болжауға болады. Себебі, бентонит сазы жақсы сорбент, ол ауыр металл иондарын 100 %-ға дейін сорбциялайды. Сондықтан, алдағы уақытта ПАҚ криогелінің кеуектілігінен және БС-ң сорбциялау қабілетінің жоғары нәтиже көрсетуіне байланысты сорбциялық қабілеті жоғары сорбент алынады деп болжауға болады.

Тәжірибелік бөлім. Бұл жұмыста Шығыс Қазақстан облысының Тарбағатай ауданынан әкелінген бентонит сазымен полиакрил қышқылы негізінде криогельдер синтезделіп, олардың физика-химиялық қасиеттері анықталды.

Бентонит сазы мен полиакрил қышқылы негізіндегі криогельдерді синтездеу кезінде гелдің кеуекті әрі берік болып келуі үшін оңтайлы жағдайлар іздестірілген болатын. Криогельді алу жағдайларын және оның құрамын бірнеше рет өзгертіп бақылау барысында ең оңтайлы жағдайы таңдап алынды.

Бентонит сазы-полиакрил қышқылы негізіндегі криогельді синтездеу барысында тігуші агент ретінде N,N'-метилен-бис-акриламид (МБАА), инициатор ретінде аммоний персульфаты (АПС) мен натрий метабисульфиті (НМБС), натрий гидроксиді және су қолданылды. Криогельді алу кезінде жалпы массаның 1, 3 және 5 % мөлшерінде бентонит сазы, 10 % ПАҚ, 10 % натрий гидроксиді, мономер бойынша есептегенде N,N'-метилен-бис-акриламид 1 %, аммоний персульфаты және натрий метабисульфитінің әрқайсысы 0,25 % мөлшерде алынды. Қалған

массаны су құрады. -30 °С температурада 24 сағат бойы радикалды полимерлеу арқылы ПАҚ және БС-ПАҚ криогельдері алынды [1].

Зерттеу нәтижелерін талқылау. Синтезделіп алынған БС-ПАҚ негізіндегі криогельдердің физика – химиялық қасиеттері зерттелді. Алынған гелдердің тығыздығы, ісіну кинетикасы және морфологиясын анықтау барысында оптикалық микроскоп, сканерлеуші электронды микроскоп, атомды-күштік микроскоп қолданылды.

Алынған композициялық гелдердің құрамы мен физика-химиялық сипаттамалары 1-кестеде келтірілген.

1 кесте - Композициялық криогельдердің физика-химиялық сипаттамалары

Құрамы (мас. %)	G, %	S, %	j, %	ρ , г/см ³
ПАҚ гелі	57,7	42	6,52	1,2070
ПАҚ криогелі	90,3	10	3,21	1,5974
БС-ПАҚ криогелі(1:10)	90,8	9	3,14	1,5781
БС-ПАҚ криогелі(3:10)	91,7	8	3,00	1,5677
БС-ПАҚ криогелі(5:10)	95,9	4	2,27	1,5531
G – криогельдердіңшығымы, %; S – зольфракциясыныңшығымы, %; j – тігілудәрежесі, %; TA=1 %.				

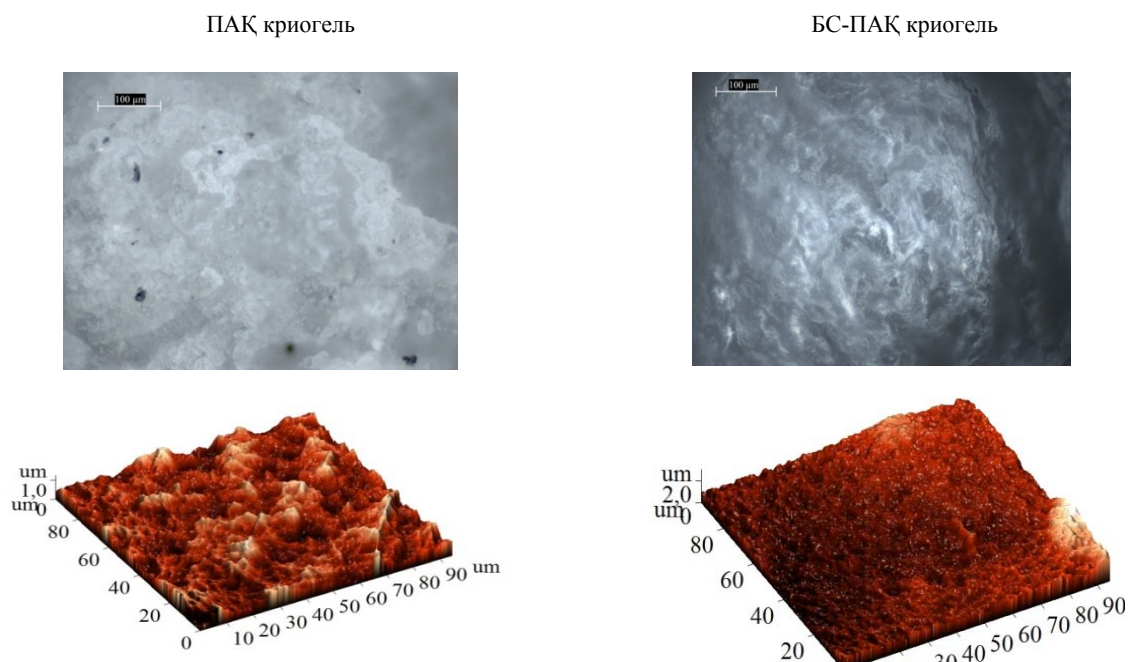
Кестедегі мәліметтерден көрініп тұрғандай, барлық композициялық криогельдер үшін байқалатын жалпы заңдылық композит құрамындағы саздың мөлшері артқан сайынкриогельдердің шығымы артып, тығыздығы, золь фракциясының шығымы мен тігілу дәрежесі кемиді [2]. Золь фракциясының шығымы саз шығымына кері пропорционал түрде болады, яғни кемиді. Золь фракциясы синтезделген криогельді жуған кездегі полимеризацияға түспеген заттардың мөлшерін көрсетеді. Бұл шаманың төмендеуінен саз мөлшері өсуінен полимеризацияға заттардың көп бөлігі түсуге ұмтылатынын көруге болады. Тігілу дәрежесі де сазға тәуелді төмендеу себебі, композиттің құрамында саз артқан сайын, полимерді тігетін тігуші агенттің үлесі сәйкесінше төмендеуіне байланысты тігілу дәрежесі де азаяды.

БС-ПАҚ негізіндегі криогельдердің тығыздықтары Radwag AS 220/X құрылғысында анықталған. Синтезделген криогельдің құрамдас компоненті, яғни БС-ның мөлшері көбейген сайын қатпарлары мен кеуектерінің саны артып, нәтижесінде тығыздықтың кемуіне алып келеді. Мұның себебі БС-ның қатпарлы екендігін ескерсек, сол қатпарларының ішіне мономер молекулалары еніп, біртекті, құрылымы күшті композициялық криогель түзілгенін білдіреді [3].

Алынған композиттердің қасиеттерін зерттеу барысында композиттегі саздың таралуына және құрылым морфологиясына назар аударып, зерттеу қажет. Әдебиеттерден белгілі болғандай, композиттердің түзілу процесі, бірнеше аралық сатыдан өтеді. Бірінші сатыда тактоид пайда болады, яғни полимер органосаз агломераттарын қоршайды. Екінші сатыда органосаздың қабатаралық кеңістігіне полимердің өтуі жүреді, қорытындысында қабаттардың арасы 2-3 нм ашылады. Үшінші сатысында органосаз қабаттары бөлшектерінің жіктелуі және дезориентациясы жүреді. Соңғы сатысында қабыршақтану жүреді. Бірақ түзілетін полимерлі нанокомпозиттерде жоғарыда сипатталған құрылымдардың барлығы болуы мүмкін, бұл саздың таралу дәрежесіне байланысты. Саз мөлшерінің көп болуы және дисперстену дәрежесінің нашар болуынан полимерлі матрицада минералдың агломераттары болуы мүмкін.

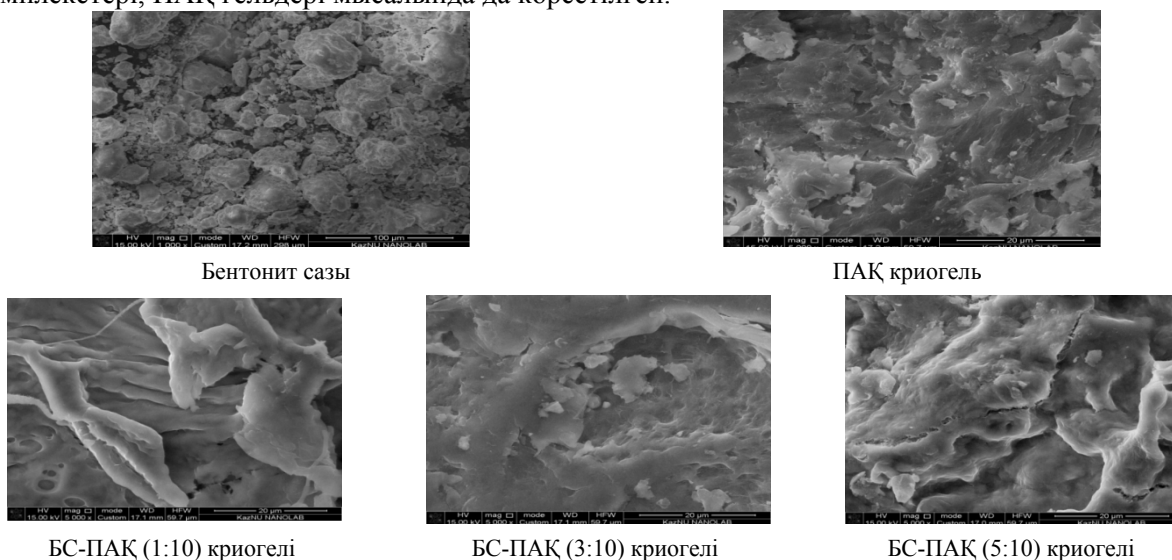
БС-ПАҚ композицияларының морфологиялық құрылымы туралы мағлұмат алу мақсатымен оптикалық микроскоп, атомды-күштік микроскоп және сканерлеуші электрондық микроскоп әдісімен зерттеулер жүргізілді.

Криогельдердің оптикалық микроскоп және атомды-күштік микроскоп құрылғыларымен зерттеу нәтижесі бойынша БС-ды композит құрылымының беттік қабатының біршама тегістелгендігін байқауға болады. Бұл БС-ның бөлшектерінің полимер торларына еніп, біртекті үйлесімді гел түзілгенін білдіреді (1-сурет).



1 сурет - Криогельдердің оптикалық микроскоп және атомды-күштік микроскоп көмегімен алынған суреттері

Гельдің микроқұрылымына қызығушылық катализде және тасымалдағыш ретінде, электронды микроқондырғыларда қолдану мүмкіндігімен анықталады. Физикалық гелдерде полимерлік тізбектердің өзара байланысуынан агрегаттар, мицеллалар, мультиплеттер, кристаллиттер сияқты микроқұрылымдар пайда болады [4]. Бұл микроқұрылымдардың үлкендігі, автордың көрсетуінше 1-100 нм аралығында жатады [5]. Кристаллиттік гелдер түзілуі желатин-натрий альгинаты комплекстері, ПАҚ гелдері мысалында да көрсетілген.



2 сурет - BS-ПАҚ криогелінің СЭМ суреттері

Авторлардың пікірінше, бұл кристаллиттердің өлшемдері ең азы 1 нм, 4,6-7,1 нм аралығында және полимерлік тізбектен құралған тордың тігілу түйіндері ролін атқарады. BS-ПАҚ криогелінің морфологиялық құрылысын одан әрі дәлелдей түсу мақсатында сканерлеуші электрондық микроскопия әдісімен зерттеулер жүргізілген болатын (2-сурет) [6]. Алынған мәліметтерден криогельдің өлшемі шамамен 5-10 нм болатын кеуекті микроқұрылымдық бірліктерден тұратынын байқаймыз.

Қорытынды. Қорыта келе айтқанда, бентонит сазы-полиакрил қышқылы негізінде радикалды полимерлеу арқылы әртүрлі уақыт пен температурада химиялық тігілген криогельдер синтезделді. Соның ішінде ең оңтайлы жағдайы ретінде -30°C температурада 24 сағатта алынған криогель тандалынып алынды.

Алынған БС-ПАҚ негізіндегі криогельдердің физика-химиялық қасиеттері зерттеліп, тығыздықтары шамамен $1,5531 \text{ г/см}^3$, шығымы 95 %-ды көрсетті. Бұл криогельдің экономикалық тиімділігін көрсетеді. Композициялық криогельдің морфологиялық құрылысы оптикалық микроскоп, атомды-күштік микроскоп және сканерлеуші электрондық микроскоппен зерттеліп, нәтижесінде кеуектері байқалып, химиялық тігілген, біртекті және үйлесімді теріс зарядты композициялық криогель түзілгені анықталды. Физика-химиялық зерттеулер композиция құрамдастары сутектік байланыстар есебінен және полимердің гидрофобтық әрекеттесулерімен тұрақтанған комплекс түзетіндігін көрсетті.

ӘДЕБИЕТ

- [1] В.И. Лозинский. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // 7 - Успехи химии. - 71 (6). - 2002. - С. 55-58.
- [2] Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Кайралапова Г.Ж., Кудайбергенова Б.М., Абилов Ж., Бейсебеков М.К. Поливинил спирті негізіндегі криогельдердің қасиеттерін зерттеу. - Вестник КазНУ им. аль-Фараби. - Сер. Хим 2012. - Т.67. - №3. - С. 51 - 54.
- [3] М.И. Штильман, А.А. Артюхов, А.Е. Чалых, О.В. Семенчук, А.М. Тсатсакис. Криогели ионогенных материалов // Пластические массы. - №3. - 2006. - С. 28-31.
- [4] Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. Золь-гель-способ формирования микроструктуры композита на основе наполненной и армированной матрицы // Конструкции из композиционных материалов. - 2010. - № 1. - С. 9-15.
- [5] Murat Uygun. Preparation of Laccase Immobilized Cryogels and Usage for Decolorization. - Koċearlı Vocational and Training School. - Adnan Menderes University. - Turkey. -15 July 2013. - C.2-6.
- [6] Погорелов А.Г., Селезнева И.И. Исследование микроструктуры коллагеновых гелей методом сканирующей электронной микроскопии // Клеточные технологии в биологии и медицине. - 2010. - № 3. - С. 169-172.

REFERENCES

- [1] V.I. Lozinckij. Kriogeli na osnovе prirodnih i sinteticheskikh polimerov: poluchenie, svoystva i oblacti primeneniya // 7 - Uspеhihimii. - 71 (6). - 2002. - С. 55-58.
- [2] Iminova R.C., Zhumagalieva Sh.N., Kajralapova G.Zh., Kudajbergenova B.M., Abilov Zh., Bejсеbekov M.K. Polivinil spirit negizindegi kriogel'derдин қасiеттерiн zertteu. - Vectnik KazNUim.al'-Farabi. - Ser. Him 2012. - T.67. - №3. - С. 51 - 54.
- [3] M.I. Shtil'man, A.A. Artjuhov, A.E. Chalyh, O.V. Cemenchuk, A.M. Tсatсakic. Kriogeli ionogennyh materialov // Placticheckie massy. - №3. - 2006. - С. 28-31.
- [4] Dudkin B.N., Bugaeva A.Ju., Zajnullin G.G. Zol'-gel'-sposob formirovaniya mikrostruktury kompozita na osnove napolnennoj i armirovannoj matricy // Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov. - 2010. - № 1. - S. 9-15.
- [5] Murat Uygun. Rrereration of Laccase Immobilized Cryogels and Usage for Decolorization. - Kocjoarlı Vocational and Training School. - Adnan Menderes University. - Turkey. - 15 July 2013. - C.2-6.
- [6] Pogorelov A.G., Selezneva I.I. Issledovanie mikrostruktury kollagenovyh gelej metodom skanirujushhej jelektronnoj mikroskopii // Kletochnye tehnologii v biologii i medicine. - 2010. - № 3. - S. 169-172.

А.А. Есенгулова, Ш.О. Сагиталы, Г.Ж. Кайралапова, Ж.А. Абилов, **М.К. Бейсебеков**

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

СИНТЕЗ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ-ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аннотация. В данной статье представлены пути синтеза сорбентов на основе бентонитовой глины-полиакриловой кислоты, используемые в производственных сточных водах и исследованы их физико-химические свойства. Синтезированы криогели радикальной полимеризацией на основе бентонитовой глины (БГ), привезенной из Восточно-Казахстанской области Тарбагатайского района, и полиакриловой кислоты (ПАК), охарактеризована пористость при помощи определения физико-химических свойств. В ходе синтеза криогелей на основе БГ-ПАК использовались бентонитовая глина 1 %, 3 % и 5 %, в качестве инициатора по 0,25 % аммоний персульфата и натрий метабисульфит, 10 % акриловой кислоты, 10 % гидроксида натрия. В качестве оптимальных условия отобрано -30°C температура и 24 часа. Кроме того, исследованы физико-химические свойства полученных криогелей на основе БГ-ПАК, плотность которых равна около $1,5531 \text{ г/см}^3$, выход 95 %. Это показывает экономическую эффективность криогелей. С целью получения морфологического строения композиционных криогелей были проведены анализы на оптическом микроскопе Leica DM 6000M, атомно-силовом микроскопе Ntegra THERMA и сканирующем электронном микроскопе Quanta 3D 200iDualsystem, в результате которых наблюдалась пористость, химически сшитый, однородный и отрицательно заряженный композиционный криогель.

Ключевые слова: бентонитовая глина, полиакриловая кислота, композиционный материал, сорбент, тяжелые ионы металлов.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 44 – 50

UDC 542.943.7:546.215

**A.K. Zharmagambetova¹, A.S. Auyezkhanova¹,
A.I. Jumekeyeva¹, E.A. Bekturov², S.N. Akhmetova¹**

¹ D. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;

² Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: a.assemgul@mail.ru

CHITOSAN-MODIFIED SUPPORTED COPPER AND IRON CATALYSTS FOR CYCLOHEXANE OXIDATION

Abstract. Polysaccharide-modified copper and iron supported on silica catalysts have been synthesized and used for selective oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide under mild conditions. The surface of the silica oxide was modified with a natural polymer - chitosan (ChS). Copper catalyst without treatment of the support with the polymer has been prepared for comparison. The stages of reduction and calcination are excluded in the developed catalyst preparation procedure. Spectrophotometry study showed the formation of chitosan-modified catalysts with the content of active phase (Cu^{2+} and Fe^{2+}O of ~1%. The active phase content in the polymer-free system was 0.8%. The introduction of a macro-ligand into the catalyst composition promotes a better anchoring of the metal ions on the surface of the support.

The obtained supported polymer-metal complexes were studied in the processes of H_2O_2 decomposition and partial oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide under mild conditions. It is found that the presence of the polymer modifier has a significant effect on the catalytic properties of supported polymer-metal complexes of copper (II) and iron (II). System without polymer showed low catalytic activity. The optimum catalyst for the selective oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide was 1% Cu-ChS/SiO₂. The conversion of cyclohexane on this catalyst was 22.7%, the selectivity to a mixture of cyclohexanone: cyclohexanol (KA-Oil) - 100%.

Key words: polymer-metal complexes, chitosan, oxidation, cyclohexane, hydrogen peroxide, silica.

УДК 542.943.7:546.215

**А.К. Жармагамбетова¹, А.С. Ауезханова¹,
А.И. Джумекеева¹, Е.А. Бектуров², С.Н. Ахметова¹**

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

² Казахский Национальный Педагогический Университет имени Абая, Алматы, Казахстан

ХИТОЗАН-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНЕСЕННЫЕ МЕДНЫЕ И ЖЕЛЕЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

Аннотация. Получены полисахарид-модифицированные медные и железные, нанесенные на оксид кремния, катализаторы для процесса селективного окисления циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях. Поверхность оксида кремния модифицировали природным полимером – хитозаном (ХЗ). Для сравнения была приготовлена медная система без обработки носителя полимером. Методика приготовления катализаторов исключает стадии восстановления и прокаливания. Методом спектрофотометрии показано формирование хитозан-модифицированных катализаторов с содержанием активной фазы ~1%. Содержание активной фазы в системе без полимера составило 0,8%. Введение макролиганда в состав катализатора способствует закреплению ионов металла на поверхности носителя.

Полученные нанесенные полимерметаллические комплексы были исследованы в процессах разложения H_2O_2 и парциального окисления циклогексана пероксидом водорода при 40°C и атмосферном давлении.

Установлено, что наличие хитозана оказывает значительное влияние на каталитические свойства нанесенных полимерметаллических комплексов меди (II) и железа (II). Системы без полимера проявляют низкую каталитическую активность. Оптимальным катализатором селективного окисления циклогексана пероксидом водорода является 1%Cu-X3/SiO₂. Степень превращения циклогексана на данном катализаторе составляет 22,7%, селективность по смеси циклогексанон:циклогексанол (КА-ойл) – 100 %.

Ключевые слова: полимерметаллические комплексы, хитозан, окисление, циклогексан, пероксид водорода, оксид кремния.

Введение

Окисление циклогексана (ЦГ) является важным промышленным процессом [1-7]. Продукты окисления циклогексана, такие, как циклогексанол и циклогексанон, также известные, как КА-ойл, являются важными промежуточными продуктами для производства нейлона [8]. Промышленное окисление ЦГ осуществляется в присутствии гомогенных кобальтовых катализаторов с участием различных окислителей [9-12] при высокой температуре (150 °С) и давлении (15 бар) [9-13].

Как показали последние исследования, принципы «зеленой» химии требуют перехода к безвредным для окружающей среды реактивам и биологическим материалам. В этой связи, H₂O₂ является наиболее перспективным окислителем. Преимуществами применения пероксида водорода является: а) высокое содержание активного кислорода (47%); б) доступность и относительно низкая цена; в) выделяющаяся в результате разложения пероксида водорода в качестве побочного продукта вода является экологически безопасным.

Природные полимеры представляет особый интерес в катализе. Весьма актуально применение хитозана в качестве модификатора каталитических систем [14-17]. Присутствие легко модифицируемых гидроксильных и аминогрупп в структуре хитозана и его нерастворимость в органических растворителях делают его очень привлекательным [18]. Кроме того, он может быть легко модифицирован, как химически, так и физически и стать универсальным твердым носителем. Кроме того, использование хитозана в качестве новых вспомогательных материалов для гетерогенного катализа находится на подъеме, в основном, из-за его высокого сродства к ионам металлов [19].

В настоящей работе жидкофазное окисление циклогексана проводили пероксидом водорода в ацетонитриле на нанесенных хитозан-модифицированных катализаторах при температуре 40°С и атмосферном давлении.

Экспериментальная часть

Метод приготовления катализаторов основан на модифицировании оксидного неорганического носителя (SiO₂) природным полимером с последующим закреплением активной фазы. В качестве активной фазы использовали CuCl₂·2H₂O.

Катализаторы синтезировали по разработанной методике путем перемешивания водного раствора полимера с носителем, с добавлением раствора соли металла [20]. Полученный катализатор сушился при комнатной температуре на воздухе.

Были приготовлены 1%-ые монометаллические медь- и железосодержащие катализаторы, нанесенные на SiO₂, модифицированные хитозаном (ХЗ). Для сравнения была синтезирована система без хитозана.

Содержание ионов металлов в монометаллическом катализаторе определяли на спектрофотометре СФ-2000 (производство Россия, 2015) по калибровочным кривым. Вначале измеряли оптическую плотность серии стандартных растворов соли металлов и для каждого металла строили градуировочную кривую, выражающую зависимость оптической плотности от концентрации. Далее по градуировочной кривой определяли оптическую плотность растворов, остающихся после нанесения металла на полимермодифицированный носитель. В результате определялось количество адсорбированного количества металла.

Реакцию окисления циклогексана проводили в ацетонитриле в стеклянном термостатированном реакторе, соединенном с бюреткой. В качестве окислителя использовали 30%-й водный раствор пероксида водорода. Концентрацию пероксида водорода определяли по показателю преломления.

В реактор последовательно добавляли ацетонитрил (1,2 мл), катализатор (0,03 г), субстрат (1,8 mole/l), а затем пероксид водорода ($[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ mole/l). Температура реакции 40°C, давление атмосферное. Продолжительность реакции 240 минут.

Анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе Хромос ГХ-1000 (“Хромос”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме, используя капиллярную колонку ВР21 (FFAP) с полярной фазой (ПЭГ, модифицированный нитротетрафталатом) длиной 50 м и внутренним диаметром 0.32 мм. В колонке поддерживали температуру 40°C, температура в испарительной камере составляла 200°C, газом-носителем служил гелий, объем вводимой пробы – 0.2 мкл.

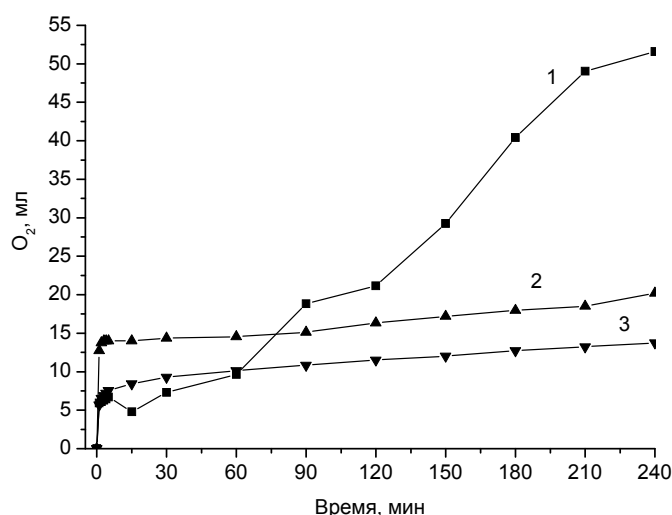
Результаты и обсуждение

Полученные данные по изучению содержания ионов металла (Fe^{2+} , Cu^{2+}) в к катализаторе свидетельствуют о том, что модифицированный хитозаном SiO_2 адсорбирует как ионы меди, так и ионы железа. При это формируются полимер-модифицированные каталитические системы с содержанием активной фазы ~ 1%. Наименьшее закрепление ионов меди наблюдается на немодифицированном оксиде кремния. Степень поглощения металла составила 81,5%. Содержание активной фазы ~ 0,8%.

Таблица 1 - Сорбция ионов металлов

Адсорбируемый ион	Композит	$m_{Me} \cdot 10^{-3}$ в исходном растворе, г	$m_{Me} \cdot 10^{-3}$ в растворе после сорбции, г	Степень поглощения Me	
				$г \cdot 10^{-3}$	%
Fe^{2+}	X3/ SiO_2	10,1	0,89	9,21	92,1
Cu^{2+}	X3/ SiO_2	10,1	0,85	9,25	92,5
Cu^{2+}	SiO_2	10,1	1,95	8,15	81,5

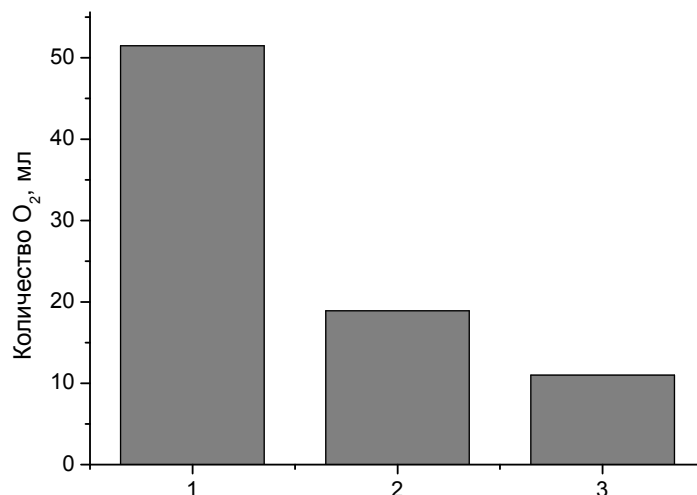
Были проведены эксперименты по изучению активности 1%Cu-X3/ SiO_2 , 1%Fe-X3/ SiO_2 , 0,8%Cu/ SiO_2 , каталитических систем при разложении пероксида водорода (рисунок 1, 2), так как окисление циклогексана пероксидом водорода включает две параллельные реакции: а) каталитическое окисление углеводорода активированным кислородом с образованием целевых продуктов; б) стехиометрическое разложение H_2O_2 на воду и неактивный молекулярный кислород, который выходит из системы в виде газа.



Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T=40$ °C, $P= 1$ атм, 240 мин

Рисунок 1 - Разложение пероксида водорода на синтезированных катализаторах:
1 - 1%Cu-X3/ SiO_2 ; 2 - 1%Fe-X3/ SiO_2 ; 3 - 0,8%Cu/ SiO_2

На медном хитозан-содержащем катализаторе наблюдается наиболее высокое выделение кислорода - 51,5 мл (рисунок 1). В присутствии железосодержащего катализатора количество выделившегося газа составило 18,9 мл. Система без полимера имеет низкие значения количества выделенного газа.



Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T=40$ °С, $P= 1$ атм, 240 мин

Рисунок 2 - Количество выделившегося кислорода при разложении пероксида водорода на синтезированных катализаторах: 1 – 1%Cu-X3/SiO₂; 2 – 1%Fe-X3/SiO₂; 3 – 0,8%Cu/SiO₂

В процессе окисления образуется только смесь двух соединений, часто называемых в литературе КА-ойл: циклогексанон и циклогексанол, т.е. селективность по КА-ойлу составляет 100% (таблица 1). В зависимости от природы катализатора изменяется только соотношение компонентов смеси.

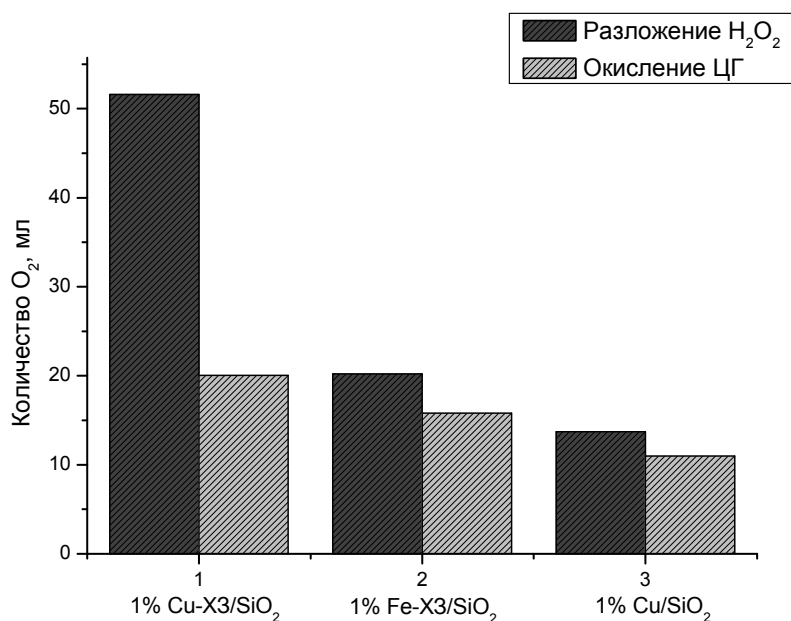
Таблица 1 - Окисление циклогексана на синтезированных хитозан-модифицированных катализаторах

Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T=40$ °С, $P= 1$ атм, 240 мин

Катализатор	Продукты реакции		Конверсия, %	S, %	S _{по КА-ойлу} , %
	ЦОН, %	ЦОЛ, %			
1% Fe-X3/ SiO ₂	6,0	5,4	11,4	S _{ЦОН} –52,9 S _{ЦОЛ} –43,6	100
1%Cu-X3/SiO ₂	11,8	10,9	22,7	S _{ЦОН} –51,9 S _{ЦОЛ} –48,1	100
0,8% Cu/SiO ₂	6,9	6,2	13,1	S _{ЦОН} – 52,7 S _{ЦОЛ} –42,3	100

Продукты реакции окисления циклогексана пероксидом водорода анализировались хроматографически. Результаты экспериментов показывают, что селективность по циклогексанону в присутствии систем, нанесенных на оксид кремния, имеет близкие значения 51,9-52,9%. Максимальная конверсия циклогексана наблюдается на медном хитозан-модифицированном катализаторе, нанесенном на оксид кремния и составляет 22,7%. Данный контакт проявил максимальную активность и в реакции разложения пероксида водорода.

При исследовании активности синтезированных катализаторов в реакциях разложения пероксида водорода и окислении циклогексана было установлено, что в процессе окисления циклогексана в сравнении с разложением H_2O_2 выделяется меньше кислорода, что свидетельствует об его участии в образовании кислородсодержащих соединений (рисунок 3).



Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T=40^\circ C$, $P = 1$ атм, 240 мин.

Рисунок 3 - Количество выделившегося кислорода при разложении H_2O_2 и окислении циклогексана на синтезированных системах

Выводы

Таким образом, изучены каталитические свойства хитозан-модифицированных катализаторов меди (II) и железа (II), закрепленных на оксид кремния, в реакциях разложения пероксида водорода и жидкофазного окисления циклогексана при $40^\circ C$ и атмосферном давлении.

Выбор металлов определялся их способностью к осуществлению окислительных процессов в составе оксидных катализаторов [21]. Данные спектrophотометрии подтвердили формирование полимер-модифицированных каталитических систем с содержанием активной фазы $\sim 1\%$.

Сопоставление данных по разложению пероксида водорода все изученные полимер-содержащие каталитические системы проявили активность в образования кислорода в процессе вышеуказанной реакции. Процесс образования молекулярного кислорода при разложении пероксида водорода преобладает над реакцией окисления циклогексана. Значения количества выделения кислорода при распаде H_2O_2 в присутствии катализаторов могут быть использованы для оценки активности металлсодержащих каталитических систем.

Показано, что катализатор, приготовленный без полимер-модификатора, проявляет меньшую способность к разложению пероксида водорода и окислению циклогексана. В присутствии полимера наблюдается наибольшее закрепление активной фазы на поверхности хитозан-модифицированного неорганического носителя, что способствует повышению их активности.

Работа выполнена в рамках научных грантов «Разработка процессов получения продукции газонефтехимии на основе реакций окислений» (0330/ГФ4) и «Создание полисахарид-содержащих композитов переходных металлов природными сорбентами Казахстана и их применение в катализе» (0331/ГФ4).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] P. Khirsariya, R. K. Mewada. Review of a cyclohexane oxidation reaction using heterogeneous catalyst, «International Journal of Engineering Development and Research», vol. 2, 4, 2014, pp. 3911-3914.
- [2] J. Zhou, X. Yang, Y. Wang, W. Chen. An efficient oxidation of cyclohexane over $Au@TiO_2/MCM-41$ catalyst prepared by photocatalytic reduction method using molecular oxygen as oxidant, «Catalysis Communications», vol. 46, 2014, pp. 228-233.

- [3] G. Huang, Y.-An Guo, H. Zhou, Shu-Kai Zhao, S.-Y. Liu, Ai-P. Wang, J.-F. Wei. Oxidation of cyclohexane with a new catalyst (TPPFeII)₂O supported on chitosan, «Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.», vol. 273, 2007, pp. 144-148.
- [4] G. Huang, Y.-An Guo. Aerobic oxidation of cyclohexane catalyzed by chitosan-supported cobalt tetraphenylporphyrin, «Chinese Journal of Catalysis», vol. 26, 2005, pp. 765-768.
- [5] Huang C., Zhang H.Y., Sun Z.Y., Liu Z.M. Chitosan-mediated synthesis of mesoporous α -Fe₂O₃ nanoparticles and their applications in catalyzing selective oxidation of cyclohexane, «Sci China Chem.», vol. 53, 2010, pp. 1502-1508.
- [6] G. Huang, C.-C. Guo, S.-S. Tang. Catalysis of cyclohexane oxidation with air using various chitosan-supported metallotetraphenylporphyrin complexes, «Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.», vol. 261, 2007, pp. 125-130.
- [7] J. Tong, Z. Li, C. Xia. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents, «Journal of Molecular Catalysis A: Chemical», vol. 231, 2005, pp. 197-203.
- [8] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace, E. L. Pires. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge, «Appl. Catal. A: Gen.», vol. 211, 2001, pp. 1-17.
- [9] Y. Matsumoto, M. Asami, M. Hashimoto, M. Misono. Alkane oxidation with mixed addenda heteropoly catalysts containing Ru(III) and Rh(III), «J. Mol. Catal. A: Chem.», vol. 114, 1996, pp. 161-168.
- [10] W. Nam, S. J. Yang, H. Kim. Catalytic oxygenation of alkenes and alkanes by oxygen donors catalyzed by cobalt-substituted polyoxotungstate, «Bull. Korean Chem. Soc.», vol. 17, 1996, pp. 625-630.
- [11] N. Mizuno. Synthesis of di-iron-containing inorganic synzyme, γ -SiW₁₀{Fe(OH₂)₂}₂O 386-, and the liquid-phase oxidation catalysis, «Catal. Surv. Jpn.», vol. 4, 2000, pp. 149-154.
- [12] S.S. Ray, M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, «Progress in Polymer Science», vol. 28, 2003, pp. 1539-1641.
- [13] D. Mansuy, J. F. Bartoli, P. Battioni, D. K. Lyon, R. G. Finke. Highly oxidation resistant inorganic-porphyrin analogue polyoxometalate oxidation catalysts. 2. Catalysis of olefin epoxidation and aliphatic and aromatic hydroxylations starting from α -P₂W₁₇O₆₁(Mn⁺+Br)(n-1) (Mn⁺ = Mn³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, «J. Am. Chem. Soc.», vol. 113, 1991, pp. 7222-7226.
- [14] D.P. Mohanty, Y.P. Palve, D. Sahoo and P.L. Nayak. Synthesis and Characterization of Chitosan/Cloisite 30B(MMT) Nanocomposite for Controlled Release of Anticancer Drug Curcumin, «International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Sciences», vol. 1, 2012, pp. 52-62.
- [15] N. V. Kramareva, E. D. Finashina, A. V. Kucherov, L. M. Kustov. Copper Complexes Stabilized by Chitosans: Peculiarities of the Structure, Redox, and Catalytic Properties, «Kinetics and Catalysis», vol. 44, 2003, pp. 793-800.
- [16] A.B. Sorokin, F. Quignard. Chitosan supported phthalocyanine complexes: Bifunctional catalysts with basic and oxidation active sites, «Applied Catalysis A: General. vol. 309, 2006, pp. 162-168.
- [17] X. Caia, H. Wanga, Q. Zhanga, J. Tonga, Z. Lei. Magnetically recyclable core-shell Fe₃O₄@chitosan-Schiff base complexes as efficient catalysts for aerobic oxidation of cyclohexene under mild conditions, «Journal of Molecular Catalysis A: Chemical», vol. 383-384, 2014, pp. 217-224.
- [18] Kumar S., Singhal, N., Singh R.K., Gupta P., Singh R., Jain S.L. Dual catalysis with magnetic chitosan: Direct synthesis of cyclic carbonates from olefins with carbon dioxide using isobutyraldehyde as the sacrificial reductant, «Dalton Trans.», vol. 44, 2015, pp. 11860-11866.
- [19] Baig R.B.N., Varma R.S. Copper on chitosan: A recyclable heterogeneous catalyst for azide-alkyne cycloaddition reactions in water, «Green Chem.», vol. 15, 2013, pp. 1839-1843.
- [20] Сафаров Р.З., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Окисление циклогексана на полимермодифицированном ферроцианидном комплексе Mn, закрепленном на алюмосиликате, «Изв. НАН РК. Серия хим.», 3, 2005, с. 3-10.
- [21] Гехман А.Е., Столяров И.П., Ершова Н.В., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. Гидропероксидное окисление трудноокисляемых субстратов: беспрецедентный разрыв связи С-С в алканах, окисление молекулярного азота, «Кинетика и катализ», том 45, 2004, с. 45-66.

REFERENCES

- [1] P. Khirsariya, R. K. Mewada. *International Journal of Engineering Development and Research*, **2014**, 2, 4, 3911-3914 (in Eng.).
- [2] J. Zhou, X. Yang, Y. Wang, W. Chen. *Catalysis Communications*, **2014**, 46, 228-233 (in Eng.).
- [3] G. Huang, Y.-An Guo, H. Zhou, Shu-Kai Zhao, S.-Y. Liu, Ai-P. Wang, J.-F. Wei. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, 273, 144-148 (in Eng.).
- [4] G. Huang, Y.-An Guo. *Chinese Journal of Catalysis*, **2005**, 26, 765-768 (in Eng.).
- [5] Huang C., Zhang H.Y., Sun Z.Y., Liu Z.M. *Sci. China Chem.*, **2010**, 53, 1502-1508 (in Eng.).
- [6] G. Huang, C.-C. Guo, S.-S. Tang. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **2007**, 261, 125-130 (in Eng.).
- [7] J. Tong, Z. Li, C. Xia. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 231, 197-203 (in Eng.).
- [8] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace, E. L. Pires. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 211, 1-17 (in Eng.).
- [9] Y. Matsumoto, M. Asami, M. Hashimoto, M. Misono. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 161-168 (in Eng.).
- [10] W. Nam, S. J. Yang, H. Kim. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1996**, 17, 625-630 (in Eng.).
- [11] N. Mizuno. *Catal. Surv. Jpn.*, **2000**, 4, 149-154 (in Eng.).
- [12] S.S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science*, **2003**, 28, 1539-1641 (in Eng.).
- [13] D. Mansuy, J. F. Bartoli, P. Battioni, D. K. Lyon, R. G. Finke. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7222-7226 (in Eng.).

- [14] D.P. Mohanty, Y.P. Palve, D. Sahoo and P.L.Nayak. *International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Sciences*, **2012**, 1, 52-62 (in Eng.).
- [15] N. V. Kramareva, E. D. Finashina, A. V. Kucherov, L. M. Kustov. *Kinetics and Catalysis*, **2003**, 44, 793-800 (in Eng.).
- [16] A.B. Sorokin, F. Quignard. *Applied Catalysis A: General*, **2006**, 309, 162-168 (in Eng.).
- [17] X. Caia, H. Wanga, Q. Zhanga, J. Tonga, Z. Lei. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2014**, 383-384, 217-224 (in Eng.).
- [18] Kumar S., Singhal, N., Singh R.K., Gupta P., Singh R., Jain S.L. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 11860-11866 (in Eng.).
- [19] Baig R.B.N., Varma R.S. *Green Chem.*, **2013**, 15, 1839-1843 (in Eng.).
- [20] Safarov R.Z., Kartonozhkina O.I., Zharmagambetova A.K. *Izv. NAN RK. Seriya him.*, **2005**, 3, 3-10 (in Russ.).
- [21] Gehman A.E., Stoljarov I.P., Ershova N.V., Moiseeva N.I., Moiseev I.I. *Kinetika i kataliz*, **2004**, 45, 45-66 (in Russ.).

**А.К. Жармагамбетова¹, А.С. Ауезханова¹,
А.И. Джумекеева¹, Е.А. Бектуров², С.Н.Ахметова¹**

¹ «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан;
² Абай атындағы Қазақ Ұлттық Педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

ЦИКЛОГЕКСАНДЫ ТОТЫҚТЫРУДЫҢ БЕКІТІЛГЕН ХИТОЗАН-МОДИФИЦИРЛЕНГЕН МЫС ЖӘНЕ ТЕМІР КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

Андатпа. Жұмсақ жағдайда сутектің асқын тотығымен циклогександы селективті тотықтыруға арналған полисахаридпен модифицирленген кремний оксидіне бекітілген (II) мыс және (II) темір катализаторлары алынды. Кремний оксидінің беті табиғи полимер – хитозанмен (ХЗ) модифицирленген. Салыстыру үшін полимерсіз дайындалған мыс жүйесі синтезделді. Катализаторларды дайындау әдісі тотықсыздандыру және қыздыру сатыларысыз іске асырылады. Спектрофотометр әдісі арқылы белсенді фаза - 1% хитозанмен модифицирленген катализаторлардың қалыптасуы көрсетілген. Полимерсіз жүйеде белсенді фаза 0,8% құрады. Катализатор құрамына макролиганда енгізу тасымалдағыштың бетінде метал иондардың бекітілуіне ықпал етеді.

Алынған бекітілген полимерметалды комплекстер 40°C температурада және атмосфералық қысымда H₂O₂ ыдырау және циклогександы сутектің асқын тотығымен парциалды тотықтыру процестерінде зерттелінді. Хитозанның бар болуы бекітілген мыс (II) және темірдің (II) полимер-металды комплекстерінің каталитикалық қасиеттеріне зор әсерін тигізетіні анықталды. Полимерсіз жүйе төмен каталитикалық белсенділік көрсетеді. Циклогександы сутектің асқын тотығымен селективті тотықтырудың оптималды катализаторы болып 1%Cu-ХЗ/SiO₂ табылады. Циклогексан конверсиясы бұл катализатордың қатысуында 22,7%, циклогексанон: циклоклогексанол (КА-ойл) қоспасы бойынша селективтілік 100 % құрайды.

Түйін сөздер: полимер-металды комплекс, хитозан, тотықтыру, циклогексан, сутек асқын тотығы, кремний оксиді.

Сведения об авторах:

Жармагамбетова Алима Кайнекеевна - доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, Кунаева 142, тел. 8(727)2916972, zhalima@mail.ru

Ауезханова Асемгуль Сейтхановна - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 8(727)2916972, a.assemgul@mail.ru

Джумекеева Айгуль Иембергеновна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 8(727)2916972.

Бектуров Есен Абикенович - Академик НАН РК, Казахский Национальный Педагогический Университет им. Абая. Адрес работы: 050010, Алматы, пр. Достык,13.

Ахметова Сандугаш Нурболовна - магистрант Казахского Национального Педагогического Университета им. Абая. Адрес учебы: 050010, Алматы, пр. Достык,13.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 51 – 55

UDC 544.77

G. Kurmangazhy¹, A. Sydykova¹,
B. Zhakipbayev², S. Tazhibayeva¹, K. Musabekov¹

¹Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan;²South Kazakhstan University named after M. AuezovGulnarkhank@gmail.com

SORPTION PROPERTIES OF FLASKS AND THEIR MAGNETIC COMPOSITES

Abstract. Adsorbents based on silica clay of Kiyngrackdeposit and their magnetic composites were obtained. It is shown that with increasing time of grinding in a ball mill to 30 minutes the specific area of the flask increases from 520 m²/kg to 1200 m²/kg, however, a further increase in the milling duration leads to a decrease in the efficiency of dispergation. By precipitation of salts of Fe (II) and Fe (III) with ammonium hydroxide in flasks suspension magnetic composites were prepared. By analysis of dispersity it was found that the most probable radius of flask particles is 4.0 μm, and composites – 4.6 microns. Adsorption of methylene blue on the surface of the flask and the composite flask-magnetite was studied. It is established that the main type of interactions between dye and adsorbent is the electrostatic attraction between the cations of methylene blue and ≡SiO⁻ - groups of the flasks. At high concentrations of dye adsorption is implemented by the mechanism of multi-molecular adsorption.

Key words: Flasks of Kiyngrackdeposit, magnetite, methylene blue, adsorption.

УДК 544.77

Г. Курмангажи¹, А.И. Сыдыкова¹,
Б.Е. Жакипбаев², С.М. Тажибаева¹, К.Б. Мусабеков¹

¹Казахский национальный университет им аль-Фараби, Алматы, Казахстан;²Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОПОК И ИХ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ

Аннотация. Получены адсорбенты на основе опок Кынгракского месторождения и их магнитных композитов. Показано, что при увеличении времени помола на шаровой мельнице до 30 минут удельная поверхность опок возрастает от 520 м²/кг, до 1200 м²/кг, однако дальнейшее увеличение длительности измельчения приводит к снижению эффективности диспергирования. Путем соосаждения солей Fe (II) и Fe (III) гидроксидом аммония в суспензии опок получены магнитные композиты опок. Методом дисперсионного анализа установлено, что наиболее вероятные радиусы частиц опок 4,0 мкм, а композитов – 4,6 мкм. Изучена адсорбция метиленового голубого на поверхности опок и композита опоки-магнетит. Установлено, что основным типом взаимодействий между красителем и адсорбентами является электростатическое притяжение между катионами метиленового голубого и ≡SiO⁻ группами опок. В области высоких концентраций красителя адсорбция реализуется по механизму полимолекулярной адсорбции.

Ключевые слова: опоки Кынгракского месторождения, магнетит, метиленовый голубой, адсорбция.

Введение

Глинистые минералы являются одними из наиболее удобных для переработки природных объектов. Они широко используются для получения строительных материалов, керамических

изделий [1,2]. В Казахстане имеются крупные залежи каолинитов, монтмориллонитов, бентонитов, диатомитов и опок. Среди них наименее изученными являются опоки. Особенность их состоит в том, что они являются наиболее обогащенными оксидами кремния, и это может служить основой для их использования в качестве источника силикатов при производстве стекла и теплоизоляционных материалов, а также сорбентов для извлечения поллютантов из сточных вод [3-5]. Высокая пористость позволяет проводить различные модификации с ними для целенаправленного изменения их свойств.

На юге Казахстана имеется несколько месторождений опок: Туркестанское, Туркестан-Урангайское, Кынгракское, Дарбазинское, Шымкентское, Жаусумкумское и Жилгинское. Опoki в них отличаются различным соотношением минерала и опокovidных глин, а также содержанием аморфного SiO_2 , которое, как правило, превышает 65 % [6,7]. Ввиду высокой пористости и большого содержания силикатных групп опоки могли бы служить носителями магнетита, а получаемые на их основе композиционные сорбенты имеют перспективу отделения от растворов с помощью магнитного поля. В связи с этим целью настоящего исследования является получение магнитных композитов опок и определение их сорбционной способности.

Экспериментальная часть

В работе использованы опоки Кынгракского месторождения. Процесс подготовки опок для исследования адсорбции заключался в предварительном диспергировании в шаровой мельнице при различной длительности помола.

Синтез магнетита проводили по методу Элмора с использованием солей двухвалентного и трехвалентного железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда» [8,9] в присутствии суспензии опок.

В качестве адсорбата использовали краситель метиленовый голубой (МГ). Опыты по адсорбции метиленового голубого проводили таким образом. Навеску адсорбента (глины или композита опока-магнетит) выдерживали в течение 24 ч в воде для набухания. Затем отделяли ее от воды и смешивали с раствором красителя, полученную смесь интенсивно перемешивали и выдерживали в течение 24 ч. После отделения раствора от твердой фазы определяли в нем содержание красителя. Анализ красителя проводили методом спектрофотометрии. Адсорбцию рассчитывали по формуле:

$$A = (C_1 - C_2) \cdot V / m,$$

где C_1 и C_2 – исходная и равновесная концентрации метиленового голубого, ммоль/л; V – объем раствора красителя; m – масса адсорбента, г.

Электронно-микроскопические снимки опок и их магнитных композитов получены с помощью электронного микроскопа Philips CM-10 при 100 кВ. Композиты магнитных глин заранее были диспергированы в ультраочищенной воде (система Milli Q). Аликвоты суспензий наносили на медную пластину.

Дисперсионный анализ суспензий опоки и композита опока-магнетит проводили методом седиментационного анализа по Фигуровскому [10].

Результаты и их обсуждение

Процесс диспергирования играет важную роль в эффективности адсорбции, поскольку от него зависит удельная поверхность адсорбента. Поэтому измельчение частиц опок на шаровой мельнице проводили при различной длительности помола в интервале 0 – 60 мин. Как видно из таблицы 1, при времени помола 30 минут достигается максимальная удельная поверхность, которая увеличивается от 500 $\text{м}^2/\text{кг}$ до 1200 $\text{м}^2/\text{кг}$. Однако дальнейшее увеличение времени измельчения приводит к снижению площади поверхности. Очевидно, чрезмерное измельчение частиц глины ведет к их агрегации, это вполне допустимо с учетом аморфности силикатов в их составе. Поэтому в дальнейших исследованиях использовали образцы, полученные путем измельчения в течение 30 мин.

Результаты опытов по адсорбции метиленового голубого на поверхности опоки и композита опока-магнетит (рис. 1) показывают, что в области малых исходных концентраций красителя сорбционная активность обоих сорбентов почти одинакова, однако с увеличением концентрации резко возрастает адсорбция на опоке. При этом величина адсорбции метиленового

голубого на поверхности опоки достигает $40 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г, а на композите опока-магнетит составляет $36 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г, эти значения согласуются с данными по адсорбции красителей на глинистых сорбентах и магнитных композитах [5]. Для объяснения различной сорбционной активности минерала опоки и его композита с магнетитом следует учесть, что частицы магнетита синтезируются именно в порах опоки. Как видно из электронно-микроскопических снимков (рис 2), размер пор опок довольно велик. Образованные частицы магнетита закрывают часть пор, что, в свою очередь, уменьшает удельную поверхность сорбента. Тем не менее, факт наличия сорбционных свойств магнитного композита опок является удовлетворительным для получения в перспективе магнитоуправляемых сорбентов и носителей лекарственных веществ.

Таблица 1 - Влияние времени измельчения опок на их удельную поверхность

Время, мин.	Удельная поверхность, м ² /кг	Радиус частиц, мкм
0	520	7,5
15	1050	4,6
30	1200	4,0
60	1090	3,8

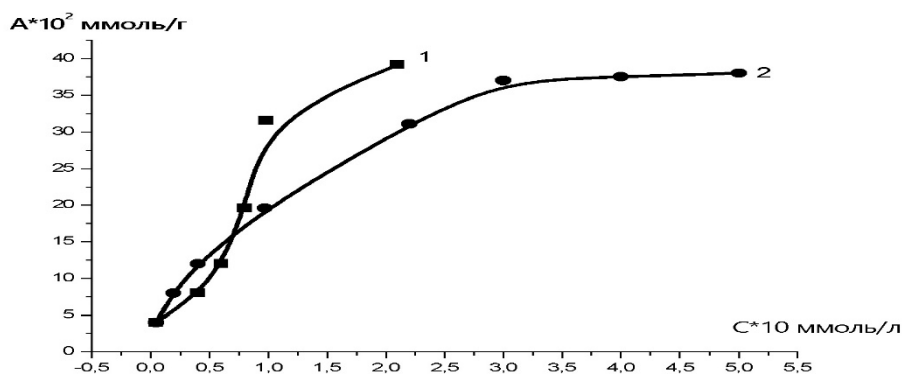


Рисунок 1 - Изотермы адсорбции метиленового голубого на поверхности опоки (1) и композита опока-магнетит (2). T = 298K

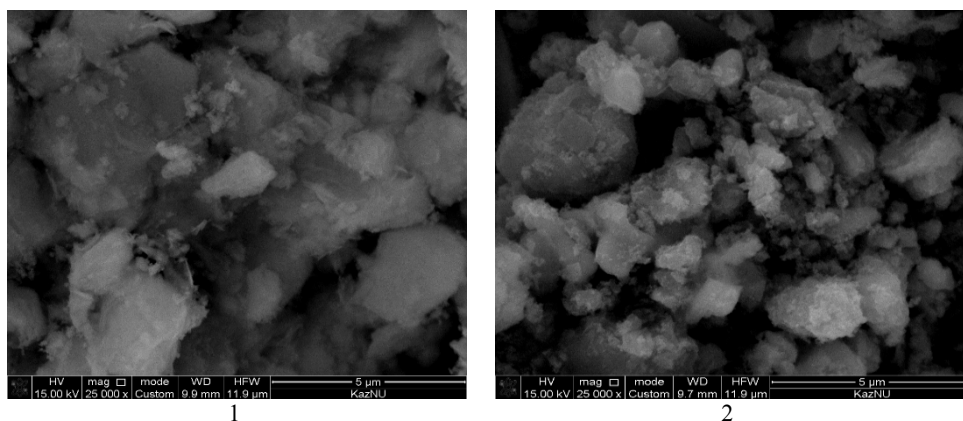


Рисунок 2 - Электронно-микроскопические снимки опок (1) и их магнитных композитов (2)

Наличие частиц магнетита в порах глин подтверждают также данные дисперсионного анализа опок и их композитов с магнетитом. как видно из рисунка 3, наиболее вероятный размер частиц в суспензии опок – 4,0 мкм, а в композите - 4,6 мкм. Действительно, размер частиц глин обычно находится в пределах нескольких микронов, а внедрение в них частиц магнетита, естественно, немного увеличивает их.

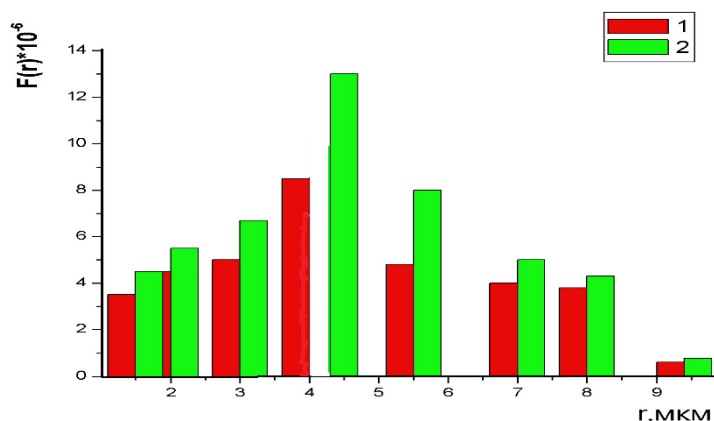


Рисунок 3 - Распределение частиц опоки (1) и композита опока-магнетит (2) по размерам

Что же касается механизма адсорбции метиленового голубого на поверхности опок, то, как видно из рис.1, изотерму адсорбции можно разбить на 2 части: область медленного повышения адсорбции (до изгиба кривой) и область резкого повышения адсорбции. Очевидно, при малых исходных концентрациях красителя его катионы взаимодействуют с $\equiv\text{SiO}^-$ группами поверхности опок за счет электростатических взаимодействий. При повышении концентрации возможна полимолекулярная адсорбция, когда на монослое адсорбата оседают избыточные ионы, образуя следующий слой за счет гидрофобных взаимодействий между неполярными участками ионов красителя.

Кроме того, взаимодействие молекул красителя с поверхностью опок может быть реализовано за счет ионного обмена по ионам натрия и калия.

Пересчет величин адсорбции на степень извлечения красителя из воды показывает (таблица 2), что опоки и их магнитные композиты обеспечивают очистку воды на 99,7-99,8 %.

Таблица 2 - Влияние исходной концентрации метиленового голубого на степень их извлечения с помощью опок и композита опока-магнетит.

Исходная концентрация МГ, ммоль/л	Степень извлечения МГ опоками, %	Степень извлечения МГ композитом опока-магнетит, %
1,0	99,7	99,8
2,0	99,7	99,8
3,0	99,8	99,0
5,0	98,0	96,9
8,0	97,3	95,2
10,0	95,0	93,4

Таким образом, опоки их магнитные композиты могут служить адсорбентами для очистки воды от катионных красителей. Установлено, что в области высоких концентраций красителя адсорбция на поверхности опок и их магнитных композитов осуществляется по механизму полимолекулярной адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чаус К.В., Чистов Ю.Д., Лабзина Ю.Д. Сырьевые материалы и добавки. Технология производства строительных материалов, изделий и конструкций. Учебник для вузов. М.: Стройиздат, 1988. - 448 с.
- [2] Горбачев Б.Ф., Васянов Г.П., Красникова Е.В. Каолины Орского Зауралья - сырьевая база для формирования в Приволжском федеральном округе специализированного горно-промышленного комплекса // Георесурсы. - 2015. - №4 (63). - С.25-32.
- [3] Жакипбаев Б.Е., Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н. Использование горных пород для получения пеностекла// Стекло и керамика. - 2013.- №4.- С.47-50.

- [4] Бишимбаев В.К., Есимов Б.О., Адырбаева Т.А., Руснак В.В., Егоров Ю.В. Минерально-сырьевая и технологическая база Южно-Казахстанского кластера строительных и силикатных материалов. – Алматы. 2009. – 266с.
- [5] Туранская С.П., Каминский А.Н., Кусяк Н.В., Туров В.В., Горбик П.П. Синтез, свойства и применение магнитоуправляемых адсорбентов // Поверхность. – 2012. – Вып. 4(19). – С. 266-292.
- [6] Кулинич Ю.В., Антоненко А.А., Потеха А.В., Баякунова С.Я., Гойколова Т.В. Месторождения горнорудного сырья Казахстана. Справочник. – Алматы: Министерство экологии и природных ресурсов РК. Т.3. 2000. – 233с.
- [7] Yessimov B., Zhakipbayev B. Foammaterial from naturalsourcesofamorphoussilica. Modernscience: ProblemsandPerspectives. V.4. InternationalCenterforEducation and Technology. USA. 2013. P.409-410.
- [8] Oliveira L.C.A., Rios R.V.R.A., Fabris J.D., Sapag K., GargV.K.,LagoR.M. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water // Appl. ClaySci. – 2003. – V. 22. – P. 169–177.
- [9] Galindo-Gonzalez C., de Vicente J., Ramos-Tejada M.M., Lopez-Lopez M.T., Gonzalez-Caballero F., Duran J.D.G. Preparation and sedimentation behavior in magnetic fields of magnetite-covered clay particles // Langmuir. – 2005. – V. 21. – P. 4410–4419.
- [10] Мусабеков К.Б., Тажибаева С.М., Омарова К.И., Коканбаев А.К., Кумаргалиева С.Ш., Адильбекова А.О., Оспанова Ж.Б., Есимова А.О., Оразымбетова А.Б. Лабораторные работы по коллоидной химии. Учебное пособие – Алматы: Қазақуниверситеті 2014. – 130 с.

REFERENCES

- [1] Chaus K.V., Chistov Ju.D., Labzina Ju.D. Syr'evyematerialy i dobavki.Tehnologijaproizvodstvastroitel'nyhmaterialov, izdelij i konstrukcij.Uchebnikdljavuzov. M.: Strojizdat, 1988. 448 s.
- [2] Gorbachev B.F., Vasjanov G.P., Krasnikova E.V. KaolinyOrskogoZaural'ja - syr'evajabazadljaformirovaniya v Privolzhskom federal'nom okruge specializirovannogo gorno-promyshlennogo kompleksa // Georesursy. 2015. №4 (63). S.25-32.
- [3] Zhakipbaev B.E., Spiridonov Ju.A., Sigaev V.N. Ispol'zovanie gornyh porod dlja poluchenija penostekla// Steklo i keramika. 2013. №4. S.47-50.
- [4] Bishimbaev V.K., Esimov B.O., Adyrbaeva T.A., Rusnak V.V., Egorov Ju.V. Mineral'no-syr'evaja i tehnologicheskaja baza Juzhno-Kazhastanskogo klastera stroitel'nyh i silikatnyh materialov. Almaty. 2009. 266s.
- [5] Turanskaja S.P., Kaminskij A.N., Kusjak N.V., Turov V.V., Gorbik P.P. Sintez, svojstva i primeneniemagnitoupjavlaemyhadsorbentov // Poverhnost'. 2012. Vyp. 4(19). S. 266-292.
- [6] Kulnich Ju.V., Antonenko A.A., Poteha A.V., Bajakunova S.Ja., Gojkolova T.V. Mestorozhdenija gornorudnogo syr'ja Kazahstana. Spravochnik. Almaty: Ministerstvo jekologii i prirodnyhresursov RK. T.3. 2000. – 233s
- [7] Yessimov B., Zhakipbayev B. Foam material from natural sources of amorphous silica. Modern science: Problems and Perspectives. V.4. International Center for Education and Technology. USA. 2013. P.409-410.
- [8] Oliveira L.C.A., Rios R.V.R.A., Fabris J.D., Sapag K., GargV.K.,LagoR.M. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water // Appl. Clay Sci. 2003. V. 22. P. 169–177.
- [9] Galindo-Gonzalez C., de Vicente J., Ramos-Tejada M.M., Lopez-Lopez M.T., Gonzalez-Caballero F., Duran J.D.G. Preparation and sedimentation behavior in magnetic fields of magnetite-covered clay particles // Langmuir. 2005. V. 21. P. 4410–4419.
- [10] Musabekov K.B., Tazhibaeva S.M., Omarova K.I., Kokanbaev A.K., Kumargalieva S.Sh., Adil'bekova A.O., Ospanova Zh.B., Esimova A.O., Orazymbetova A.B.. Laboratornye raboty po kolloidnoj himii.Uchebnoeposobie. Almaty: Қазақуниверситеті 2014. 130 s.

ӘОЖ: 544.77

¹Құрманғажы Г., ¹Сыдықова А.И., ²Жақыпбаев Б.Е., ¹Тәжібаева С.М., ¹Мұсабеков Қ.Б.

¹Әл-Фарабиатындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

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

ОПОКАЛАР МЕН ОЛАРДЫҢ МАГНИТТІК КОМПОЗИТТЕРІНІҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аннотация. Қыңырақ кенорны опокаларының және олардың магниттік композиттері негізінде адсорбенттер алынды. Опоканы шар диірменінде ұсату уақыты 30 минутқа жеткенде оның меншікті ауданы 520 м²/кг-нан 1200 м²/кг-ға дейін өсетіндігі, алайда ұсату уақытын бұдан асырған жағдайда дисперстеу пәрменділігі азаятындығы көрсетілді. Fe (II) и Fe (III) тұздарын опока суспензиясында аммоний гидроксидімен тұндыру арқылы опоканың магниттік композиті алынды. Дисперстік анализ әдісі көмегімен опока бөлшектерінің басым бөлігінің радиустары 4,0 мкм, ал композит бөлшектері 4,6 мкм құрайтындығы анықталды. Опока және опока-магнетиткомпозиітетінде метилен көгінің адсорбциясы зерттелді. Бояу мен адсорбенттердің әрекеттесуінің негізгі түрі болып метилен көгі мен опоканың ≡ SiO топтары арасындағы электростатикалық тартылыс күштері табылады. Бояудың жоғары концентрацияларында адсорбция полимолекулалық адсорбция механизмі бойынша іске асады.

Түйін сөздер: Қыңырақ кенорны опокалары, магнетит, метилен көгі, адсорбция.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 56 – 64

UDC 665.656.2;622.361.16

N.A.Zakarina¹, A.K.Akurpekova¹, L.S. Djumabaeva², D.A.Zhumadullaev¹

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

²Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty)

e-mail: n.zakarina@ifce.kz

ISOMERIZATION OF n-HEXANE OVER Pd-CATALYSTS SUPPORTED ON Al-Zr- PILLARED MONTMORILLONITE

Abstract. Pd/AlZrCaHMM-catalysts have been tested in the course of an isomerization of n-hexane. It is shown that conversion of n-hexane over Pd-catalysts slightly decreases by 0,35% and 0,1% with reduction of content of palladium. Conversion of n-hexane and a yield of isomers increase with growth of the temperature on both catalysts and at the temperature of 350⁰C reach constant values. Selectivity to C₆₊-isomers on catalysts with various quantities of Pd decreases from 96,7-95,0% at 250⁰C to 91,2-91,4% at 400⁰C. The quantity of products of hydrocracking on both catalysts does not exceed 0,4% even at 400⁰C. With introduction of a mordenite conversion of n-hexane increases in 2,3-1,5 times on the 0,1% Pd-catalyst at temperatures of 250 and 300⁰C. Growth of conversion of n-hexane with temperature increases on the 0,35% Pd-catalyst, the promoted mordenite, much lower.

The low-percentage 0.1%Pd-catalyst exceeds 0,35% Pd-catalyst in quantity of dimethylbutan and the total quantities of C₆₊- isomers (47,4% and 44,3%). Decrease in amount of palladium to 0,1% and modifying of Pd-catalysts by mordenite leads to strengthening the izomerization of properties with formation of significant amounts of mono - and the disubstituted isohexanes that is caused by growth of quantity of middle and strong acid centers found by ammonia thermal desorption method.

Key words: Isomerization, n-hexane, pillared montmorillonite, catalyst, palladium, aluminium, zirconium, acid center.

УДК 665.656.2;622.361.16

Н.А. Закарин¹, А.К. Акурпекова¹, Л.С. Джумабаева², Д.А. Жумадуллаев¹

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

²Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы)

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА Pd-КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ПИЛЛАРИРОВАННЫЙ Al-Zr- МОНТМОРИЛЛОНИТ

Аннотация. Pd/AlZrCaHMM-катализаторы были испытаны в процессе изомеризации н-гексана. Показано, что конверсия н-гексана на 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторах незначительно снижается с уменьшением содержания палладия. Конверсия н-гексана и выход изомеров растут с повышением температуры на обоих катализаторах и при температуре 350⁰C достигают постоянных значений. Селективность по C₆₊ изомерам на катализаторах с различным содержанием Pd снижается от 96,7-95,0% при 250⁰C до 91,2-91,4% при 400⁰C. Количество продуктов гидрокрекинга на обеих катализаторах не превышает 0,4% даже при 400⁰C. С введением морденита конверсия н-гексана растет в 2,3- 1,5 раза на 0,1%Pd-катализаторе при температурах 250 и 300⁰C. Рост конверсии н-гексана с повышением температуры на 0,35%Pd-катализаторе, промотированном морденитом, значительно ниже.

По количеству диметилбутанов и суммарному содержанию C₆₊изомеров (47,4%) низкопроцентный катализатор превосходит 0,35% Pd-катализатор (44,3%). Снижение количества палладия до 0,1% и модифицирование Pd-катализаторов морденитом приводят к усилению изомеризующих свойств с образованием

значительных количеств моно- и дизамещенных изогексанов, что обусловлено ростом количества средних и сильных кислотных центров, найденных методом термодесорбции аммиака.

Ключевые слова: изомеризация, н-гексан, столбчатый монтмориллонит, катализатор, палладий, алюминий, цирконий, кислотный центр.

Введение. Основными процессами, используемыми в нефтеперерабатывающей промышленности для получения высокооктановых моторных топлив, удовлетворяющих современным экологическим и эксплуатационным требованиям, являются процессы скелетной изомеризации и гидроизомеризации различных фракций нефти с получением разветвленных парафинов, обеспечивающих значительный рост октановых чисел топливных фракций [1-4]. Спрос на высококачественные моторные топлива с низким содержанием ароматических углеводородов и высоким содержанием экологически чистых изомеров, ведет к необходимости совершенствования катализаторов изомеризации [5-6].

К наиболее распространенным промышленным катализаторам изомеризации относятся Pt-содержащие системы, нанесенные на деалюминированный морденит с канальной системой пор. Трехмерная система каркаса морденита, построенная из цепочек пятичленных колец образует одномерную систему 12-членных каналов шириной $7,0 \times 6,5 \text{ \AA}$, связанных между собой в одном направлении восьмичленными каналами шириной $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$. Это катализаторы HS-10 фирмы UOP, катализатор EP-632 Французского института нефти, катализатор процесса Hysorag фирмы Sud-Chemie. Для большинства реакций, в которых используют морденитсодержащие катализаторы, канальная система морденита может рассматриваться как одномерная, так как диффузия больших молекул через малые (8-членные) каналы затруднена [7-8].

В качестве носителей для Pt и Pd-катализаторов изомеризации были предложены пилларированные различными оксидами слоистые алюмосиликаты (монтмориллонит), и было показано, что основным преимуществом таких катализаторов представляется их высокая селективность по изомерам [9-12]. Было замечено, что на разработанных катализаторах при температурах $250\text{-}300^\circ\text{C}$ реакции гидрокрекинга практически не идут, и только при более высоких температурах в продуктах реакции появляются небольшие количества газообразных $\text{C}_1\text{-C}_3$ углеводородов, образующихся в результате гидрокрекинга.

На примере реакции изомеризации н-гексана установлена более низкая изомеризующая активность Pd-катализаторов по сравнению с Pt, выражающаяся в небольшом снижении выходов 2,2-диметилбутана. Несмотря на это, практическое применение палладиевых катализаторов представляется вполне перспективным при условии нахождения эффективных кислотных промоторов для повышения выхода продуктов изомеризации и длительности их службы.

Цель данной работы - изучение влияния морденита и содержания палладия на текстурные и каталитические свойства Pd-катализаторов, нанесенных на алюминий - циркониевый столбчатый монтмориллонит в процессе изомеризации н-гексана.

Экспериментальная часть

Синтез столбчатого алюминиевого монтмориллонита (AlNaHMM) на основе Таганского MM описан нами ранее [13]. При синтезе пилларированных глин в качестве фиксирующего агента использован гидроксокомплекс алюминия предполагаемого состава $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, сокращенно (Al_{13}^{7+}) с четырехкоординированным атомом алюминия. Методика получения олигомерного (Al_{13}^{7+}) состоит в гидролизе водного раствора AlCl_3 водным раствором NaOH с соотношением $\text{OH}/\text{Al}^{3+}=2,5$ и конечным $\text{pH}=4,1$ в условиях интенсивного перемешивания.

Внедрение в межслоевые пространства монтмориллонита циркониевых комплексов $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, осуществляли по методике [14-16]. В синтезированных нами образцах соотношение Zr^{4+} /глина составляло 2,5 ммоль/г глины, а соотношение Al:Zr составляло 1:1. Палладий в количестве 0,35 и 0,1 масс.% вносили в пилларированный Al:Zr-монтмориллонит методом пропитки раствором PdCl_2 . Текстурные характеристики образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ACCUSORB.

Активность образцов в изомеризации н-гексана исследовали в проточном реакторе при варьировании температуры процесса в интервале $250\text{-}400^\circ\text{C}$. Процесс проводился в токе водорода при объемной скорости подачи сырья $0,82 \text{ час}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Физико-химические характеристики палладиевых катализаторов на Al-Zr-пилларированном монтмориллоните приведены в таблице 1. Как видно из таблицы 1 уменьшение содержания Pd от 0,35 до 0,1% в Pd/AlZrCaHMM приводит к небольшому снижению удельной поверхности образца от 167,6 до 165,0 м²/г. Общий объем пор растет от 0,175 см³/г до 0,180 см³/г. Расчет распределения пор по размерам показал, что при уменьшении содержания Pd от 0,35 до 0,1% количество микропор растет от 46,2 до 57,3% в то время как содержание мезопор снижается с 53,8 до 42,7%.

Из таблицы 1 видно, что введение морденита способствует росту удельной поверхности пилларированного монтмориллонита и палладиевых катализаторов на его основе. Удельная поверхность морденитсодержащих Pd-катализаторов растет на 61% и 29,8% при содержании палладия 0,35% и 0,1%, соответственно.

Таблица 1 - Удельная поверхность, эффективный объем пор и их распределение для Pd/AlZrCaHMM-катализаторов.

Образец	S, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры, (0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
AlZrCaHMM+HM	249,9	0,167	12,0-70,0	70,7	29,3
0,35%Pd/AlZrCaHMM	167,6	0,175	12,5-70,0	46,2	53,8
0,1%Pd/AlZrCaHMM	165,0	0,180	12,5-70,0	57,3	42,7
0,35% Pd/AlZrCaHMM+HM	228,6	0,153	12,0-70,0	54,0	46,0
0,1% Pd/AlZrCaHMM+HM	194,8	0,180	12,0-70,0	50,5	49,5

Введение морденита в Pd-катализаторы на Al-Zr-CaHMM, характеризуется ростом удельной поверхности и перераспределением пор по размерам по сравнению с Pd-катализаторами, нанесенными на CaHMM, пилларированный диоксидными структурами Al-Zr(1:1) без цеолита. Количество мезопор в 0,35%Pd/AlZrCaHMM составляет 53,8%, а с введением морденита количество мезопор снижается до 46%. На 0,1% Pd-катализаторе наблюдается обратная картина: в морденитсодержащем катализаторе количество мезопор растет с 42,7 до 49,5%.

Меняющуюся пористую структуру в зависимости от количества нанесенного палладия и наличия морденита наглядно иллюстрируют рисунок 1 и 2. Из рисунка 1 виден рост числа микропор и уменьшение количества мезопор в бесцеолитном Pd-катализаторе с уменьшением содержания палладия. С введением морденита количественное соотношение микро- и мезопор определяется количеством палладия в катализаторе. Для 0,1%Pd- катализатора содержание микропор падает, а мезопор растет с введением морденита. В случае 0,35% Pd- катализатора наблюдается обратная картина: количество микропор растет, а мезопор- уменьшается.

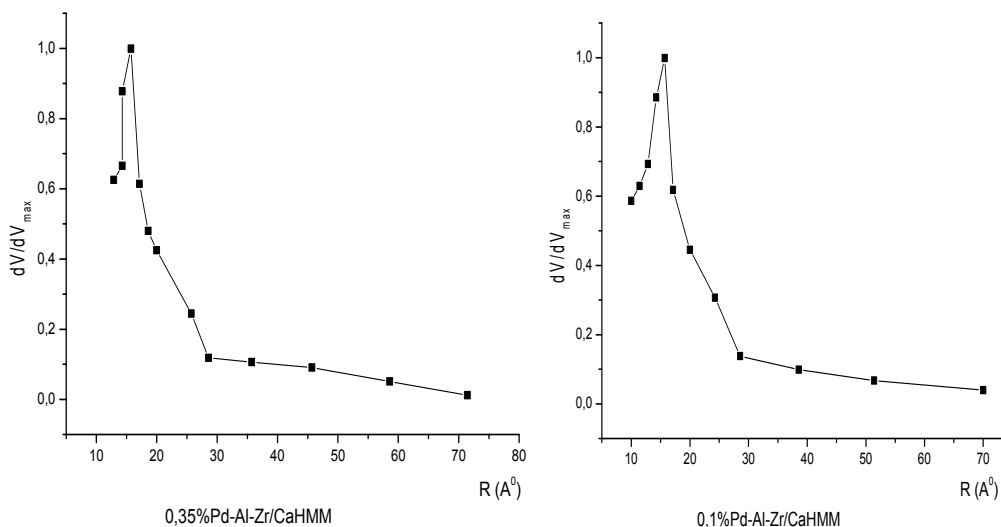
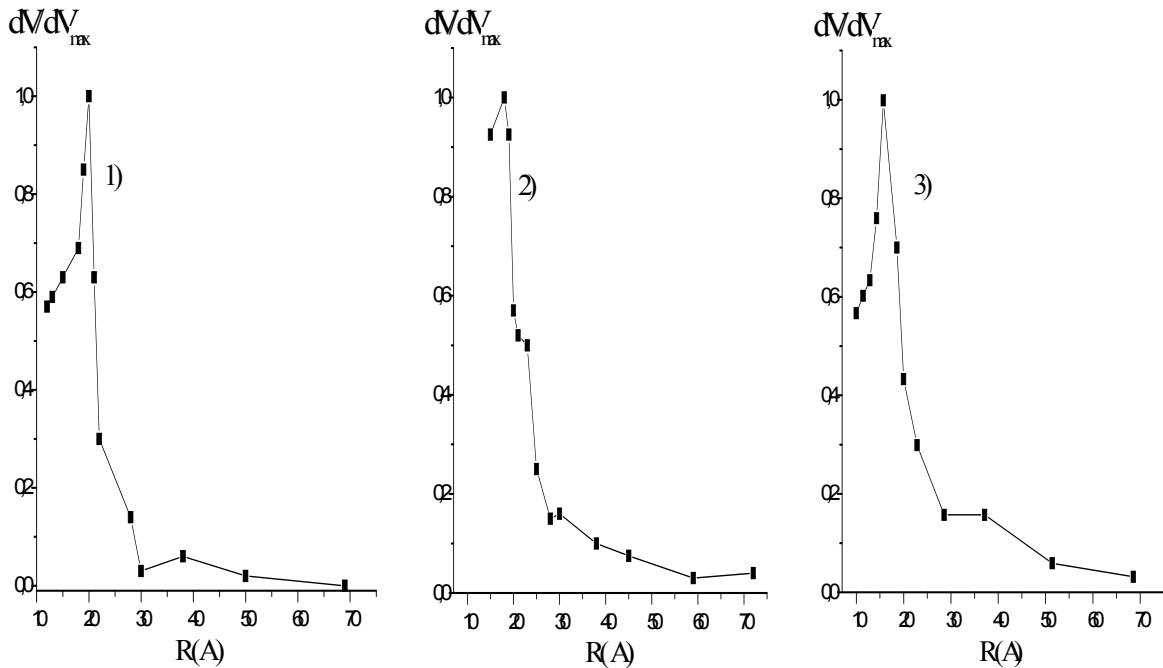


Рисунок 1 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам в Pd- AlZrCaHMM – композитных катализаторах в зависимости от содержания металла



Обозначения кривых: AlZrCaHMM+HM (1); 0,35% Pd/AlZrCaHMM+HM (2); 0,1% Pd/AlZrCaHMM+HM (3)
 Рисунок 2 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам на Pd- AlZrCaHMM+HM – композитном катализаторе в зависимости от содержания металла

Такое изменение текстурных характеристик катализаторов влияет и на их изомеризующую активность в процессе гидроконверсии н-гексана. Ранее нами на примере Pt/TiNaHMM- катализатора было найдено, что введение морденита в состав катализатора способствует усилению его гидроизомеризующей активности [17].

На рисунке 3 и табл. 2 показаны изменения конверсии н-гексана, выхода изогексанов, селективности по изомерам на 0,35% и 0,1% Pd-контактах в зависимости от температуры.

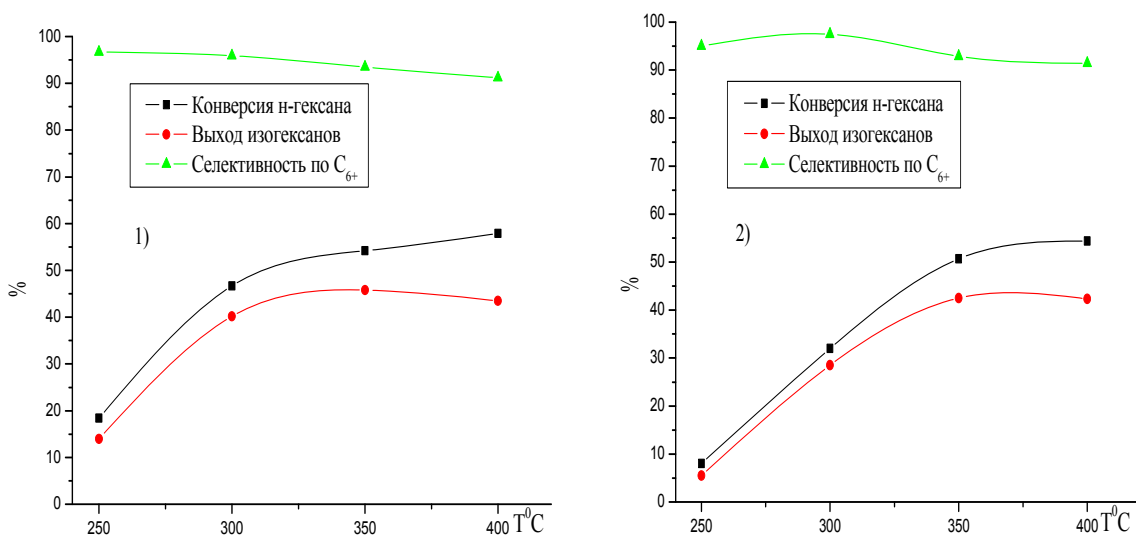


Рисунок 3 - Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,35%Pd/AlZrCaHMM (1); 0,1%Pd/AlZrCaHMM (2)- катализаторов в зависимости от температуры процесса

Проведённые испытания 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторов показали, что их активность незначительно снижается с уменьшением содержания палладия. Конверсия н-гексана и выход изомеров растут с повышением температуры на обоих катализаторах и при температуре 350⁰С достигают постоянных значений.

Таблица 2 - Изомеризация н-гексана на Pd/AlZrCaHMM- композитном катализаторе

Кат-р	Т, °С	α, %	S _{C₆} , %	S _{C₆₊} , %	Выход продуктов реакции, %												
					{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2М Б	2,2Д МБ	2М П	2,2 Д МП	2,4Д МП	2,2, 3Т МБ	3,3Д МП	2М Г	3М Г	3Э П	
0,35% Pd	250	18,4	76,1	96,7	-	0,2	0,4	8,4	5,6	-	-	3,2	0,3	0,2	0,1	-	
	300	46,7	86,1	95,9	0,3	0,7	0,9	19,8	20,4	0,1	0,1	2,2	1,0	0,6	0,3	0,3	
	350	54,2	84,5	93,5	0,4	0,8	2,3	23,4	22,4	0,3	0,5	1,9	1	0,4	0,3	0,5	
	400	57,9	75,1	91,2	0,4	0,8	3,9	22,7	20,8	0,7	2,2	1,9	3,6	0,3	0,3	0,3	
0,1% Pd	250	8,0	68,8	95,0	-	0,2	0,2	3,2	2,3	-	-	2,1	-	-	-	-	
	300	32,0	89,1	97,5	-	0,4	0,4	16,5	12,0	-	-	2,1	0,3	0,1	0,1	0,1	
	350	50,7	83,8	92,9	0,2	0,9	2,4	22,4	20,1	0,1	0,4	1,5	1,0	0,4	0,4	0,9	
	400	54,4	77,8	91,4	0,4	0,6	3,7	22,4	19,9	0,6	0,5	1,6	1,4	2,5	0,5	0,3	

На 0,35% Pd-катализаторе конверсия н-гексана при 400⁰С составляет 57,9%, которая снижается до 54,4% на 0,1% Pd-катализаторе при 400⁰С. Селективность по C₆₊ изомерам на катализаторах с различным содержанием Pd снижается от 96,7-95,0% при 250⁰С до 91,2-91,4% при 400⁰С. Количество продуктов гидрокрекинга на обеих катализаторах не превышает 0,4% даже при 400⁰С.

В таблице 3 и на рисунке 4 приведены данные по изомеризирующей активности Pd/AlZrCaHMM, модифицированном морденитом, в зависимости от содержания металла. Введение морденита в состав Pd/AlZrCaHMM оказывает значительное влияние на его активность и селективность. На 0,35%Pd/AlZrCaHMM+HM-катализаторе максимальный выход изогексанов, равный 44,3%, наблюдается при 300⁰С, в то время как на бeсцeолитном катализаторе более высокий выход изогексанов-45,8% был найден при 350⁰С. Дальнейшее повышение температуры снижает выход изогексанов на обеих катализаторах.

Таблица 3 - Изомеризация н-гексана на Pd/AlZrCaHMM+HM- композитном катализаторе

Кат-р	Т, °С	α, %	S _{C₆} , %	S _{C₆₊} , %	Выход продуктов реакции, %												
					{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2М Б	2,2Д МБ	2М П	2,2 Д МП	2,4Д МП	2,2, 3Т МБ	3,3Д МП	2М Г	3М Г	3Э П	
0,35% Pd	250	19,2	83,3	96,9	-	0,2	0,4	9,8	6,2	-	-	2,2	0,1	0,2	0,1	-	
	300	50,5	87,7	94,3	0,4	0,5	2,0	23,6	20,7	-	-	1,5	0,8	0,3	0,7	-	
	350	54,0	81,3	89,6	0,8	1,2	3,6	22,8	21,1	0,4	0,5	1,7	1,0	0,3	0,3	0,3	
	400	55,8	80,0	90,9	1,2	0,5	3,4	22,8	20,7	0,6	0,5	1,8	1,7	2,3	0,2	0,1	
0,1% Pd	250	18,7	78,6	96,8	-	0,2	0,4	8,8	5,9	-	-	2,9	0,4	0,1	0	0	
	300	46,1	89,6	96,3	0,2	0,3	1,2	21,2	20,1	-	-	2,0	0,6	0,1	0,2	0,2	
	350	56,9	83,3	90,7	0,9	0,8	3,6	24,5	22,9	0,1	0,5	1,7	1,1	0,2	0,3	0,3	
	400	52,3	77,4	92,5	0,8	0,7	2,4	20,3	20,2	0,6	0,5	2,4	1,5	0,8	1,6	0,5	

Сопоставление результатов, представленных в табл.2 и 3, показывает, что с введением морденита конверсия н-гексана растет в 2,3- 1,5 раза на 0,1%Pd-катализаторе при температурах 250 и 300⁰С. Рост конверсии н-гексана на 0,35%Pd-катализаторе, промотированном морденитом, значительно ниже.

Максимальный выход диметилбутана из н-гексана на 0,35% Pd-контакте, модифицированном морденитом, составляет 23,6% при 300⁰С. При уменьшении содержания палладия до 0,1% максимальный выход C₆-дизомеров растет до 24,5% при 350⁰С. По суммарному содержанию C₆₊-изомеров (47,4%) низкопроцентный катализатор также превосходит 0,35% Pd-катализатор(44,3%). Найдено, что в исследованном интервале температур селективность по C₆₊

изомерам для всех катализаторов сохраняется высокой 89,6– 96,9%. При этом выход продуктов гидрокрекинга немного ниже на 0,1% Pd-катализаторе, чем на 0,35% Pd-катализаторе. Однако количество продуктов гидрокрекинга не превышает 1,2% на 0,35%Pd/AlZrCaНММ+НМ при 400⁰С.

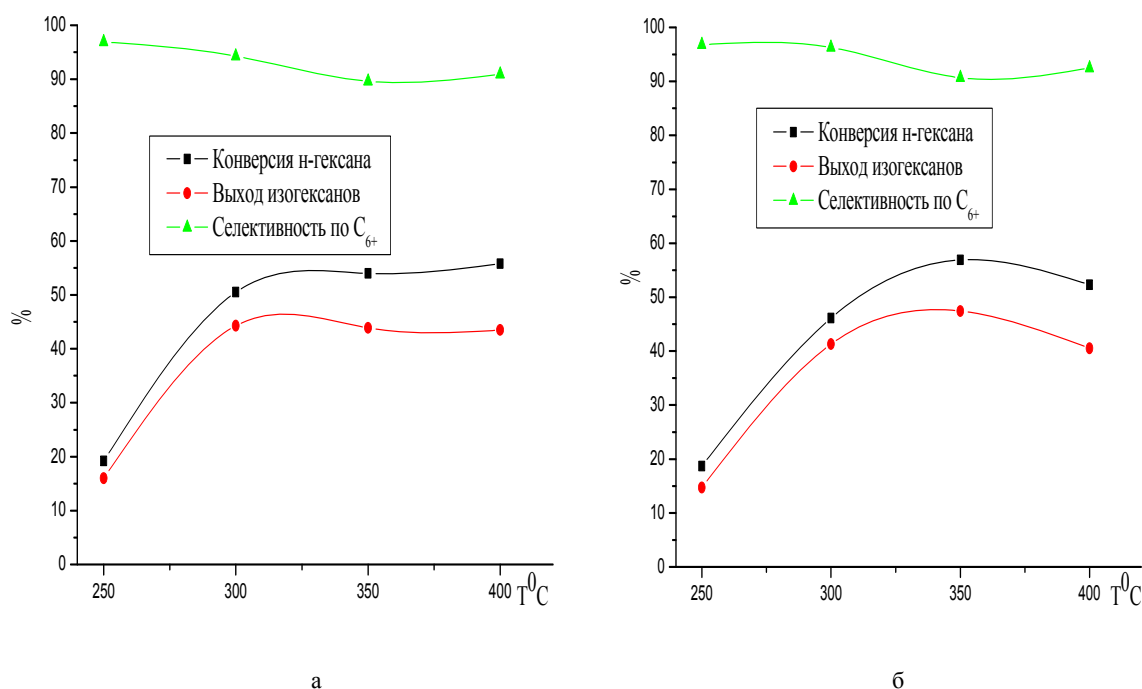


Рисунок 4 - Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,35%Pd/AlZrCaНММ+НМ (а); 0,1%Pd/AlZrCaНММ+НМ (б)- катализаторов в зависимости от температуры процесса

Анализ продуктов реакции показал, что изомеризация н-гексана на морденитсодержащих палладиевых катализаторах протекает с образованием C₄, C₅, C₆ и C₇- изомеров. Следует отметить, что 0,1%Pd/AlZrCaНММ+НМ по количеству образующихся ди- и монозамещенных изогексанов превосходит 0,35% Pd-катализатор. Для изопентанов и изогептанов характерен рост их количества с повышением температуры. Так, содержание изопентанов и изогептанов растет с 0,1 и 3,3% при температуре 250⁰ до 2,8 и 5,8% соответственно при 400⁰С.

Известно, что каталитические свойства бифункциональных катализаторов изомеризации n-алканов варьируются в соответствии с изменением природы и силы кислотных центров, благодаря увеличению доступности активных центров для реагирующих молекул. Количественные данные по распределению кислотных центров в зависимости от температуры десорбции аммиака представлены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что в случае бесцеолитных катализаторов с уменьшением количества палладия от 0,35 до 0,1% наблюдается уменьшение относительного общего количества кислых центров с 249,3 до 220,3%. Однако, содержание средних и сильных кислотных центров на этих катализаторах растет с уменьшением количества палладия, в то время как количество слабых кислотных центров уменьшается. Такое распределение кислотных центров должно способствовать росту изомеризующей активности Pd-катализаторов, что и наблюдалось нами экспериментально. Эти результаты согласуются с данными, полученными ранее при изучении изомеризующей активности Pd/морденит- катализаторов в реакции изомеризации н-пентана при варьировании содержания Pd [18]. Было обнаружено увеличение количества изомерных продуктов с уменьшением содержания палладия в катализаторе, что объясняется проявлением активности Н-формы морденита в изомеризации n-алканов, а рост концентрации палладия, который располагается в узких, непересекающихся каналах морденита создает дополнительные препятствия для проникновения молекул углеводородов и это приводит к снижению активности катализаторов. Значительный рост изомеризующей активности при уменьшении количества палладия наблюдался также на Pd-катализаторе, нанесенном на сульфатированный ZrO₂[19-20].

Таблица 4 - Кислотные свойства бescеолитных и морденитсодержащих 0,1 и 0,35% Pd/Al:Zr CaHMM- катализаторов

Образец	Содержание к.ц	Кислотные центры			
		Слабые <200 ⁰ С	Средние 200-300 ⁰ С	Сильные >300 ⁰ С	Общая кислотность
0,1%Pd/Al:Zr CaHMM	%	45,04	42,52	12,44	100
	Мкмоль NH ₃ /г	99,23	93,67	27,41	220,31
0,1%Pd/Al:Zr CaHMM +HM	%	41,94	44,61	13,45	100
	Мкмоль NH ₃ /г	88,49	94,13	28,38	211,00
0,35%Pd/Al:Zr CaHMM	%	47,80	40,24	11,96	100
	Мкмоль NH ₃ /г	119,17	100,31	29,82	249,3
0,35%Pd/Al:Zr CaHMM +HM	%	44,51	42,55	12,94	100
	Мкмоль NH ₃ /г	102,38	97,87	29,76	230,01
Al:ZrCaHMM +HM	%	31,17	46,00	22,83	100
	Мкмоль NH ₃ /г	60	88,54	43,94	192,48

Аналогичное перераспределение кислотных центров по силе наблюдается при модифицировании катализаторов морденитом: при небольшом снижении суммарного количества кислотных центров различной силы при введении морденита уменьшается количество слабых к. ц., а содержание средних и сильных возрастает (таблица 4).

Выводы. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что снижение количества палладия до 0,1% и модифицирование Pd-катализаторов морденитом приводят к усилению изомеризирующих свойств с образованием значительных количеств моно- и дизамещенных изогексанов, что обусловлено ростом количества средних и сильных к. ц.

С учетом полученных в этой статье данных о высокой изомеризирующей активности низкопроцентных Pd-катализаторов и их более низкой стоимости по сравнению с платиной, представляется перспективным

практическое использование палладиевых катализаторов в этом процессе.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена в рамках проекта 0256/ГФ4 «Регулирование физико-химических и каталитических свойств модифицированных слоистых алюмосиликатов для синтеза высокооктановых изомеров из n-парафинов нефти».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т. Исследование низко- и среднетемпературной изомеризации пентангексановой фракции // Нефтегазовое дело -2013. -№1. -С.341-348.
- [2] Липидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А. и др. Изомеризация n-гексана на Pt-содержащих цеолитах L и эрионите // Нефтепереработка и нефтехимия -2005. -№7. - С.9-12.
- [3] Тураносов А.В., Гоев М.М., Коронатов Н.Н., Богданчик Н.Л. и др. Применение процесса изомеризации «Изомалк-2» на установке Л-35-11/300 // Нефтепереработка и нефтехимия –2011. -№5. -С.14-16.
- [4] Смирнов В.К., Талисман Е.Л., Капустин В.М., Бабаева И.А. и др. Промышленный опыт среднетемпературной изомеризации легкой бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия –2005. -№2. -С.14-17.
- [5] Травкина О.С., Куватова Р.З., Павлова И.Н. и др. Изомеризация n- гексана в присутствии катализатора на основе гранулированного морденита без связующих веществ // Нефтехимия –2015. -№5. -С.826-837.
- [6] Скорникова С.А., Киселева Т.П., Целютина М.И. и др. Изомеризация n-гексана на платиносодержащих цеолитных катализаторах // Вестник Иркутского государственного технического университета –2010. -№4. -С.147-151.
- [7] Тагиев Д.Б., Иманова Р.В., Стариков Р.В. и др. Конверсия n-бутана в изопарафины на модифицированных морденит-циркониевых катализаторах // Нефтехимия –2008. -№1. -С.29-32.
- [8] Смоликов М.Д., Шкуренок В.А., Яблокова С.С. Изомеризация n-гептана на катализаторах Pt/MOR/Al₂O₃ // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности –2014. -№2. -С.51-58.
- [9] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. Applied Catal. 2001, Vol.207. P.323-332.
- [10] Закарина Н.А., Акулова Г.В., Малимбаева М.М. Pt- и Pd-катализаторы на Al Zr-монтмориллоните в реакции изомеризации n-гексана // «Современные проблемы химической физики», посвященная 50-летию Института химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения, г. Ереван, 9-12 октября 2012г. - С. 146-147.
- [11] Zakarina N. A., Volkova L. D., Akurpekova A. K., Komashko L. V. Isomerization of -hexane on platinum, palladium, and nickel catalysts deposited on columnar montmorillonite // Petroleum Chemistry. – 2008. Vol. 48. – №3, P. 187-193.

- [12] Акурпекова А.К., Волкова Л.Д., Закарина Н.А. Изомеризация н-гексана на Pt-, Pd- и Ni-катализаторах на-pillарированном биметаллическом алюминий-титановом монтмориллоните //Известия НАН РК. серия химическая. – 2007. - №5. - С.51–55.
- [13] Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Волкова Л.Д., Григорьева В.П., Шаповалов А.А. Изомеризация н-гексана на Pd-содержащем столбчатом алюминиевом монтмориллоните. Известия НАН РК, Серия химическая. 2005. №5. С.3-7.
- [14] Gil A., Massinon., Grange P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays // Microporous Materials -1995 -Vol. 4, №5. –P. 369-378.
- [15] Малимбаева М.М., Закарина Н.А., Акулова Г.В. Pt- катализаторы на столбчатом цирконийсодержащем монтмориллоните в изомеризации н-гексана //Известия НАН РК. Сер.хим. -2007. -№3. –С. 27-31.
- [16] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. Catalytic behaviour of combined palladium – acid catalysts: use of Al and Zr - pillared montmorillonite as supports. Part I: Reactivity of linear branched and cyclic hexane hydrocarbons // Applied Catal. – 2001. – Vol.207. – P.323-332.
- [17] Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурпекова А.К., Комашко Л.В., Яскевич В.И. Изомеризация н-гексана на Pt цеолитсодержащем столбчатом титановом монтмориллоните //Нефтепереработка и нефтехимия. - 2015. -№3. – С. 21- 23.
- [18] Харламов В.В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах //Нефтехимия -1998, Т. 38, 6. С. 439-457.
- [19] Казаков М.О, Лавренов А.В, Бельская О.Б, Финевич В.П. Влияние природы металлического компонента на свойства бифункционального катализатора изомеризации алканов. //Конференция молодых ученых по нефтехимии к 100-летию со дня рождения проф. А.Ф Платэ. 3-6 октября 2006г. г. Звенигород - С. 51.
- [20] Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Затолокина Е.В. Исследование Pt/SO₄/ZrO₂ систем, нанесенных на SiO₂ и Al₂O₃, в реакции изомеризации н-гексана //Химия в интересах устойчивого развития . - 2013. -№1. – С. 47- 53.

REFERENCES

- [1] Ivanova A.A., Gil'mutdinov A.T. *Neftegazovoe delo*, **2013**, 1, 341-348 (in Russ.).
- [2] Lapidus A.L. Mentyukov D.A. Dergachev A.A. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2013**, 7, 9-12 (in Russ.).
- [3] Turanov A.V., Goev M.M. Koronotov N.N., Bogdanchik N.L. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2011**, 5, 14-16 (in Russ.).
- [4] Smirnov V.K. Talisman E.L., Kapustin V.M., Babaeva I.A. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya* **2005**, 2, 14-17 (in Russ.).
- [5] Travkina O.S., Kuvatova R.Z., Pavlova I.N., i dr. *Neftekhimiya*, **2015**, 5, 826-837 (in Russ.).
- [6] Skornikova S.A., Kiseleva T.P., Celyutina M.I. i dr. *Vestnik irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2010, 4, 147-151 (in Russ.).
- [7] Tagiev D.B., Imanova R.V., Starikov R.V. i dr. *Neftekhimiya*, **2008**, 1, 29-32. (in Russ.).
- [8] Smolikov M.D., SHkurenok V.A., Yablokova S.S. *Kataliz v neftepererabatyvayushchej promyshlennosti*, **2014**, 2, 51-58 (in Russ.).
- [9] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. *Applied Catal.* **2001**, 207, 323-332.
- [10] Zakarina N.A., Akulova G.V., Malimbaeva M.M. *Sovremennye problemy himicheskoy fiziki», posvyashchennaya 50-letiyu Instituta himicheskoy fiziki im. A.B. Nalbandyana*, 9-12 oktyabrya, **2012**, 146-147 (in Russ.).
- [11] Zakarina N. A., Volkova L. D., Akurpekova A. K., Komashko L. V. *Petroleum Chemistry*. **2008**, 48, 3, 187-193.
- [12] Akurpekova A.K., Volkova L.D., Zakarina N.A. *Izvestiya NAN RK. seriya himicheskaya* **2007**, 5, 51–55 (in Russ.).
- [13] Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Volkova L.D., Grigor'eva V.P., SHapovalov A.A. *Izvestiya NAN RK, Ceriya himicheskaya*, **2005**, 5, 3-7 (in Russ.).
- [14] Gil A., Massinon., Grange P. *Microporous Materials* **1995**, 4, 5, 369-378.
- [15] Malimbaeva M.M., Zakarina N.A., Akulova G.V. *Izvestiya NAN RK. Ser.him.* **2007**, 3. 27-31 (in Russ.).
- [16] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. *Applied Catal*, **2001**, 207, 323-332.
- [17] Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K., Komashko L.V., YAskevich V.I. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2015**, 3, 21- 23 (in Russ.).
- [18] Harlamov V.V. *Neftekhimiya* **1998**, 38, 6, 439-457 (in Russ.).
- [19] Kazakov M.O, Lavrenov A.V, Bel'skaya O.B, Finevich V.P. *Konferenciya molodyh uchenyh po neftekhimii k 100-letiyu so dnya rozhdeniya prof. A.F Plateh*. 3-6 oktyabrya, **2006**, Zvenigorod, 51 (in Russ.).
- [20] Bikmetova L.I., Kazancev K.V., Zatolokina E.V. *Issledovanie Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*, **2013**, 1, 47-53 (in Russ.).

Н.А. Закарина¹, А.К. Ақурпекова¹, Л.С. Джумабаева², Д.А. Жумадуллаев¹

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

²Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы қ., Қазақстан

Al-Zr-ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН МОНТМОРИЛЛОНИТКЕ ҚОНДЫРЫЛҒАН Pd-КАТАЛИЗАТОРЛАРДАҒЫ Н-ГЕКСАН ИЗОМЕРИЗАЦИЯСЫ

Аннотация. Қ-гександы изомерлеу процесінде Pd/AlZrCaНММ-катализаторлары сынақтан өткізілді. 0,35% және 0,1% палладийлі катализаторларда палладий құрамының азаюымен қ-гексан конверсиясы аз ғана төмендейтіні көрсетілді. Екі катализаторда да температураның жоғарылауымен қ-гексан конверсиясы мен изомерлер шығымы артады және 350⁰С температурада тұрақты мәнге жетеді. Әртүрлі құрамды палладийлі катализаторларда C₆₊ изомерлер селективтілігі 250⁰С кезінде 96,7-ден - 95,0% дейін, 400⁰С кезінде 91,2-ден - 91,4% дейін төмендейді. Гидрокрекинг өнімдерінің мөлшері екі катализаторда да 0,4%-дан аспайды, тіпті 400⁰С кезінде де. Морденит енгізгенде 0,1%Pd-катализаторында 250 және 300⁰С кездерінде н-гексан конверсиясы 2,3- 1,5 есе өседі. Температураны көтергендегі қ-гексан конверсиясының артуы морденит енгізілген 0,35%Pd-катализаторда айтарлықтай төмен.

Диметилбутандар мен C₆₊изомерлерінің қосынды мәні (47,4%) бойынша төменпайызды катализатор 0,35% Pd-катализаторынан(44,3%) асып түседі. Палладий мөлшерін 0,1% дейін төмендету және Pd-катализаторларын морденитпен түрлендіру аммиактың термодесорбциясы әдісі арқылы анықталған орташа және күшті қышқылды орталықтар санының өсуінен моно- және қос орынбасарлы изогександардың пайда болуымен изомерлеуші қасиеттерінің артуына әкеледі.

Түйін сөздер: изомеризация, қ-гексан, бағаналы монтмориллонит, катализатор, палладий, алюминий, цирконий, қышқылды орталықтар.

Сведения об авторах:

Закарина Н. А. - д.х.н., проф. Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90 nelly_zakarina@rambler.ru;

Ақурпекова А.К. - к.х.н., с.н.с. Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90, akurpekova@mail.ru;

Джумабаева Л.С. - PhD-докторант, Алматы, ул. Сатпаева 22, КазННТУ им. К.И. Сатпаева djumabaevals@mail.ru;

Жумадуллаев Д.А. - м.н.с., Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90 dauletmmm@mail.ru

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 65 – 72

UDC 547.1.661.123

A. Zharmagambetova, A. Zamanbekova, A. Jumekeyeva, N. Tumabayev

D. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

STUDY OF NICKEL CATALYSTS IN HYDROGENATION OF ACETYLENE ALCOHOLS AT LOW-TEMPERATURE

Abstracts. Methods for the preparation of 0.7% nickel-based nanosized catalysts supported on oxides have been developed. The effect of the polymer on the catalytic activity of 0.7% Ni-polymer/ZnO catalyst in the hydrogenation of 3,7,11,15-tetramethylhexadecyn-1-ol-3 has been studied. It was found that the activity, selectivity and stability of polymer-containing catalysts are higher than those prepared without polymers. The polymer treatment of the catalyst influenced mostly on stability (TON), which increases by 2-4 times compared to catalytic systems prepared without polymers. The most active catalysts were Ni-polymer complexes fixed on magnesium and zinc oxides, characterized by a low specific surface area (6.8 and 7.5 m²/g, respectively).

The optimal catalyst for the selective hydrogenation of 3,7,11,15-tetramethylhexadecyn-1-ol at atmospheric hydrogen pressure and 40° C was 0.7% Ni-PEG/ MgO. Hydrogenation rate was 6.3 × 10⁻⁵ mol/s/l) with the selectivity to alkenol of 80%. The number of catalytic cycles per 1 Ni atom l (TON) was 1700.

Electron microscopy (TEM and SEM) study showed formation of uniformly distributed net-shape polymer-metal complex on the surface of supports with nickel nanoparticles of 2-6 nm fixed in polymer.

Keywords: nano-sized particles, polymer-metal complex, 3,7,11,15-tetramethylhexadecyn-1-ol, polyethylene glycol, polyvinylpyrrolidone, polyhexamethyleneguanidine.

УДК 547.1.661.123

А.К. Жармагамбетова, А.Т. Заманбекова, А.И. Джумекеева, Н.Ж. Тумабаев

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

ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Резюме. Разработаны способы получения 0,7%-ных нанесенных на оксиды наноразмерных никелевых катализаторов. Исследовано влияние природы полимера на каталитическую активность 0,7%Ni-полимер/ZnO катализатора в гидрировании 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3. Установлено, что активность, селективность и стабильность полимер-содержащих катализаторов выше, чем систем, приготовленных без полимера. Наибольшее влияние обработка полимером оказывает на стабильность (TON), которая возрастает в 2-4 раза по сравнению с каталитическими системами, приготовленными без полимеров. Наибольшую активность показали комплексы Ni с полимерами, закрепленные на оксидах магния и цинка, характеризующиеся малой удельной поверхностью (6,8 и 7,5 м²/г, соответственно).

Оптимальным катализатором для процесса селективного гидрирования 3,7,11,15-тетраметил-гексадецин-1-ола-3 при атмосферном давлении водорода и температуре 40°С является 0,7%Ni-ПЭГ/MgO. Гидрирование осуществляется со скоростью (6,3•10⁻⁵ моль/л.с) и селективностью по олефиновым производным 80%. Число каталитических циклов на 1 атом никеля (TON) составляет 1700.

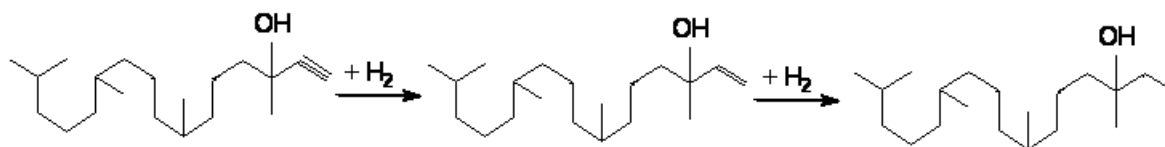
Методом электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ) показано формирование поверхности носителей однородных равномерно распределенных клубков полимерметаллических комплексов с размерами 30-40 нм, в которых обнаружены наночастицы никеля с размерами 2-6 нм.

Ключевые слова: наноразмерные частицы, полимерметаллический комплекс, 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ол-3, полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон, полигексаметиленгуанидин.

Введение

В последние годы благодаря развитию нанотехнологий появилась возможность направленного конструирования новых типов катализаторов с однородными наноразмерными частицами (НРЧ) активной фазы. Для стабилизации, микрокапсулирования, модифицирования НРЧ катализаторов во многих методиках используются полимеры [1-8]. Формирующиеся таким образом каталитические системы показали высокую активность, селективность и стабильность при гидрировании различных классов непредельных соединений [9, 10]. Однако существенным недостатком полимерметаллических катализаторов (ПМК) является затрудненный перенос субстрата к активным центрам (НРЧ металлов), расположенным внутри полимерной матрицы. Для снижения влияния диффузионного фактора нами предложен простой способ закрепления тонкого слоя ПМК на поверхности неорганических сорбентов (природные и синтетические цеолиты, оксиды металлов) [11-13]. Разработанная методика позволяет значительно снизить содержание дорогостоящих металлов платиновой группы в катализаторах, повысить их эффективность в низкотемпературных процессах гидрогенизации и проводить процесс при атмосферном давлении [13-22].

В настоящей работе исследовалось поведение 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола (C_{20} ацетиленовый спирт) в присутствии низкопроцентного полимермодифицированного никелевого нанесенного катализатора. Гидрирование C_{20} ацетиленового спирта на исследуемых катализаторах осуществляется с образованием этиленового производного и последующим его превращением в насыщенный спирт:



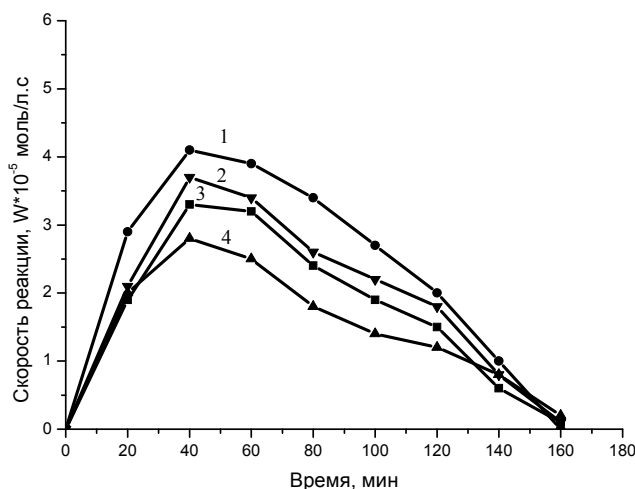
Экспериментальная часть

В ходе выполнения исследований были изучены нанесенные на неорганическую подложку низкопроцентные никелевые катализаторы, модифицированные следующими полимерами: полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВПД) и полигексаметиленгуанидин (ПГМГ). Никельсодержащие катализаторы готовились последовательным закреплением полимера, а затем нанесением ионов металла на неорганические оксиды [23]. При приготовлении катализатора на оксиде цинка методом ФЭЖ было установлено, что независимо от количества вводимого полимера и никеля, на поверхности носителя адсорбируется не более 0,7 вес.% металла, поэтому все последующие исследования каталитических свойств полимермодифицированных нанесенных никелевых комплексов проводились на 0,7%-ных катализаторах. При исследовании природы носителя на каталитическую активность полимер-протектированных никелевых катализаторов были исследованы следующие неорганические оксиды: оксид магния, оксид цинка и оксид алюминия. Разработанные никелевые системы тестировались в гидрировании 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола (C_{20} ацетиленового спирта) в мягких условиях при атмосферном давлении водорода и температуре $40^{\circ}C$. В качестве растворителя был взят этанол. Физико-химические характеристики были изучены методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии.

Результаты и их обсуждение

Были синтезированы 0,7%Ni/ZnO катализаторы, модифицированные полиэтиленгликолем (ПЭГ), поливинилпирролидоном (ПВПД), полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и исследованы в реакциях гидрирования 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 (C_{20} ацетиленового спирта). По

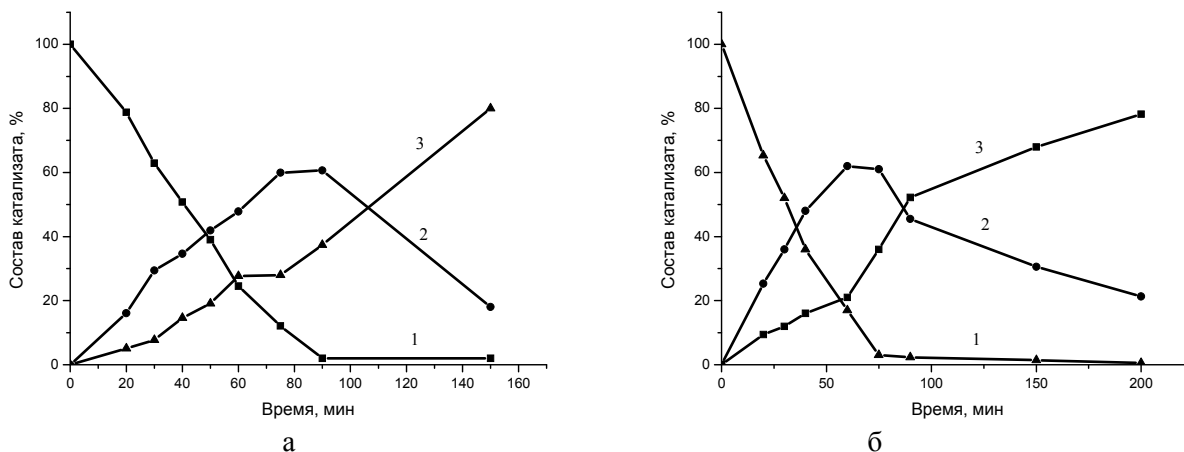
уменьшению активности изученные катализаторы располагаются в ряд: $0,7\%Ni\text{-ПЭГ}/ZnO$ ($4,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.с) > $0,7\%Ni\text{-ПВПД}/ZnO$ ($3,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л.с) > $0,7\%Ni\text{-ПГМГ}/ZnO$ ($3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.с) > $0,7\%Ni/ZnO$ ($2,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.с) (рисунок 1).



Обозначения кривых: 1-ПЭГ; 2-ПВПД; 3-ПГМГ; 4-без полимера
Условия опыта: $T_{\text{он}}^0 = 40^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ атм, $m_{\text{кат}} = 0,05\text{г}$, растворитель - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Рисунок 1 – Гидрирование ацетиленового спирта C_{20} на $0,7\%$ Ni-полимер/ ZnO катализаторах

Селективность никельсодержащих каталитических систем, приготовленных без обработки полимера ниже, по сравнению с катализатором модифицированным полимером, которая увеличивается от $62,0\%$ до 79% (рисунок 2). Одновременно с гидрированием тройной связи восстанавливается образующаяся двойная связь.



Обозначения кривых: 1- C_{20} -инол; 2- C_{20} -енол; 3- C_{20} -анол;
Условия опыта: $T_{\text{он}}^0 = 40^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ атм, $m_{\text{кат}} = 0,05\text{г}$, растворитель - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Рисунок 2 – Изменение состава катализата во времени при гидрировании 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 на $0,7\%$ Ni /ZnO (а) и $0,7\%$ Ni-ПЭГ/ ZnO (б)

Значительно возросла и стабильность катализатора ($\text{TON} = \text{turnover number}$ (число каталитических актов на грамм атом металла)) от 600 до 1200 (таблица 1). Высокая селективность по олефиновому спирту (79%) и стабильность, ($\text{TON} = 1200$) наблюдается при использовании ПЭГ в качестве модификатора никелевого катализатора

Таблица 1 – Влияние природы полимеров на свойства 0,7%Ni-полимер/ZnO катализаторов при гидрировании ацетиленового спирта C_{20}

Условия опыта: $T=40^{\circ}C$, $P_{H_2}=1\text{атм.}$, $m_{\text{кат}}=0,05\text{г}$, растворитель - C_2H_5OH

Катализатор	$W \cdot 10^{-5}$, моль/л.с.	S, %	TON
ПЭГ	4,1	79	1200
ПВПД	3,6	74	1000
ПГМГ	3,3	78	1100
Без полимера	2,7	62	600

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исходного образца катализатора видно, что на поверхности носителя формируются полупрозрачные сферические частицы размерами 3-4 нм, которые представляют собой полимерметаллический комплекс (ПМК) (рисунок 3, а).

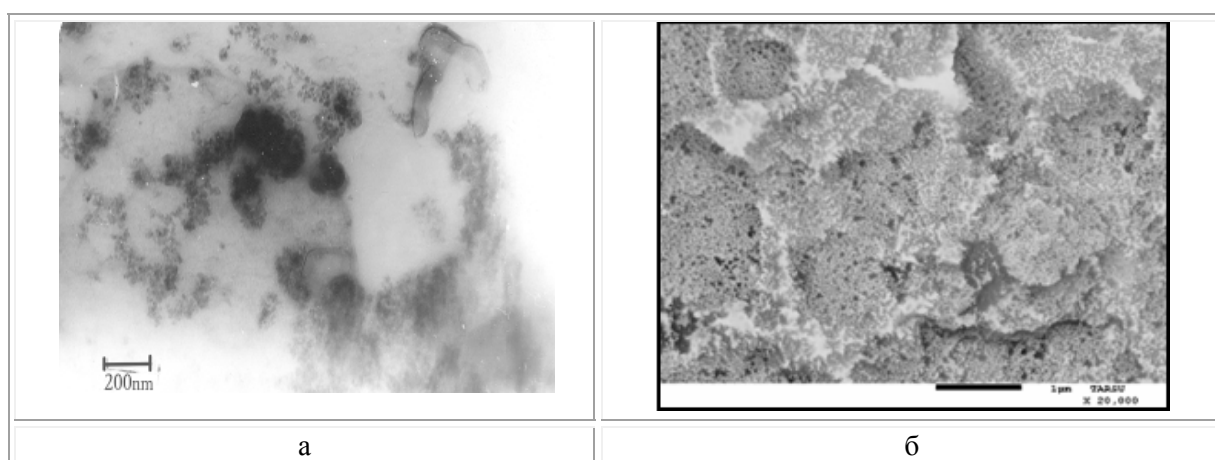


Рисунок 3 – Микрофотография 0,7%Ni-ПЭГ/ZnO катализатора (ПЭМ – а; СЭМ - б)

Это отчетливо видно на микрофотографии, полученной при исследовании методом сканирующей микроскопии (СЭМ) (рисунок 3, б).

Вся поверхность оксида цинка покрыта мелкими клубками, которые объединяются в более крупные агрегаты из мелких частиц, связанных между собой, возможно, гидрофобными взаимодействиями. Можно предположить, что именно эти клубки и представляют собой полимерметаллические комплексы, внутри которых формируются наноразмерные частицы (НРЧ) металлов с размерами от 3 до 5 нм, которые фиксируются данными ПЭМ (рисунок 4). По краю одного такого укрупненного клубка четко видна прозрачная пленка полимера с более темными вкраплениями металла.

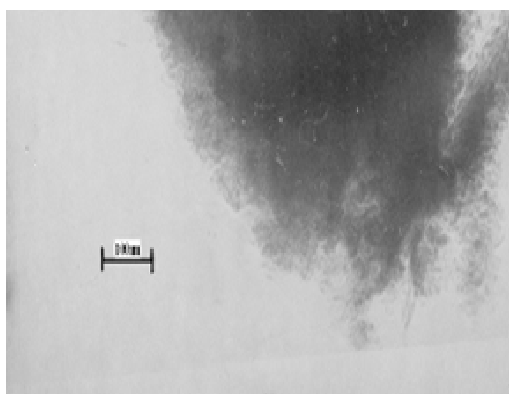


Рисунок 4 – Микрофотография (ПЭМ) 0,7%Ni-ПЭГ/ZnO катализатора

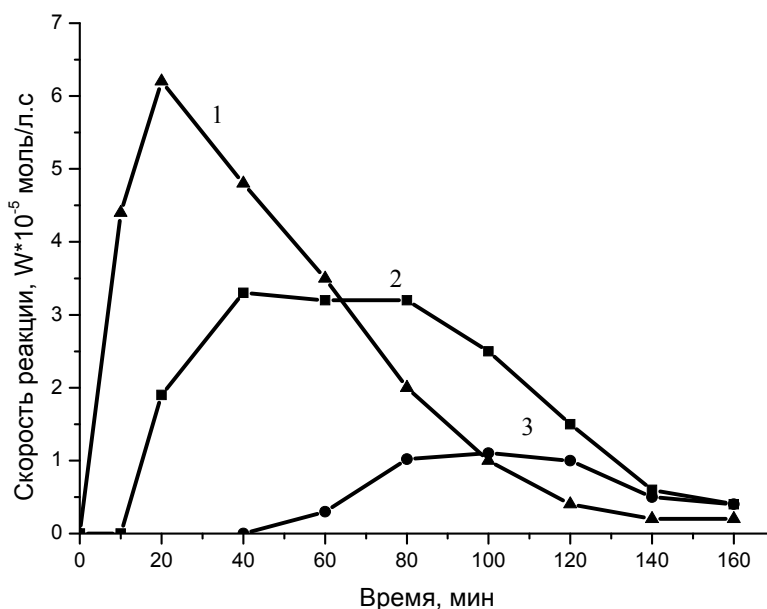
При изучении влияния природы неорганических носителей на свойства никелевых катализаторов гидрирования объектом исследования были 0,7% никелевые катализаторы, нанесенные на ZnO, MgO и Al₂O₃, модифицированные ПЭГ. Результаты гидрирования C₂₀ ацетиленового спирта на приготовленных катализаторах представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Гидрирование ацетиленового спирта C₂₀ на 0,7%Ni-ПЭГ/носитель и 0,7%Ni /носитель катализаторах

Условия опыта: T=40°C, P_{H₂}=1атм., m_{кат} = 0,05г, этанол (20 мл)

Катализатор	Удельная поверхность оксида, м ² /г	W*10 ⁻⁵ моль/л.с	S _{C=C} ,%	TON
Ni-ПЭГ/MgO	6,8	6,3	80,2	1700
Ni/ MgO		5,9	78,6	450
Ni-ПЭГ/ZnO	7,5	4,1	79,0	1200
Ni /ZnO		2,7	62,0	600
Ni-ПЭГ/Al ₂ O ₃	88	1,2	75,6	450
Ni /Al ₂ O ₃		1,0	60,2	450

Показано, что максимальная активность в гидрировании ацетиленового спирта C₂₀ наблюдается на катализаторе, нанесенном на оксид магния (рисунок 5).

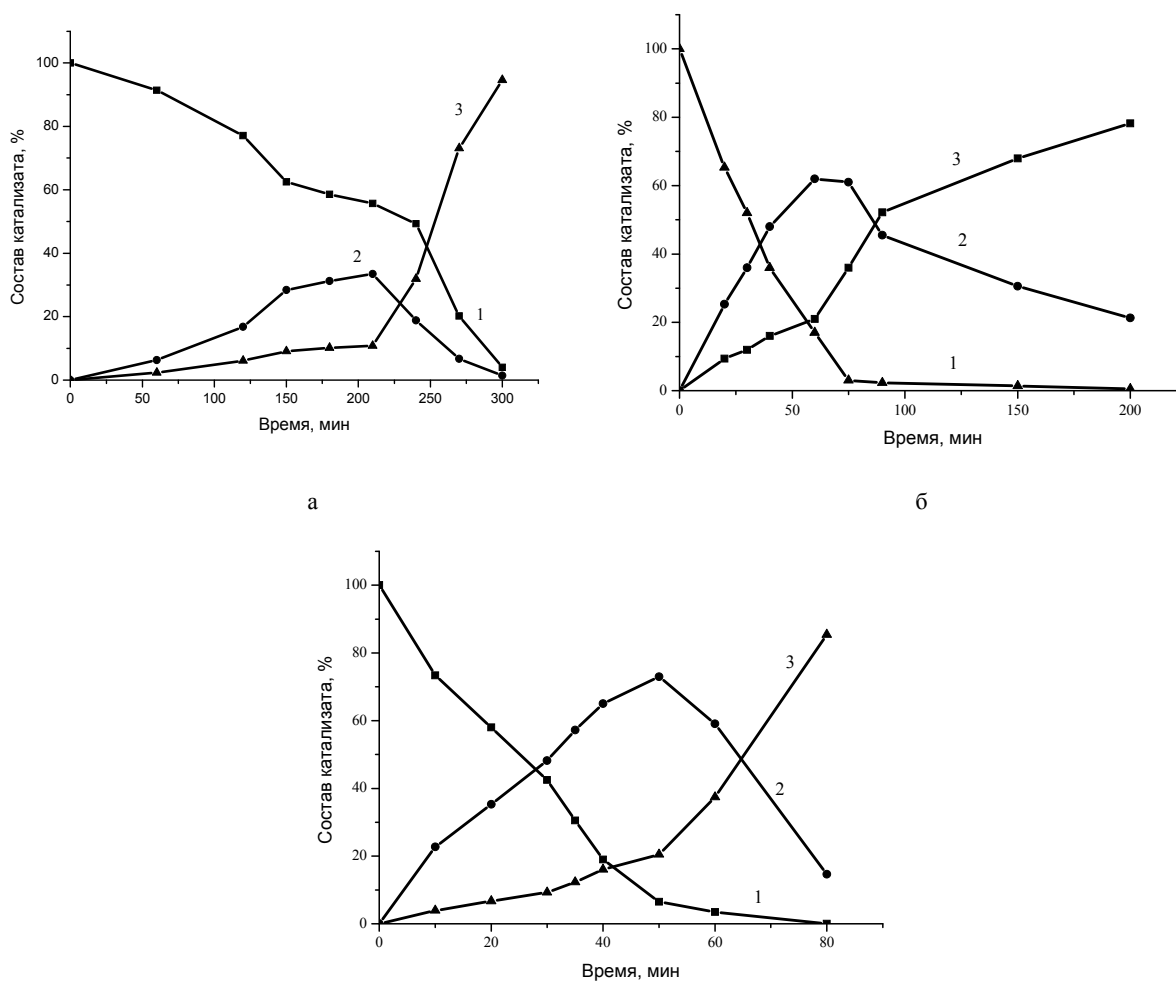


Обозначения кривых: 1-MgO; 2- ZnO; 3-γ-Al₂O₃

Условия опыта: T_{оп}⁰ = 40°C, P=1 атм, m_{кат}=0,05г, растворитель - C₂H₅ОН

Рисунок 5 – Гидрирование ацетиленового спирта C₂₀ на 0,7%Ni-ПЭГ/носитель катализаторах

По уменьшению скорости синтезированные катализаторы располагаются в ряд: 0,7%Ni-ПЭГ/MgO > 0,7%Ni-ПЭГ/ZnO > 0,7%Ni-ПЭГ/Al₂O₃. Полученная зависимость антибатна удельной поверхности, т.е. чем меньше удельная поверхность, тем большей активностью и селективностью обладает Ni-ПЭГ/носитель катализатор. Подобным образом меняется и селективность данных катализаторов (рисунок 6). На 0,7% Ni-ПЭГ/γ-Al₂O₃ наблюдается наименьшая селективность – 75,6%, при конверсии 44,3%, а самая высокая – на катализаторе, нанесенном на MgO, и достигает 80,2% по целевому продукту (C₂₀-енолу), при конверсии 81%.



Обозначения кривых: 1- C_{20} -инол; 2- C_{20} -енол; 3- C_{20} -анол;
 Условия опыта: $T_{оп}^0 = 40^{\circ}C$, $P=1$ атм, $m_{кат} = 0,05г$, растворитель - C_2H_5OH

Рисунок 6 – Изменение состава катализата во времени при гидрировании 3,7,11,15-тетрамилгексадецн-1-ола-3 на 0,7% Ni-ПЭГ/ γ - Al_2O_3 (а); 0,7% Ni-ПЭГ/ ZnO (б); 0,7% Ni-ПЭГ/ MgO (в) катализаторах

Для изучения стабильности систем проводилось гидрирование последовательных порций ацетиленового спирта C_{20} на 0,7%Ni-ПЭГ/носитель катализаторе навеской 0,05г. Установлено, что наибольшей стабильностью ($TON=1700$) обладает ПЭГ-модифицированный никелевый катализатор, нанесенный на MgO , на котором было прогидрировано 12 порций или 9 мл исходного вещества. Катализатор 0,7% Ni-ПЭГ/ ZnO проявляет меньшую стабильность: 9 порций (6,75 мл) или $TON=1300$. Наиболее быстро дезактивируется Ni-ПЭГ/ γ - Al_2O_3 система, на которой процесс прекращается после восстановления всего 3 порций (2,25 мл) C_{20} -инола. Скорость реакции, а также селективность процесса на «безполимерных» катализаторах ниже, чем на модифицированных полимером системах. Наибольшее воздействие модифицирование полимером оказывает на стабильность катализатора. Так, если на Ni/ MgO $TON=450$, то на модифицированном полимером катализаторе ее значения возрастают в 4 раза – $TON=1700$. Аналогичная зависимость получена и для систем, закрепленных на оксиде цинка.

Выводы. Таким образом, функции полимеров заключаются в формировании и фиксации наночастиц металлов на поверхности носителя, предотвращению их агломерации в процессе катализа, повышению стабильности. Синтезированные таким образом катализаторы, не содержащие металлы платиновой группы (Ni), проявляют достаточно высокую активность в

процессах гидрирования ацетиленовых спиртов сложного строения в олефиновые производные в мягких условиях при температуре 40⁰С и атмосферном давлении водорода. Продукты гидрогенизации могут быть использованы как биологически активные вещества – полупродукты витаминов А, Е, К и компонентов феромонов вредных насекомых.

Работа выполнена в рамках научного гранта КН МОН РК на 2015-2017 гг по теме 4275/ГФ4 «Теоретические основы создания низкопроцентных металл-полимерных катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых соединений»

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тальрозе Р.В., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Шаталова А.М., Отмахова О.А. Организация наночастиц в полимерных матрицах // Высокомолекулярные соединения, Сер.: А и Б. - 2009. - Т. 51, №11. - С. 1930-1939.
- [2] Saluzzo C., Lamouille T., Hérault D., Lemaire M. Polymer-supported catalysts: enantioselective hydrogenation and hydrogen transfer reduction // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. - 2002. - V.14, №12. - P. 1841-1844.
- [3] Kaur P., Hupp J.T., Nguyen S.T. Porous Organic Polymers in Catalysis: Opportunities and Challenges // *ACS Catalysis*. - 2011. - V.7, №1. - P. 819-835.
- [4] Bu F.X., Hu M., Xu L., Meng Q., Mao G.Y., Jiang D.M., Jiang J.S. Coordination polymers for catalysis: enhancement of catalytic activity through hierarchical structuring // *Chemical Communications*. - 2014. - V.62, №50. - P.8543-6.
- [5] Clapham B., Reger T.S., Janda K.D. Polymer-supported catalysis in synthetic organic chemistry // *Tetrahedron*. - 2001. - Vol. 57. - P. 4637-4662.
- [6] Song H., Rioux R. M., Hoefelmeyer J. D., Komor R., Niesz K., Grass M., Yang P., Somorjai G. A. Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties // *American Chemical Society*. - 2006. - Vol. 128. - P. 3027-3037.
- [7] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - Москва: Химия, 2000. - 672 с.
- [8] Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Исакаев Р.М., Ибраева Ж.Е., Шамаев С.Н. Полимер-протектированные наночастицы металлов // Алматы. - 2010. - 273 с.
- [9] Сульман Э.М., Попов О.С., Самохвалов Г.И. Некоторые методы селективного получения полупродуктов синтеза витаминов и гормональных препаратов // Катализ и каталитические процессы производства фармакологических препаратов. - 1985. - Т.2. - С. 93-96.
- [10] Сидоров А.И., Сульман Э.М., Бронштейн Л.М., Анкудинова Г.В., Автушенко Ю.Е., Мирзоева Е.Ш., Баукова Е.Ю., Валецкий П.М. Гидрирование 6,10,14-триметилпентадека-3,5-диен-2-она на родийсодержащих полимерных катализаторах // Кинетика и катализ. - 1993. - Т.34. - №1. - С.87-89.
- [11] Somorjai G. A., Contreras A. M., Montano M., Rioux Robert M. Clusters, surfaces, and catalysis // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. - 2006. - Vol. 103, № 28. - P. 10577-10583.
- [12] Hoefelmeyer J. D., Niesz K., Somorjai G. A., Don Tilley T. Radial Anisotropic Growth of Rhodium Nanoparticles // *Nano Letter* - 2005. - Vol. 5, № 3. - P. 435-438.
- [13] Rioux R. M., Song H., Hoefelmeyer J. D., Yang P., Somorjai G. A. High-Surface-Area Catalyst Design: Synthesis, Characterization, and Reaction Studies of Platinum Nanoparticles in Mesoporous SBA-15 Silica // *The Journal of Physical Chemistry B*. - 2005. - Vol.109, № 6. - P. 2192-2202.
- [14] Coenen J.W.E. *Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1: III. Investigations of catalyst structure* // *Applied catalysis: A. General*. - 1991. - Vol.75, №2. - P.193-223.
- [15] Zheng Y., Ma K., Li H., Li J., He J., Sun X., Li R., Jiantai. One Pot Synthesis of Imines from Aromatic Nitro Compounds with a Novel Ni/SiO₂ Magnetic Catalyst // *Catalysis Letters*. - 2009. - Vol. 128, № 3. - P. 465-474.
- [16] Masalska A. Properties and Activity of Al₂O₃ + ZSM-5 Supported Ni and NiRu Catalysts in 1-Methylnaphthalene Hydrogenation: Effect of Ni Incorporation Method and Calcining Procedure // *Catalysis Letters*. - 2009. - Vol. 127, №1. - P.158-166.
- [17] Навалихина М.Д., Крылов О.В. Разработка и использование в промышленности новых катализаторов гидрирования // Кинетика и катализ. 2001. - Т. 42, №1. - С. 86-98.
- [18] Невская С.М., Николаев С.А., Носков Ю.Г., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Гуревич С.А., Забелин М.А., Кожевин В.М., Третьяков П.А., Явсин Д.А., Васильков А.Ю. Необычные каталитические свойства наноструктурированных пленок никеля, полученных методом лазерной электродисперсии // Кинетика и катализ. - 2006. - Т.47, №4. - С.657-663.
- [19] Спиридонов В.С., Васильков А.Ю., Подшибихин В.Л., Сердан А.А., Наумкин А.В., Лисичкин Г.В. Получение нанесенных моно- и биметаллических нанокластеров на основе золота, никеля и палладия металло-паровым синтезом и их каталитическая активность в гидрировании гексена-1 и гидрохлорировании хлорбензола // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. - 2007. - Т.50, № 8. - С.108-119.
- [20] Навалихина М.Д., Крылов О.В. Гетерогенные катализаторы гидрирования // Успехи химии. - 1998. - Т.67, №7. - С.656-687.
- [21] Dalmon J. A., Martin G. A. The kinetics and mechanism of carbon monoxide methanation over silica-supported nickel catalysts // *Journal of Catalysis*. - 1983. - Vol.84, №1. - P.45-54.
- [22] Yesgar P. W., Sheintuch M.. Nickel-catalyzed methanation reactions studied with an in situ magnetic induction method: Experiments and modeling // *Journal of Catalysis*. - 1991. - Vol.127, №4. - P.576-594.
- [23] Селенова Б.С. Синтез и каталитические свойства закрепленных палладий и кобальт полимерных соединений. - Автореферат диссерт. кандидата хим. наук. Алматы, 1999.

REFERENCES

- [1] Tal'roze R.V., Shandryuk G.A., Merekalov A.S., Shatalova A.M., Otmakhova O.A. *Vysokomolekulyarnyyesoyedineniya*, Ser.: AiB, **2009**, 51,11, 1930-1939 (in Russ).
- [2] Saluzzo C., Lamouille T., Hérauld D., Lemaire M. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2002**, 14,12, 1841-1844 (in Eng).
- [3] Kaur P., Hupp J.T., Nguyen S.T. *ACS Catalysis*, **2011**, 7, 1, 819-835 (in Eng).
- [4] Bu F.X., Hu M., Xu L., Meng Q., Mao G.Y., Jiang D.M., Jiang J.S. *Chemical Communications*, **2014**, 62,50, 8543-6 (in Eng).
- [5] Clapham B., Reger T.S., Janda K.D. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 4637-4662 (in Eng).
- [6] Song H., Rioux R.M., Hoefelmeyer J.D., Komor R., Niesz K., Grass M., Yang P., Somorjai G.A. *American Chemical Society*, **2006**, 128, 3027-3037 (in Eng).
- [7] Pomogaylo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.Ye. *Metalnanoparticl'sinpolymer. Moskva: Khimiya*, **2000**. -672p. (in Russ).
- [8] Bekturov Ye.A., Kudaybergenov S.Ye., Iskakov R.M., Ibrayeva ZH.Ye., Shmakov S.N. *Polymer-protected metal nanoparticl's // Almaty*, **2010**, 273p. (in Kaz).
- [9] Sul'man E.M., Popov O.S., Samokhvalov G.I. *Kataliz i kataliticheskiyeprotsessy proizvodstva farmakologicheskikh preparatov*, **1985**, 2, 93-96 (in Russ).
- [10] Sidorov A.I., Sul'man E.M., Bronshteyn L.M., Ankudinova G.V., Avtushenko YU.Ye., Mirzoyeva Ye.SH., Baukova Ye.YU., Valetskiy P.M. *Kinetika i kataliz*, **1993**, 34, 1, 87-89 (in Russ).
- [11] Somor'yay G. A., Kontreras A. M., Montano M., Riu Robert M. *Klastery, poverkhnosti i kataliza // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2006**, 103,28, 10577-10583 (in Eng).
- [12] Hoefelmeyer J.D., Niesz K., Somorjai G. A., Don Tilley T. *Radial'nyyanizotropnyyrostnanochastitsrodiya // Nano Letter*, **2005**, 5, 3, 435-438 (in Eng).
- [13] Rioux R.M., Song H., Hoefelmeyer J.D., Yang P., Somorjai G.A. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 6, 2192-2202 (in Eng).
- [14] Coenen J.W.E. *Applied catalysis: A. General*, **1991**, 75,2, 193-223 (in Eng).
- [15] Chzhen YA., Ma K., Li KH., Li Dzh., Khe KH., Sun X., Li R., Dzhiantay. *Catalysis Letters*, **2009**, 128, 3, 465-474 (in Eng).
- [16] Masal'ska A. *Catalysis Letters*, **2009**, 127, 1, 158-166 (in Eng).
- [17] Navalikhina M.D., Krylov O.V. *Kinetika i kataliz*, **2001**, 42, 1, 86-98 (in Russ).
- [18] Nevskaya S.M., Nikolayev S.A., Noskov YU.G., Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A., Zabelin M.A., Kozhevnikov V.M., Tret'yakov P.A., Yavsin D.A., Vasil'kov A.YU. *Kinetika i kataliz*, **2006**, 47, 4, 657-663 (in Russ).
- [19] Spiridonov V.S., Vasil'kov A.YU., Podshibikhin V.L., Serdan A.A., Naumkin A.V., Lisichkin G.V. *Izvestiya VUZov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, **2007**, 50,8, 108-119 (in Russ).
- [20] Navalikhina M.D., Krylov O.V. *Uspekhi khimii*, **1998**, 67, 7, 656-687 (in Russ).
- [21] Dalmon Dzh. A., Martin G. A. *Journal of Catalysis*, **1983**, 84, 1, 45-54 (in Eng).
- [22] Yesgar P. W., Sheintuch M. *Journal of Catalysis*, **1991**, 127, 4, 576-594 (in Eng).
- [23] Selenova B.S. *The author's abstract of the dissertation of the candidate of chemical sciences*, Almaty, **1999** (in Kaz).

ӘОЖ: 547.1.661.123

Ә.К. Жармағамбетова, А.Т. Заманбекова, А.И. Джумекеева, Н.Ж. Тұмбабаев

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

АЦЕТИЛЕН СПИРТТЕРІН ТӨМЕН ТЕМПЕРАТУРАДА
ГИДРЛЕУ БАРЫСЫНДА НИКЕЛ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Оксидтерге отырғызылған 0,7% нанобөлшекті никель катализаторларын дайындау тәсіл-дері табылған. 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ол-3-ті гидрлеу барысында 0,7%Ni-полимер/ZnO катализа-тордың каталитикалық белсенділігіне полимер табиғатының әсері зерттелген. Полиэтиленгликольмен (ПЭГ) модифицирленген катализатор жоғары белсенділікті танытқаны көрсетілді. ПЭГ-мен түрлендірілген катали-затордың активтіліктері, селективтіліктері және тұрақтылығы, полимерсіз жүйелерге қарағанда, жоғары екені анықталды. Полимердің қатысуы катализаторлардың тұрақтылығына (TON) әсері көп, полимерсіз катализаторлармен салыстырғанда 2-4 есе арыта түседі. Полимерметалды комплексті бекіту үшін оптималды тасымалдағыштар меншікті бет қабаттары төмен (6,8-7,5 м²/г) магний және мырыш оксидтері болып табылады.

Жұмсақ жағдайда сутектің атмосфералық қысымы мен 40⁰С температурада 3,7,11,15-тетраметилгек-садецин-1-ол-3-ті селективті гидрлеу процесстері үшін оптималды катализатор 0,7%Ni-ПЭГ/MgO болып табылады. Гидрлеу 6,3*10⁻⁵ моль/л.с жылдамдықпен және олефин туындылары бойынша 80% селективтілікпен жүреді. Никельдің 1 атомына каталитикалық циклдар саны (TON) 1700 құрайды.

Физика-химиялық зерттеулер бойынша тасымалдағыш бетінде өлшемі 30-40 нм полимер-металл комплекстердің біркелкі таралуы көрсетілген және осы комплекстердің ішінде өлшемі 2-6 нм металдың (Ni) нанобөлшектері анықталған.

Түйін сөздер: нанобөлшекті бөлшектер, полимер-металлды комплекс, 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ол-3, полиэтиленгликоль, поливинилпир-ролидон, полигексаметиленгуанидин.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 73 – 80

UDC 541.123, 66.095, 665.613, 544.122

A.K. Saitkulov¹, Z.T. Mataeva²¹Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty,
saitkulovalish@gmail.com;² Kazakhstan Engineering Technological University, Almaty**CREATION OF CATALYTIC COMPOSITIONS
FOR SYNTHESIS OF ETOXYETHYLAMINE**

Abstract. In order to develop new catalytic compositions for the directional single-stage synthesis of 2-ethoxyethylamine the nature of the active metals in the catalyst composition, the parameters of the process of amination of 2-ethoxyethanol on the behavior of the catalyst composition during the conversion of 2-ethoxyethanol, were studied. The developed zeolite-oxide HZSM-5- Al_2O_3 compositions modified with metals Mo, Cr and Cu by physico-chemical methods are investigated. Decationization and dealumination of the zeolite-oxide HZSM-5- Al_2O_3 composition and its modified forms for directional adjustment of the Si / Al ratio, allowing to influence the activity, selectivity and stability of the catalysts, were carried out. The 5% Cu / ZSM-5- Al_2O_3 catalyst was synthesized to produce 2-ethoxyethylamine without using noble metals. Optimal catalyst compositions and process conditions were determined, which make it possible to obtain 2-ethoxyethylamine in one step with a yield of 97.5%, with a low consumption of catalysts.

Keywords: Vinyl esters, ammonia, amination, etoxyethylamine, catalyst, zeolite, oxide.

УДК 541.123, 66.095, 665.613, 544.122

А.К.Сайткулов¹, З.Т. Матаева²¹Казахский Национальный Технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан;²Казахский инженерно-технологический университет, г. Алматы, Казахстан**СОЗДАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ
ДЛЯ СИНТЕЗА АЛКОСИЭТИЛАМИНОВ**

Аннотация. С целью разработки новых каталитических композиций для направленного одностадийного синтеза 2-этоксиприлами́на исследованы природы активных металлов и модификаторов в составе катализатора, параметров проведения процесса аминирования 2-этоксиприанола на поведение каталитических композиций при конверсии 2-этоксиприанола. Исследованы разработанные цеолит-оксидные HZSM-5- Al_2O_3 композиции, модифицированные металлами Mo, Cr и Cu физико-химическими методами. Проведены декатионирование и деалюминирование композиции цеолит- оксид HZSM-5 - Al_2O_3 и ее модифицированных форм для направленного регулирования отношения Si/Al, позволяющее воздействовать на активность, селективность и стабильность катализаторов. Синтезирован катализатор 5%Cu/ZSM-5- Al_2O_3 для получения 2-этоксиприами́на, не используя благородных металлов. Определены оптимальные составы катализаторов и условия проведения процесса, позволяющие получить 2-этоксиприами́на в одной стадии с выходом 94,7% при низком расходе катализаторов.

Ключевые слова: виниловые эфиры, аммиак, аминирование, этоксиэтиламин, катализатор, цеолит, оксид.

Введение

В ряду алифатических аминов наибольший интерес для практики представляют метиламины, этиламины и 2-этоксиприами́н, нашедшие применение в производстве N-метилпирролидона,

диметилформамида, диметилацетамида, катионных ПАВ, четвертичных аммониевых солей и оснований, алканоламинов и других соединений, которые применяются в процессах нефтепереработки и нефтехимии, очистке природных и технологических газов, производстве лакокрасочных материалов и средств защиты растений, в производстве моющих средств, эмульгаторов, ингибиторов окисления нефтепродуктов и пищевых жиров[1-4].

Эта актуальная проблема может быть решена проведением скрининга свойств существующих промышленных катализаторов, 39 которые ранее для данного процесса не использовались, и созданием на их основе высокоэффективных модифицированных контактов.

В настоящее время мировое производство аминов приближается к 1 млн. тонн в год, однако действующие предприятия испытывают ряд трудностей, обусловленных невысокой стабильностью и активностью применяемых катализаторов, что побудило как зарубежных, так и отечественных исследователей развернуть широкомасштабный поиск новых каталитических систем, способных удовлетворять требованиям современных технологий[5-9].

Рост доли рынка в химической отрасли также показывает фармацевтическая отрасль и производство прочей не металлической минеральной продукции. В связи со снижением стоимости нефти мы ожидаем оживления в производстве резиновых и пластмассовых изделий. Удешевление сырья создаст благоприятные условия для развития данной подотрасли.

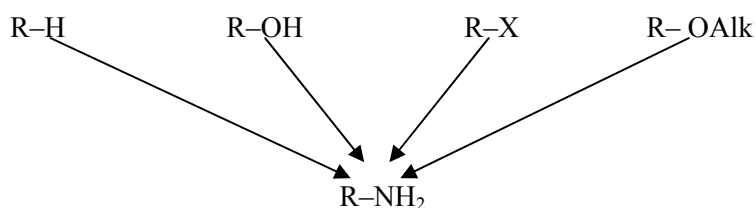
Ароматические и алифатические моно-, ди- и полиамины благодаря их высоким реакционным свойствам находят широкое применение при производстве различных соединений. Бифункциональные соединения - 2-алкоксиэтиламины и 2- алкоксиацетонитрилы – находят разнообразное практическое применение в ряде процессов химической, фармацевтической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Как один из основных методов синтеза данных соединений в литературных источниках[10-14] рассматривается каталитическое аминирование моноалкиловых эфиров этиленгликоля аммиаком, которое из-за отсутствия вредных побочных продуктов может быть отнесено к процессам «зеленой» химии. Эффективность этого метода существенно зависит как от условий его проведения, так и от активности и селективности используемого катализатора.

Из множества способов получения аминов необходимо выделить два основных типа:

- 1) введение аминогруппы в молекулы органических веществ;
- 2) превращение уже имеющихся азотсодержащих функциональных групп в аминогруппу.

К первому типу реакций относится замещение водорода, галогена, гидроксила, алкоксигруппы, кислорода карбонильной группы и др. на остаток аммиака или амина:



Это типичные нуклеофильные реакции. Аминирующими агентами в этом случае являются аммиак, первичные и вторичные амины, амид натрия, фталимид калия, гидроксилламин и др [15].

Сюда же можно отнести реакции присоединения аммиака и аминов по кратным C=C и C=O связям или к окисям алкенов:



Ко второму типу относятся:

- а) перегруппировки таких соединений как амиды, азиды кислот, оксиды кетонов;

- б) реакции гидролиза ряда азотсодержащих соединений (амидов, анилидов, нитрилов, изонитрилов, азометинов);
- в) восстановление различных азотсодержащих функций в аминную[16].

Разработка процессов синтеза аминов, получаемых аминированием моноалкиловых эфиров этиленгликоля аммиаком, – одно из актуальных в настоящее время направлений по созданию современных научных технологий.

Ежегодно ужесточаются требования по отношению к добывающей и химической промышленности по снижению вредного воздействия на окружающую среду, поэтому огромное внимание уделяется разработке новейших технологий и способов синтеза аминосоединений. Во всех развитых странах мира, которые занимаются производством лекарств, синтетических волокон, красителей (Великобритания, Франция (РонПуленк), Германия (Байер АГ), Италия (Enichem), Япония, Швейцария, Россия) проводятся многочисленные исследования по усовершенствованию существующих разработанных ранее классических методов[17-19]. Однако Республика Казахстан собственных предприятий для производства аминосоединений не имеет.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эксперименты проводились на проточной установке на стационарном слое катализатора, представляющей собой вертикальный реактор из кварцевого стекла с внутренним диаметром 20 мм, снабженный электропечью. Перед экспериментом цеолит-оксидный катализатор активируется потоком воздуха при температуре ~ 400 С в течение 1 час.

Отработаны условия анализа продуктов аминирования. Химический состав оксидов и цеолитов определялись по элементному анализу. Приготовленные катализаторы были исследованы физико-химическими методами: элементный анализ, электронная микроскопия, методом Бруннауэр-Эмметт-Теллер (БЭТ), рентгено-фазового анализа.

Пробы исходных веществ и продуктов реакции анализировали методом ГЖХ по ASTM D 6729-04 на хроматографе Хромос ГХ–1000 ПИД с колонкой Petrocol DH (100м). Газ-носитель – гелий.

На первоначальном этапе исследований был проведен анализ опубликованных в литературе материалов, который позволил очертить круг наиболее активных катализаторов реакции аминирования: оксиды алюминия, цеолиты в протонной и металл-катионной формах, а также специфические контакты, позволяющие повысить селективность реакции по наиболее ценному продукту - этоксиэтиламину. Была выявлена зависимость активности алюмооксидных катализаторов от таких факторов как кристаллографическая структура Al_2O_3 , природа и количество промоторов, модифицирующих кислотно-основные свойства, а также от технологии приготовления катализатора. Направленное регулирование отношения Si/Al в композиции цеолит- оксид позволяет воздействовать на активность, селективность и стабильность катализаторов. Повышение отношения Si/Al способствует уменьшению отложения кокса на катализаторах, повышает их термическую стабильность. Основными способами увеличения Si/Al модуля являются декатионирование и деалюминирование.

Композиция ZSM-5- Al_2O_3 подвергалась мягкой термокислотной обработке – декатионированию и более жесткой – деалюминированию.

1. Декатионирование:
 - 1-5% NH_4Cl при 90-100°C
 - фильтрация и промывка дистиллированной водой.
2. Деалюминирование:
 - Концентрация кислоты
 - Температурный режим (100-400°C),
 - Продолжительность (1-4 час),
 - Соотношение катализатор:кислота.
 - Фильтрация
 - Промывание дистиллированной водой на вакуумфильтре.
 - Термообработка катализатора (450-600°C) продолжительность (1-4 час)

- Гранулирование.

Изучено влияние деалюминирования композиции ZSM-5-Al₂O₃ раствором соляной кислоты, условий активирования путем последовательных многократных термообработок и катионных обменов на состав катализаторов.

Проведен поиск оптимальных условий деалюминирования и декатионирования композиции. Обработку цеолитов проводили растворами кислот различной концентрации при 50-100°C с последующим фильтрованием и промыванием образца дистиллированной водой на вакуум-фильтре. Для увеличения экстракции алюминия из цеолитов деалюминирование осуществляли путем чередования термической и кислотной обработки. Термообработка композиции проводилась нагреванием образца в муфельной печи при 500-550°C в течение 6-10 часов. Термообработка частично деалюминированной формы композиции приводит к перераспределению катионов, часть из которых мигрирует в большие полости и становится доступной при следующей стадии обмена. Для достижения высокой степени деалюминирования проводили несколько обработок. Проводили промежуточные термообработки между стадиями катионного обмена (чередование кислотной и термообработки).

Установлено, что подобранные методы деалюминирования и декатионирования композиции не приводят к изменению кристаллической поверхности цеолитных частиц, что этот процесс больше связан с высвобождением эффективной кристаллической поверхности путем удаления посторонних веществ и замещения обменных металлических ионов на ион водорода.

Изучено влияние деалюминирования ZSM-5-Al₂O₃ раствором соляной кислоты, путем последовательных многократных термообработок и катионных обменов на состав и активность катализаторов. Деалюминирование композиции ZSM-5-Al₂O₃ проводили раствором (1н, 3н и 6н) соляной кислоты, путем последовательных многократных термообработок.

По результатам элементного анализа состава деалюминированного ZSM-5-Al₂O₃ и его модифицированных Mo, Cr и Cu форм, выявлено, что при модифицировании ZSM-5-Al₂O₃ не только повышается содержание SiO₂ до 88 %, но и происходит частичное деалюминирование цеолита. Величина отношения SiO₂ к Al₂O₃ на 5%Cu/ZSM-5-Al₂O₃ деалюминированной 3 н HCl модифицированной композиции достигло максимального значения до 29,3. По увеличению содержания SiO₂ деалюминированные 3 н раствором HCl модифицированные композиции располагаются в следующий ряд:



Оптимальным реагентом для деалюминирования ZSM-5-Al₂O₃ композиции подобран 3н раствор соляной кислоты.

Для увеличения активности и селективности катализаторов проведено модифицирование композиции ZSM-5-Al₂O₃ металлами, которые увеличивает активность алюмооксидной основы в 1,3-1,7 раза, в зависимости от температуры.

Катализаторы были приготовлены методом пропитки синтетического цеолита HZSM-5 водными растворами солей модифицирующих элементов т.е. использовались комплексные хлоридные соли и комплексные ацетаты. Содержание металлов выбиралось одинаковым и равным 5%.

Для выбора комплексных солей модифицированные Mo, Cr и Cu композиции ZSM-5-Al₂O₃ катализаторы испытаны в процессе аминирования 2-этоксоэтанола аммиаком при 300°C, объемной скорости подачи реакционной смеси 1,1 ч⁻¹ и отношении 2-этоксоэтанол:аммиак 1:1. На этих катализаторах максимальные конверсии 2-этоксоэтанола достигали 89%, выходы этоксиэтиламина - до 80% (65% 2-этоксиэтиламина, 15% 3-этоксиэтиламина) и 9% этанола на катализаторе 5%Cu/ZSM-5-Al₂O₃.

По конверсии 2-этоксоэтанола, выходу 2-этоксиэтиламина, селективности по этоксиэтиламину ZSM-5-Al₂O₃ катализаторы модифицированные металлами Mo, Cr и Cu можно расположить в следующий ряд: Cu > Cr > Mo.

Приготовленные деалюминированные ZSM-5-Al₂O₃ композиции модифицированные металлами испытаны в процессах аминирования 2-этоксоэтанола аммиаком при различных технологических параметрах.

При изучении зависимости выхода аминов при аминировании 2-этоксоэтанола на катализаторах с различным содержанием цеолита и оксида обнаружено, что при 360 °С выход аминов не зависит от концентрации цеолита вплоть до его 20 %-ного содержания. При температурах 380 и 400 °С, а также при 360 °С и концентрации цеолита более 20 %, выход аминов растет пропорционально концентрации цеолита ZSM-5. Для дальнейшего исследования процесса аминирования 2-этоксоэтанола за оптимального соотношения цеолита и оксида (ZSM:5-Al₂O₃) приняли 20%:80%.

Присутствие цеолита, более активного в диспропорционировании метальных групп аминов, позволяет приблизить состав аминов к равновесному.

При модифицировании металлами ZSM-5-Al₂O₃ композиции реакция аминирования начинается протекать со значительной активностью. Содержание металлов в композиции – 5%.

Таблица 1 - Аминирование 2-этоксоэтанола аммиаком при различных соотношениях реагентов (2-этоксоэтанол:аммиак)

Катализатор	Соотн. 2-ЭЭ: NH ₃	Конверсия 2-ЭЭ, %	Выход 2-ЭЭА, %	Выход 3-ЭЭА, %	Выход этанол, %	S, по 2-ЭЭА, %
5%Mo/ZSM-5-Al ₂ O ₃	1:1	78,0	53,1	16,3	8,6	68,1
	1:2	82,1	55,5	15,9	10,7	67,6
	1:3	84,2	59,2	15,1	9,9	70,3
	1:4	83,3	60,1	13,9	9,3	72,1
5%Cr/ZSM-5-Al ₂ O ₃	1:1	80,2	56,1	15,8	8,3	69,9
	1:2	83,1	59,3	14,9	8,9	71,5
	1:3	85,9	62,2	14,1	11,6	72,4
	1:4	85,1	60,8	12,8	11,5	71,4
5% Cu/ZSM-5-Al ₂ O ₃	1:1	89,0	65,0	15,0	9,0	73,0
	1:2	92,8	72,5	11,5	8,8	78,1
	1:3	93,3	84,9	8,1	0,3	91,0
	1:4	92,5	84,1	7,3	1,1	90,9

Примечание: 2-ЭЭ - 2-этоксоэтанол, 2-ЭЭА - 2-этоксэтиламин, V_{об} = 1,00 час⁻¹, T = 300 °С, S - селективность

Характерным параметром процесса аминирования является соотношение 2-этоксоэтанол:аммиак. Как видно из таблицы 4 выход продуктов превращения смесей 2-этоксоэтанол:аммиак зависит от их соотношения. Найдено оптимальное соотношение реагентов в реакционной смеси – 2-этоксоэтанол : аммиак - 1:3.

По конверсии 2-этоксоэтанола, выходу 2-этоксэтиламина и селективности по 2-этоксэтилмину ZSM-5-Al₂O₃ катализаторы модифицированные металлами Mo, Cr и Cu можно расположить в следующий ряд:



Объяснение данного явления кроется в природе преобладающих активных центрах (ЛКЦ - у матрицы и БКЦ - у цеолита) и их различной активности на матрице с малым содержанием цеолита в данных условиях, когда не достигается термодинамическое распределение этиламинов в продукте. ИК-спектроскопические исследования поверхности изучаемых цеолитных композиций (рис. 1) показали (ZSM-5-Al₂O₃), что образцы характеризуются присутствием ряда полос пропускания в области 500-1400 см⁻¹, характерных для цеолитов и полосы поглощения в области 3500-3800, свидетельствующие о наличии активных кислотных центров цеолитных катализаторов. О том, что данные образцы являются типичными цеолитами высокого силикатного модуля, свидетельствуют полосы в областях ИК-спектров при 968 и 806 см⁻¹. Поглощение в области 714-540 см⁻¹ связано с колебаниями Al-O-связей в алюмоокислородных соединениях, точнее октаэдрах AlO₆ (ν = 672 см⁻¹), тетраэдрах AlO₄ (ν = 550 см⁻¹).

Полосы 3610-3668 см⁻¹ свидетельствуют о присутствии мостиковых гидроксильных групп, которые являются брэнстедовскими кислотными центрами (В-центрами) в цеолитах. Слабая полоса поглощения около 3737 см⁻¹ относится к Si-OH-группам, а сильная полоса поглощения

около 3698см^{-1} обусловлена колебаниями группировки Al-OH-O, где [-O] кислород из соседнего или внутреннего слоя тетраэдра $[\text{SiO}_4]^{4-}$, а OH-группы – брэнстедовские кислотные центры (рисунок 1). Кроме того результаты ИК-спектроскопии указывают на наличие полос поглощения в области $3650\text{-}3680\text{ см}^{-1}$, характерных для алюмо-кремниевых мостиков цеолитов.

Таким образом, установлено наличие в разработанных катализаторах как брэнстедовских, так и льюисовских кислотных центров.

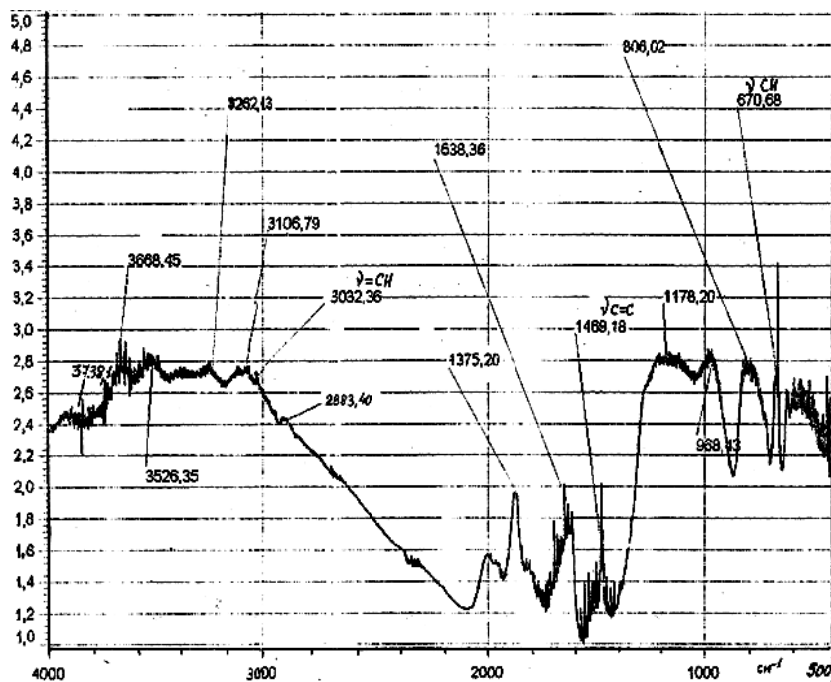
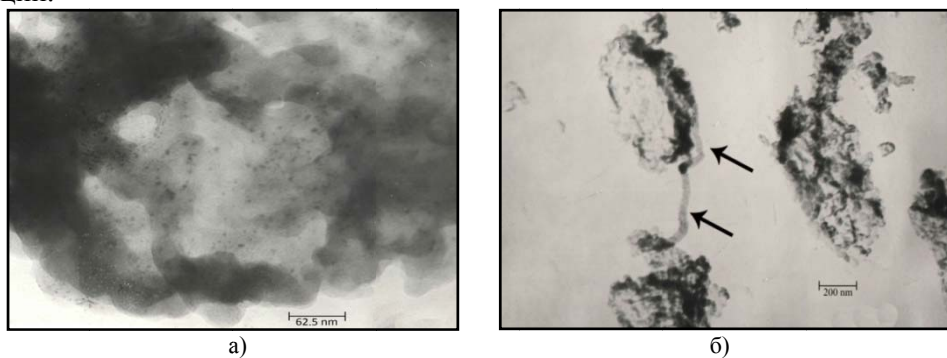


Рисунок 1 – Диаграмма ИКС катализатора 5%Cu/ZSM-5-Al₂O₃

С помощью электронномикроскопических исследований выявлено, что все синтезированные цеолит-оксидные катализаторы обладают наноразмерной структурой. Мелкодисперсные частицы активной фазы (металлов), размером 30-50 нм и более крупные размером 100-200 нм, равномерно распределяются на носителе. На поверхности катализаторов встречаются крупные агрегаты, образовавшиеся вследствие взаимодействия вводимых металлов с ионами каркаса цеолита.

По результату ПЭМ было подтверждено отсутствие сильного коксообразования катализатора Cu/Al₂O₃-HZSM: не было обнаружено образования графита, который определенно вызывает падение активности. Наблюдалось лишь образование некоторого количества углеродных нанотрубок (рис. 2, что не препятствовало активной работе катализатора Cu/Al₂O₃-HZSM в течение ~360 дней его эксплуатации).



а) образец до опыта, б) образование нанотрубок после работы.

Рисунок 2– Электронномикроскопический снимок 5%Cu/Al₂O₃-HZSM катализатора

Было исследовано влияние температуры на каталитическую активность и селективность модифицированной цеолитно-оксидной композиции 5%Cu/ZSM-5-Al₂O₃, показавшей себя самой активной и селективной при исследовании в различных соотношениях реагентов.

Реакция изучалась в температурном интервале 300-450°C с шагом 25°C. Выбор данного температурного интервала основан на анализе литературных и собственных экспериментальных данных. Результаты представлены в таблице 5. С ростом температуры процесса от 300°C до 400°C наблюдается увеличение выхода 2-этоксиэтиламина, достигая максимума, дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому падению выхода целевого продукта.

Таблица 2 - Влияние температуры процесса на выход и селективность 2-этоксиэтиламина и конверсию 2-этоксоэтанола

Кат-р	t, °C	Выход продуктов, %			Конверсия 2-ЭЭА, %	S, % 2-ЭЭА, %
		Выход 2-ЭЭА, %	Выход 3-ЭЭА, %	Выход этанол, %		
5% Cu /ZSM-5- Al ₂ O ₃	300	84,9	8,1	0,3	93,3	91,0
	325	87,6	6,3	0,2	94,1	93,1
	400	94,7	2,8	-	97,5	97,1
	425	92,0	2,7	-	94,8	97,0
	450	89,9	2,7	-	92,6	97,0

Примечание: 2-ЭЭ - 2-этоксоэтанол, 2-ЭЭА- 2-этоксиэтиламин, V_{об}=1,00 час⁻¹, Соотношение 2-ЭЭ: NH₃- 1:3, S-селективность

Оптимальной температурой процесса установлена 400°C, с выходом и селективностью по 2-этоксиэтиламина 94,7% и 97,1% соответственно.

В работе [20] получение этоксиэтиламина ведут электро-каталитическим восстановлением винилового эфира моноэтаноламина на электродах, активированных 0,03-0,075 % Pd/Cu, предпочтительно 0,05 % Pd/Cu, так как на нем достигается наибольшая константа скорости - 5,9, температура опыта 20-40 °C, плотность тока 20-60 А/дм². Выход этоксиэтиламина - 99 %.

Таким образом, нами было получено 2-этоксиэтиламин в одной стадии с выходом 94,7%, но при этом, не используя благородных металлов. Синтезированный катализатор 5%Cu/ZSM-5-Al₂O₃ по крайней мере за 340 ч работы не теряет активность и может быть хорошей основой для создания высокоэффективного контакта для промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] <http://www.findpatent.ru/patent/244/2440090.html>
- [2] <http://www.findpatent.ru/patent/65/657013.html> © FindPatent.ru- патентный поиск, 2012-2017
- [3] Патент. Инфильтруемое вещество для использования в стоматологии <http://www.findpatent.ru/patent/244/2440090.htm>
- [4] Автореферат Лобанова Н.А. <http://www.dissercat.com/content/sintez-i-khimicheskie-prevrashcheniya-vinilovykh-efirov-aminospirtov#ixzz4gr9sBiiO> Синтез и химические превращения виниловых эфиров аминспиртов (2000)
- [5] Пономарева Л. Ф., Сорокина Г.И. // Методы органического синтеза: аминирование, нитрование Учебно-методическое пособие для вузов Изд. полиграфический центр Воронежского государственного университета 2008г. 36с.
- [6] Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Файзулина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. 2-е изд. М., Химия, 1976. 108с.
- [7] Лосев И. Я., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. 3-е изд. М., Химия, 1971. 615с.
- [8] Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. 2-е изд. М. — Л., Химия, 1966. 768 с. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 366с.
- [9] Розенберг М. Э. Полимеры на основе винилацетата. Л., Химия, 1983. 252с.
- [10] Яновская Л.А. Современные теоретические основы органической химии / Л.А. Яновская. – М. : Химия, – 1978. – С. 358.
- [11] Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии / Ю.К. Юрьев. – М. : Изд-во МГУ, 1961. – Вып. III. – С. 79–128.
- [12] Белов В.В. 1, Ященко Т.М. 1, Голосман Е.З. 2, Нечуговский А.И. Каталитическое аминирование 2-этоксиэтанола // Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения) тезисы докладов 03 – 05 ноября 2016 г. Стр. 38-39
- [13] Патент Оpub.: 20.01.2012 Бюл. № 2 Инфильтруемое вещество для использования в стоматологии // Мейер-Люкел Хендрик (DE), Парис Себастьян (DE), Мюллер Ян (DE), Килбасса Андрий М. (DE), Детье Бернд (DE).
- [14] Петров А.А. Органическая химия : учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – СПб. : Иван Федоров, 2002. – 672 с.

- [15] Щербань А.И. Органическая химия / А.И. Щербань. – Воронеж : Изд-во Воронеж.гос. ун-та, 1998. – 360 с.
- [16] А.П. Кривенко, Л.Н. Астахова. Электрофильное замещение в ароматическом ряду /– Саратов : Изд-во Саратов.ун-та, 1981. – 92 с.
- [17]Emmett P.H. Kinetics of liquid phase hydrogenation. IV. Hydrogenation of nitrocompounds over Rahey nickel and nickel power catalysts. /P.H. Emmett, H.-C. Yao.//*J. Am. Chem. Soc.*, 1961.-Vol. 84.-Н. 1086-1091.
- [18]Yan D., Rizhi G., Nanping X. Synthesis of p-aminophenol from p-nitrophenol over nano-sized nickel catalysts. //Applied Catalysts A : General, 2004. -Vol. 277. P. 259-264.
- [19]Фасман А.Б., Ходарева Т.А., Михайленко С.Д. Влияние окислительно-восстановительной обработки на структуру и свойства модифицированных Ni-катализаторов Ренея. //Развитие работ в области катализа в Казахстане. Алма-Ата, 1990. - Ч. 1. - С. 149-171.
- [20]Патент 9730 Оpub.: 15.12.2000/ Бекенова У.Б., Кирилос И. В., Закарин С.З."Способполученияэтоксиэтиламина

REFERENCES

- [1]Patent.ru<http://www.findpatent.ru/patent/244/2440090.html>(In Russ.). [2] Patent.ru, 2012-2017<http://www.findpatent.ru/patent/65/657013.html>(In Russ.).
- [3] Patent.ru «Infiltrated substance for use in dentistry» <http://www.findpatent.ru/patent/244/2440090.htm>(In Russ.).
- [4] Lobanova N.A. *The author's abstract of the dissertation of the candidate of chemical sciences*, [http://www.dissercat.com/content/sintez-i-khimicheskie-prevrashcheniya-vinilovykh-efirov-aminospirtov#ixzz4gr9sBiiO\(2000\)](http://www.dissercat.com/content/sintez-i-khimicheskie-prevrashcheniya-vinilovykh-efirov-aminospirtov#ixzz4gr9sBiiO(2000)) (In Russ.).
- [5]Ponomareva L.F., Sorokina G.I. Methods of organic synthesis: amination, nitration. Educational-methodical manual for universities, *Publishing Center of Voronezh State University*, 2008г. 36p. (In Russ.).
- [6]Kuznetsov E. V., Prohorova I.P., Faizulina D. A. Album of technological schemes for the production of polymers and plastics based on them. 2rded. M.: *Khimiya*, 1976. 108p. (In Russ.).
- [7]Losev I. Ya., Trostyanchay E. B. Chemistry of synthetic polymers. 3rd ed. M.: *Khimiya*, 1971, 615p. (In Russ.).
- [8]Nikolaev A.F. Technology of plastics. 3rd.ed. L.: *Khimiya*, 1977, 366p. (In Russ.).
- [9]Rozenberg M. E. Polymers based on vinyl acetate. L.: *Khimiya*, 1983, 252p. (In Russ.).
- [10]Yanovskaya L.A. Modern theoretical bases of organic chemistry. M.: *Khimiya*, 1978, 358p. (In Russ.).
- [11]Yuriev Yu.K. Practical work on organic chemistry M. :Izd-vo MGU, 1961, III, 79–128. (In Russ.).
- [12]Belov V.V., Yaschenko T.M., Golosman E.Z., Nechugovsky A.I. Catalytic amination of 2-ethoxyethanol. *All-Russian scientific conference "Processing of hydrocarbon raw materials. Complex solutions "(Levinsky Readings) abstracts* from 03 - 05 November 2016, 38-39 (In Russ.).
- [13]Meyer-Lukel Hendrik (DE), Paris Sebastian (DE), Mueller Jan (DE), Kilbasa André M. (DE), Daughter Bernd (DE). Patent: 20.01.2012 Byul. № 2 "Infiltrated substance for use in dentistry" (In Russ.).
- [14]A.A. Petrov, H.V. Balian, A.T. Troshchenko. Organic Chemistry: A Textbook for Universities - St. Petersburg.: Ivan Fedorov, 2002, 672 p. (In Russ.).
- [15]Shcherban A.I. Organic chemistry. *Voronezh: Voronezh Publishing House. State University*, 1998, 360 p. (In Russ.).
- [16]A.P. Krivenko, L.N. Astakhova. Electrophilic substitution in the aromatic series. *Saratov: Saratov. University*, 1981, 92 p. (In Russ.).
- [17]Emmett P.H., Yao C.J. *Am. Chem. Soc.*, 1961, 84, H, 1086-1091. (In Eng).
- [18]Yan D., Rizhi G., Nanping X. *Applied Catalysts A : General*, 2004, 277, 259-264. (In Eng).
- [19]Fasman A.B., Khodareva T.A., Mikhaylenko S.D. *Development of works in the field of catalysis in Kazakhstan. Alma-Ata*, 1990, 1, 149-171. (In Russ.).
- [20]Patent 9730 Published: 15.12.2000 / BekenoVA U.B., Kirilyus IV, Zakarin S.Z. "Method for the preparation of ethoxyethylamine. (In Russ.).

ӘОЖ: 541.123, 66.095, 665.613, 544.122

А.К. Сайткулов¹, З.Т. Матаева²

¹Қ.И. Сатбаев атындағы Қазақ Ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

²Қазақстан инженерлік технологиялық университеті, Алматы қ., Қазақстан

ЭТОКСИЭТИЛАМИНАЛУҒА АРНАЛҒАН КАТАЛИЗДІК КОМПОЗИЦИЯЛАР ЖАСАУ

Аннотация. 2-этоксиэтиламинді бағытталған бір сатыда алу үшін жаңа катализдік композициялар жасау мақсатында катализатор құрамына енетін активті металдардың табиғаты, 2-этоксиэтанолды аминдеу үрдісін өткізу көрсеткіштерінің 2-этоксиэтанол конверсиясы кезіндегі катализдік композициялардың әсері зерттелді. Мо, Сг және Суметалдарымен модификацияланған цеолит-оксидті HZSM-5-Al₂O₃ композициялары физико-химиялық әдістермен зерттелінді. Катализатордың активтілігі, селективтілігі және тұрақтылығына әсер ете алатын, цеолит-оксидті HZSM-5-Al₂O₃ композициясы мен оның модификацияланған түрлеріндегі Si/Al қатынасын бағытты түрде реттеу үшін оларды катионсыздандыру және алюминийсіздендіру жүргізілді. 2-этоксиэтиламиналу үшін асыл металдардың қатысынсыз, 5%Cu/ZSM-5-Al₂O₃ катализаторы жасалды. Бір сатыда катализатордың аз шығынында 94,7% шығыммен 2-этоксиэтиламинді алуға қол жеткізілген катализатордың оптайлы құрамы және үрдісті жүргізудің қолайлы жағдайы анықталды.

Түйінсөздер: винилді эфирлер, аммиак, аминдеу, этоксиэтиламин, катализатор, цеолит, оксид.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 81 – 86

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, S.A.Kurguzikova**

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

DEVELOPMENT OF BLOCK TYPE PLATINUM CATALYSTS FOR DEEP OXIDATION OF HYDROCARBONS (Report 2)

Abstract. In this report the comparison of catalytic activity of various platinoids (Pt, Pd, Rh), concentration of noble metal and influence of transition metal additions (Co, Ni, Mn) in propane conversion on Al-Ce block catalysts was investigated. The propane was used as a model molecule of oxidation process. The most active in the process of propane oxidation are platinum catalysts, and in their activity are arranged in order Pt>Pd> Rh. The extreme dependence of propane conversion was found at the ratio (0.15-0.25%) of the active metal concentration. The extreme dependence of the noble metal concentration and the decrease of activity at addition of transition metals indicate the presence of the same active stabilization centers on the support surface for both platinum group and transition metals.

Keywords: conversion, propane, oxidization, platinum, catalysts.

УДК 502.(47+57); 544.4; 544.47

**A.C. Сасс, И.Ж. Сабитова, А.Т. Масенова,
Н.Р. Кензин, К.С. Рахметова, А.К. Усенов, С.А. Кургузикова**

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 2)

Аннотация. В данном сообщении было проведено сравнение каталитической активности различных платиноидов (Pt, Pd, Rh), а также концентрации благородного металла и добавок переходных металлов (Co, Ni, Mn) на конверсию пропана, как модельной молекулы, в процессе полного окисления на блочных алюмоцериевых катализаторах. Наибольшую активность в процессе окисления пропана проявляют платиновые катализаторы, а по своей активности располагаются в ряд Pt>Pd>Rh. Обнаружена экстремальная зависимость конверсии пропана в интервале концентраций активного металла 0,15-0,25%. Экстремальная зависимость концентрации благородного металла и уменьшение активности при добавках переходных металлов свидетельствуют о наличии на поверхности носителя одних и тех же активных центров стабилизации как для платиновых, так и металлов переменной валентности.

Ключевые слова: конверсия, пропан, окисление, платина, катализаторы.

Введение. В последние годы растет проблема охраны окружающей среды от интенсивного загрязнения атмосферного воздуха отработавшими газами, которое становится более значительным в связи с ростом автомобильного парка мира и промышленных производств. Выхлопные газы

автомобилей содержат свыше 200 различных компонентов, в том числе токсичные вещества, среди которых наиболее опасными являются оксиды азота и углерода, углеводороды [1-4]. В связи с этим все более актуальной становится разработка технологии, значительно снижающей содержание вредных веществ в газовых выбросах промышленности и автотранспорта.

Наиболее эффективным способом снижения концентрации оксидов азота и углерода, а также углеводородов в отработавших газах является каталитическая очистка [5-9]. Катализаторы для процессов окисления должны иметь развитую поверхность, высокую механическую и термическую стабильность. Преимущество блочных катализаторов сотовой структуры по сравнению с гранулированными аналогами в том, что они обладают низким газодинамическим сопротивлением, высокой термической стабильностью и прочностью; высоким соотношением доступной поверхности к объему материала [10-12].

В качестве катализаторов процессов окисления используют благородные металлы, оксидные катализаторы на основе простых и сложных оксидов переходных металлов и смешанные катализаторы, содержащие благородные металлы и оксиды металлов [13-15].

Целью данной работы является 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 X23Ю5 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 влагеомкости 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 дистиллированной водой. Содержание благородного металла составляло 0,1% от веса катализаторного блока. В качестве модифицирующих добавок были использованы соли нитрата кобальта, никеля и марганца.

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 5000 ч⁻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 определения каталитической активности системы из благородных металлов, металлов переменной валентности и носителя были изучены блочные катализаторы в реакции полного окисления молекулы пропана. На рис. 1 представлена конверсия пропана на катализаторах Pt, Pd, Rh/Al-Ce, как видно наибольшей каталитической активностью обладает 0,1% Pt/Al-Ce и можно составить ряд активности катализаторов: Pt>Pd>Rh. Платиновый катализатор, несмотря на вдвое

меньшее атомарное количество, при одинаковом весовом процентном содержании демонстрирует более высокую активность, чем палладиевые и родиевые катализаторы (рис. 1, табл. 1).

Таблица 1 - Влияние температуры реакции окисления на конверсию пропана

Температура, °С	Конверсия пропана, %		
	0,1%Pt	0,1%Rh	0,1%Pd
50	0	0	0
100	17,37	1,62	15,03
150	47,00	7,68	33,22
200	99,78	14,92	54,77
250	99,89	23,72	99,88
300	99,98	41,22	99,99
350	99,99	84,85	100
400	100	98,37	-
450	-	99,85	-

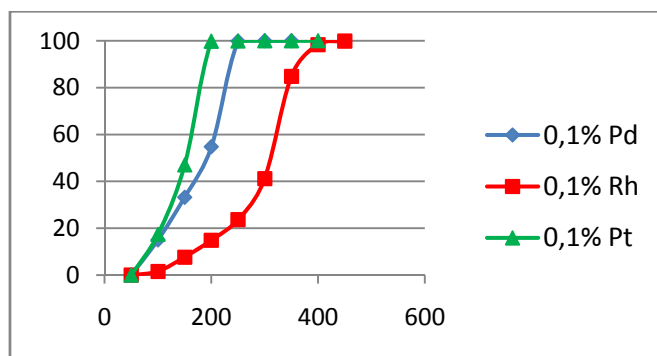


Рисунок 1 - Температурные зависимости конверсии пропана в воздухе (1:35) на Pt, Pd, Rh/Al-Се-катализаторах

Таблица 2 - Влияние температуры реакции окисления на конверсию пропана

T, °C	Конверсия пропана, %			
	0,1%Rh	0,15%Rh	0,2%Rh	0,4%Rh
50	0	0	0	0
100	2,87	5,48	11,44	12,82
150	4,54	8,48	25,59	21,35
200	10,19	18,50	56,97	51,95
250	42,98	61,38	83,33	87,20
300	76,39	99,30	99,16	96,55
350	95,49	99,83	100	100
400	96,77	100	-	-
450	98,20	-	-	-
500	100	-	-	-

Для определения оптимальной концентрации нанесенного металла были использованы Rh/Al-Се катализаторы. Выбор в пользу родиевых катализаторов был связан с более пологой кривой конверсии пропана (рис. 1). Варьирование концентрации родия в реакции окисления пропана от 0,1-0,4% привело к увеличению активности в интервале концентрации от 0,1 до 0,2%, а при

дальнейшем увеличении концентрации (0,4%) наблюдается уменьшение активности катализатора (рис. 2, табл. 2). Особенно хорошо это заметно на изотермах конверсии пропана при различных температурах (рис. 3). Как видно, некоторые кривые имеют экстремальный характер с максимумом активности при концентрациях нанесенного металла от 0,15 до 0,25%. По-видимому, именно в этом интервале находится оптимальная концентрация родия для окисления пропана.

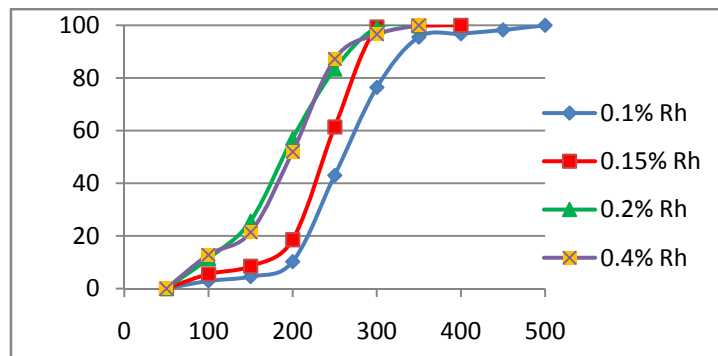


Рисунок 2 - Температурные зависимости конверсии пропана в воздухе (1:35) на Rh/Al-Ce-катализаторах

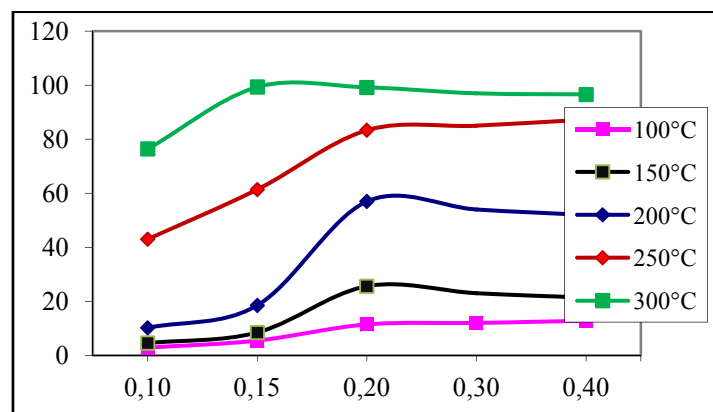


Рисунок 3 - Изотермы конверсии пропана на Rh/Al-Ce-катализаторах

Для определения влияния дополнительных добавок переходных металлов были исследованы катализаторы с предварительно нанесенными на Al-Ce-носитель Ni, Co, Mn и их нитратных солей (табл. 3).

Таблица 3 - Влияние температуры реакции окисления на конверсию пропана

T, °C	0,1% Pt	0,1 % Pt – 0,4% Co	по 0,1 % (Pt – Co – Ni – Mn)	0,1 % Pt - 2% Ni – 1% Co	2%Ni – 1% Co	Носитель (Al-Ce)
50	0	0	0	0	0	0
100	17,37	9,65	9,77	3,55	1,62	0,44
150	47,00	43,65	21,48	7,77	7,68	3,74
200	99,78	99,56	76,56	19,93	14,94	6,69
250	100	100	94,19	67,77	23,72	6,76
300	-	-	99,06	90,31	41,22	8,52
350	-	-	-	99,06	84,85	7,92
400	-	-	-	-	98,37	19,19
450	-	-	-	-	99,85	53,14
500	-	-	-	-	-	99,81

После разложения на воздухе нитратов при 500°C на модифицированный (Ni, Co, Mn) носитель дополнительно поверх наносили платину в виде H₂PtCl₆ и вновь прогревали при 500°C. При нанесении Ni, Co на Al-Ce-носитель активность катализатора увеличивается. Однако при

нанесении платины на модифицированные носители наблюдается обратная зависимость, чем меньше концентрация нанесенных добавок, тем выше активность катализатора. Смесь модифицирующих (Co, Ni, Mn) добавок на носитель значительно сильнее ингибирует процесс окисления пропана, чем добавка кобальта (рис. 4).

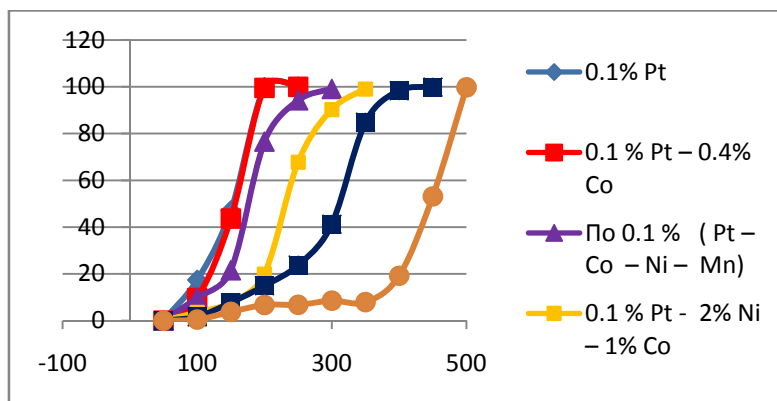


Рисунок 4 - Температурные зависимости конверсии пропана в воздухе (1:35) на различных катализаторах

Таким образом, активность металлов переменной валентности в реакции окисления оказалась ниже металлов платиновой группы. Экстремальный характер зависимости активности родиевых катализаторов от концентрации (рис. 2 и 3), уменьшение активности платиновых катализаторов при предварительном нанесении на носитель Co, Ni, Mn (рис. 4) свидетельствует об активном влиянии носителя в образовании активных центров в реакции окисления. При концентрации родия 0,15-0,25% происходит насыщение активных центров стабилизации носителя, эти же центры занимают добавки неблагородных металлов, что и приводит к снижению каталитической активности смешанных катализаторов.

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

ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Попова Н.М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. - Алматы.: Ғылым, 2007. - 208 с.
- [2] Петрунин В.В. / Плата за негативное воздействие на окружающую среду в 2006 году// Финансы. – 2006. – № 4. – С.25 – 30.
- [3] Экологическая безопасность транспортных потоков /под ред.А.Б.Дьякова – М.: Транспорт., 1999. -128с.
- [4] Луканин В.Н., Буслаев А.П., Трофименко Ю.В и др. Автотранспортные потоки и окружающая среда: Учебное пособие для вузов. М.: ИНФРА-М, 1998 – 408 с.
- [5] Зотов Л.Л. Экологическая безопасность производства и автомобильного транспорта: Учеб.пособие: СПб.: СЗТУ, 2003. – 90с.
- [6] Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. Алма-Ата: Наука, КазССР, 1991, 176 с.
- [7] Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики. Новосибирск, СО РАН, ГПНТБ, 1996, 156 с.
- [8] Алтынбекова К.А., Соколова Л.А., Космамбетова Г.Р. В сб.: Каталитическая очистка газов. Алма-ата:Наука, 1985, ч.IV, 7с .
- [9] Балабеков О.С., Балтабаев Л.Ш. Очистка газов в химической промышленности.-М:Химия, 1991, - 251 с.
- [10] Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода // Российский химический журнал, 2000. -Т. 44, №1.-С. 71-77.
- [11] Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Цырульников П.Г. Блочные катализаторы нейтрализации выхлопных газов, синтезированные методом горения // Химия в интересах устойчивого развития, 2005, №13, 751-755 с.
- [12] Шикина Н.В., Гаврилова А.А., Ушаков В.А., Исмагилов З.Р. Наноструктурированные катализаторы блочного типа для глубокого окисления углеводородов // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2013, №5, 31-39 с.
- [13] Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Яшник С.А., Шикина Н.В. Катализаторы для эффективного сжигания топлива // Российские нанотехнологии, 2009., №11-12, 32-34 с.

[14]Завьялова У.Ф., Барбашова А.С., Лермонтов А.С. Самораспространяющийся синтез блочных катализаторов нейтрализации выхлопных газов Pd-CeO₂/Al₂O₃ // Кинетика и катализ. - 2007. - Т. 48. - № 1. - С. 171-176.

[15]Исупова Л.А. Блочные катализаторы в технологии двухступенчатого окисления аммиака // Катализ в промышленности, 2012, №6, 52-59 с.

REFERENCES

[1] Popova N.M., Dosumov K. Catalysts for selective oxidation and decomposition of methane and other alkanes. *Almaty: Gylym*, 2007, 208p. (in Russ).

[2] Petrunin V.V. *Finansy*. - 2006, № 4, 25-30p. (in Russ).

[3] Edited by Dyakova A.B. Ecological safety of traffic flows. - *M.: Transport*, 1999, 128 p. (in Russ).

[4] Lukanin V.N., Buslaev A.P., Trofimenko U.V. and oth. Autotransport flows and the environment: Textbook for high schools. - *M.: INFRA-M*, 1998, 408 p. (in Russ).

[5] Zotov L.L., Environmental safety of production and road transport: Textbook.: *SPb.: SZTU*, 2003, 90 p. (in Russ).

[6] Popova N.M. Catalysts for purifying gas emissions from industrial production. *Alma-Ata: Nauka, KazSSR*, 1991, 176 p. (in Russ).

[7] Noskov A.S., Pai Z.P. Technological methods of protecting the atmosphere from harmful emissions at energy enterprises. *Novosibirsk, SO, RAN, GPNTB*, 1996, 156 p. (in Russ).

[8] Altynbekova K.A., Sokolova L.A., Kosmambetova G.R. Catalytic purification of gases. - *Alma-ata: Nauka*, 1985, IV, 7p. (in Russ).

[9] Balabekov O.S., Baltabaev L.Sh. Purification of gases in the chemical industry. - *M.: Khimiya*, 1991, 251 p. (in Russ).

[10] Kuzmina R.I., Sevostyanov V.P. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2000, 44, 1, 71-77p. (in Russ).

[11] Zavyalova U.F., Tretyakov V.F., Burdeinaya T.N., Cyrulnikov P.G. *Khimiya v interesakhustoichevogorazvitiya*. 2005, 13, 751-755 (in Russ).

[12] Shikina N.V., Gavrilova A.A., Ushakov V.A., Ismagilov Z.R. *Vestnik KGTU*. 2013, 5, 31-39 (in Russ).

[13] Ismagilov Z.R., Kerzhencev M.A., Yashnik S.A., Shikina N.V. *Rossiiskiy nanotechnologii*. 2009, 11-12, 32-34 (in Russ).

[14] Zavyalova U.F., Barbashova A.S., Lermontov A.S. *Kinetika i cataliz*. 2007, 48, 1, 171-176 (in Russ).

[15] Isupova L.A. *Kataliz v promyshlennosti*. 2012, 6, 52-59 (in Russ).

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, С.А. Кургузикова**

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

КӨМІРСУТЕКТЕРДІ ТЕРЕҢ ТОТЫҚТЫРУҒА АРНАЛҒАН БЛОК ТИПТЕС ПЛАТИНА КАТАЛИЗАТОРЛАРЫН ЖАСАУ. ХАБАРЛАМА 2

Аннотация. Бұл хабарламада пропан конверсиясына әртүрлі платиноидтардың (Pt, Pd, Rh) каталитикалық активтіліктері және асыл металдар мен ауыспалы валентті металдар (Co, Ni, Mn) концентрацияларының әсері көрсетілген. Пропан молекуласы блокты алюмоцерилі катализаторлар қатысындағы толық тотығу процесінің модельді молекуласы ретінде алынды. Пропанның тотығу процесінде платиналы катализаторлар айтарлықтай активтілікке ие, активтілігі бойынша оларды келесі қатарға Pt>Pd>Rh орналастыруға болады. 0,15-0,25% активті металл концентрациясы интервалында пропан конверсиясының экстремалды тәуелділігі анықталды. Асыл металл концентрациясының экстремалды тәуелділігі және ауыспалы металдар қатысындағы активтіліктің төмендеуі, тасымалдағыштың беттік қабатында платиноидтар, ауыспалы валентті металдар үшін де бірдей активті тұрақтылық орталықтарының болуын дәлелдейді.

Түйін сөздер: конверсия, пропан, тотығу, платина, катализаторлар.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 87 – 95

**E.T. Talgatov¹, A.S. Auezhanova¹, N.Zh. Tumabaev¹,
U.N. Kapysheva², Sh.K. Bakhtiyarova², A.K. Zharmagambetova¹**

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

²Institute of Human and Animal Physiology, Almaty, Kazakhstan

E-mail: e.talgatov@ifce.kz, unzira@inbox.ru

SYNTHESIS OF HYBRID ENTEROSORBENTS BASED ON MONTMORILLONITE AND POLYETHYLENEGLYCOL

Abstract. This article describes results of obtaining of hybrid composites based on polyethyleneglycol (PEG) and natural montmorillonite (MMT) of the Tagan deposit (East Kazakhstan). The obtained composites have been synthesized to further use as enterosorbents for removal of heavy metals from living organisms. The hybrid composites were obtained by adsorption of PEG on MMT from water solution. PEG amount added to MMT (1 g) was varied from 0.02 to 4.00 g to prepare composites with different polymer contents. The completeness of loading of PEG on the natural sorbent was determined by change in viscosity of mother liquor after sorption. It was shown that 1 g of MMT is able to adsorb not more than 0.57 g of polymer. As a result, composites with 1.8 to 36.6% polymer content were obtained. Coating of surface of MMT with PEG was confirmed by change of morphology (SEM) and textural properties (BET) of MMT. Chemisorption of PEG on MMT was found by shifting of absorption bands of PEG functional groups in IR-spectra of composites. XRD study of the prepared composites has showed the shifting on basal spacing in the patterns of the composites indicating intercalation of the polymer into the MMT interlayers. The study of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions sorption on hybrid composites indicated that immobilization of 1.8% of PEG on MMT helps to increase their sorption capacity from 5.9 to 6.9 mg/g by Cd and from 8.4 to 9.3 mg/g by Pb. The synthesized 1.8% PEG/MMT hybrid composites have demonstrated the good detoxification properties in the intoxication of laboratory rats with cadmium ions.

Key words: hybrid composite, enterosorbent, detoxification, cadmium, montmorillonite, polyethyleneglycol.

УДК 661.183.4; 544.72; 615.916; 616-099-02

**Э.Т. Талгатов¹, А.С. Ауезханова¹, Н.Ж. Тумабаев¹,
У.Н. Капышева², Ш.К. Бахтиярова², А.К. Жармагамбетова¹**

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

²Институт физиологии человека и животных, Алматы, Казахстан

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Аннотация. В работе представлены результаты получения гибридных композитов на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) и природного монтмориллонита Таганского месторождения Восточно-Казахстанской области (ММТ) с целью применения их в качестве энтеросорбентов для выведения ионов тяжелых металлов из живых организмов. Гибридные композиты получали путем адсорбции ПЭГ из водного раствора на ММТ. Для получения серии композитов с разным содержанием ПЭГ количество вводимого к 1 г ММТ полимера варьировалось от 0,02 до 4,00 г. Полноту закрепления ПЭГ на природном сорбенте определяли по изменению вязкости маточного раствора после сорбции. Было показано, что 1 г ММТ способен адсорбировать не более 0,57 г полимера. В результате были получены композиты с 1,8- 36,6% содержанием полимера. Методами СЭМ и БЭТ было показано, что полиэтиленгликоль покрывает поверхность алюмосиликата, изменяя его морфологию и текстурные характеристики. С помощью ИК-

спектроскопии, по смещению полос поглощения функциональных групп полиэтиленгликоля, было установлено, что модификация ММТ полимером осуществляется за счет хемосорбции. Результаты рентгенофазового анализа полученных композитов показали смещение базального (001) рефлекса, что свидетельствует об интеркаляции полимера в межслоевое пространство алюмосиликата. Исследование сорбции ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} на полученных гибридных композитах показало, что модификация слоистого силиката минимальным количеством (1,8% масс.) полиэтиленгликоля способствует повышению его сорбционной емкости с 5,9 до 6,9 мгCd/г и с 8,4 до 9,3 мгPb/г. Было показано, что разработанный гибридный композит, содержащий 1,8% масс. полиэтиленгликоля, проявляет выраженные деинтоксикационные свойства в условиях интоксикации лабораторных крысами кадмием.

Ключевые слова: гибридный композит, энтеросорбент, деинтоксикация, кадмий, монтмориллонит, полиэтиленгликоль.

Введение

В последние годы стремительно развиваются технологии по созданию новых полимер-силикатных композиций. Причиной такого интереса исследователей является то, что взаимодействие органических полимеров и слоистых силикатов на молекулярном уровне способствует улучшению или появлению у нового материала таких свойств как, повышенная прочность, термостойкость, электропроводность, УФ-экранирование, барьерные и другие свойства. В результате такие композиты находят широкое практическое применение в различных областях науки и техники [1-3].

Обычно в синтезе полимер-силикатных композиционных материалов используют алюмосиликаты относящиеся к одному и тому же общему семейству слоистых алюмосиликатов или филлосиликатов. Кристаллическая решетка филлосиликатов состоит из тонких монослоев, которые, налагаясь друг на друга, образуют слоистые стопки [4]. К такому типу структур относятся природная монтмориллонитовая глина (ММТ) Таганского месторождения Восточно-Казахстанской области, которая зарекомендовала себя как эффективный сорбент-деинтоксикант [5].

В настоящей работе мы исследовали влияние полиэтиленгликоля (ПЭГ) как модификатора на структуру и свойства ММТ. Принимая во внимание не токсичность и биосовместимость этого полимера [6] и то, что ПЭГ используется для получения полимер-силикатных композитов биомедицинского назначения [7-9], нами предложено исследовать полученные ПЭГ/ММТ композиты в качестве энтеросорбентов для нейтрализации токсического действия кадмия.

Экспериментальная часть

В качестве компонентов гибридных композитов были взяты монтмориллонит Таганского месторождения (Восточный Казахстан) и полиэтиленгликоль молекулярной массой 6000 Да. Для исследования сорбционных свойств полученных композитов были взяты соли тяжелых металлов квалификации «ч.д.а.»: нитрат свинца – $Pb(NO_3)_2$ и хлорид кадмия - $CdCl_2$. Для определения концентрации ионов кадмия и свинца в растворах фотометрическим методом использовался органический реагент ПАР (4-(2-пиридилазо) резорцин) [10].

Для получения органо-неорганических композитов к суспензиям ММТ (1г в 10 мл дист. воды) по каплям добавляли по 20 мл водных растворов полимера с концентрацией ПЭГ от 0,1 до 20%. Количество вводимого полимера (концентрации растворов) бралось из расчета на получение серии композитов с содержанием ПЭГ от 2 до 80% масс. Полученные смеси перемешивались в течение 2 часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании, а затем отстаивались в маточном растворе в течение суток. После чего осадок промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Количество адсорбированного на ММТ полимера определяли по изменению концентрации ПЭГ в маточном растворе методом градуировочного графика (рисунок 1).

Определение вязкости растворов проводили на вискозиметре Убеллоде ($k = 0.001077 \text{ мм}^2/\text{с}^2$) в термостатической ячейке при температуре $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Полученные гибридные композиты были исследованы комплексом физико-химических методов исследования. Морфологию и структуру поверхности образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6610 LV (Jeol, Япония). Удельную поверхность и пористость определяли методом БЭТ на приборе ACCUSORB (Micromeritics, США). ИК-спектры образцов записывались с таблеток KBr (1 мг в 100 мг) на ИК-Фурье спектрометре IMPACT 410 (Nicolet, США). РФА анализ проводили на рентгеновском дифрактометре X'PertMPDPRO (PANalytical, Голландия).

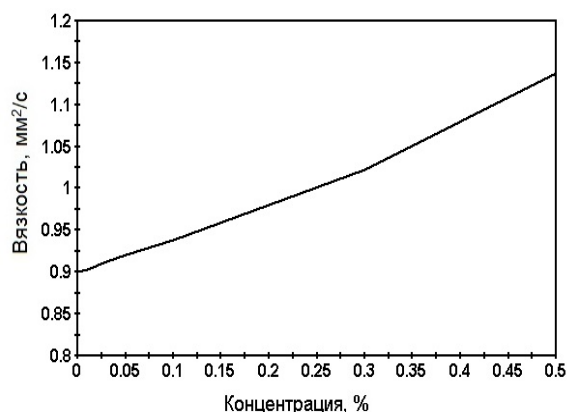


Рисунок 1 – Градуировочный график для определения концентраций ПЭГ в маточных растворах

Исследование сорбционных свойств композитов проводили по следующей методике: к 0,1 г сорбента добавляли 10 мл воды и перемешивали до образования однородной суспензии. К полученной суспензии по каплям добавляли HCl до pH 2,5 и затем приливали 10 мл раствора концентрации металла (Cd^{2+} или Pb^{2+}) 100 мг/л. Адсорбцию проводили 4 часа в статических условиях. После чего осадок отделили от раствора фильтрацией. Содержание ионов кадмия и свинца в полученном фильтрате определяли на спектрофотометре СФ-2000 по методике, представленной в работе [10].

Деинтоксикационные свойства сорбентов оценивали по изменению биохимических показателей крови экспериментальных животных. Исследование проводили на лабораторных крысах, весом 220 ± 10 грамм, в соответствии с правилами содержания и ухода за лабораторными грызунами и кроликами, изложенными в книге «Руководство по содержанию и уходу за лабораторными животными» (Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации, Минск, 2014).

Всего было 4 группы животных по 8 половозрелых крыс в каждой группе. Все группы животных, кроме контрольной, принимали в условиях *in vivo* хлорид кадмия в дозе 0,5 мг/кг массы тела, после чего давали с водой сорбенты из расчета 28,6 мг/кг в течении 14 суток. Распределение животных по группам: 1 – контрольная; 2- группа, принимавшая $CdCl_2$; 3 и 4 - группы крыс, принимавшие сорбенты на фоне интоксикации кадмием.

Кровь у экспериментальных крыс брали из хвостовой вены. Содержание общего белка, альбумина, глюкозы, холестерина в плазме крови крыс определяли тест-наборами на биохимическом анализаторе Sismex. Ферментативный анализ активности аланинаминотрансферазы (АЛТ), аспаратаминотрансферазы (АСТ) и щелочной фосфатазы (ЩФ) определяли с применением стандартных коммерческих реактивов на автоматическом биохимическом анализаторе А-25 BioSystems (Испания) [11,12].

Результаты и обсуждение

Композиты с разным содержанием ПЭГ готовили путем адсорбции полимера из водного раствора на ММТ. Содержание полимера в полученных композитах определяли по изменению вязкости маточного раствора до и после сорбции (таблица 1).

Так, согласно данным таблицы 2, в спектрах полученных композитов в области $2800-3000\text{ см}^{-1}$ проявлялись полосы поглощения валентных колебаний $-CH-$ групп ПЭГ. Кроме того, смещение полос поглощения валентных ($3000-3700\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1200-1400\text{ см}^{-1}$) колебаний $-OH-$ групп ПЭГ свидетельствовали о хемосорбции полимера через взаимодействие этих групп с поверхностью сорбента [13]. Следует отметить, что незначительный сдвиг некоторых полос, характерных для групп Al-O и Si-O, также указывает на взаимодействия между органической и неорганической составляющей композита [14].

Было показано, что с увеличением количества вводимого к 1 г ММТ полиэтиленгликоляс 0,02 до 0,67 г содержание полимера в композите растет практически пропорционально при этом наблюдается относительно незначительное снижение степени адсорбции ПЭГ (таблица 1) на неорганическом сорбенте. В результате были получены ПЭГ/ММТ композиты, содержание пек-

тина в которых, не значительно отличалось от расчетных данных (2, 5, 10, 20 и 40%,) и составляло 1,8; 4,3; 8,5; 17,0 и 34,3%, соответственно. С увеличением количества вводимого ПЭГ до 4,0 г наблюдалось резкое уменьшение адсорбции полимера алюмосиликатом (с 78 до 14,4%), при этом был получен ПЭГ/ММТ композит с 36,6% содержанием полиэтиленгликоля. Все это свидетельствует о том, что введение более 0,67 г ПЭГ к 1 г ММТ (или 40% от массы получаемого композита) является не целесообразным (рисунок 2).

Таблица 1 - Адсорбция ПЭГ на ММТ при температуре 25°C

Количество вводимого ПЭГ к 1 г ММТ		v (p-ра) после сорбции, мм ² /с	m(ПЭГ) в p-ре после сорбции, г	m(ПЭГ) адсорб., г	Степень адсорб., %	Сод-е ПЭГ, %
m(ПЭГ), г	w(ПЭГ)*, %					
0,0204	2	0,9007	0,0016	0,0188	92,2	1,8
0,0526	5	0,9063	0,0075	0,0451	85,7	4,3
0,1111	10	0,9185	0,0179	0,0932	83,9	8,5
0,2500	20	0,9432	0,0457	0,2043	81,7	17,0
0,6666	40	1,0400	0,1440	0,5226	78,4	34,3
4,0000	80	1,7200	3,4236	0,5764	14,4	36,6

Примечание: * - массовая доля вводимого полимера от суммы масс всех вводимых компонентов композита (ПЭГ+ММТ), %

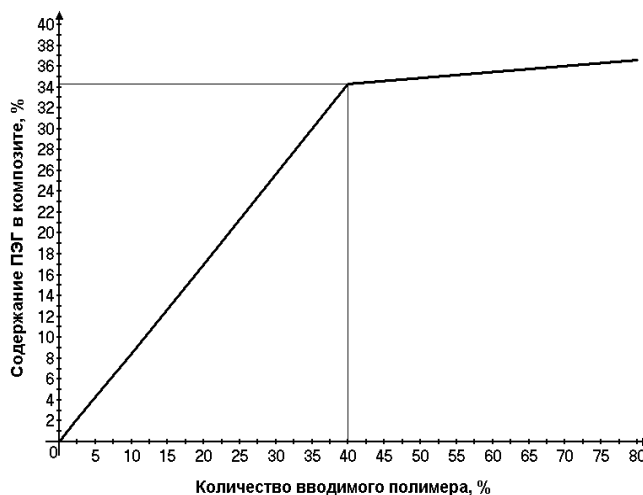


Рисунок 2 – Зависимость закрепления ПЭГ на ММТ от количества вводимого полимера

Присутствие полимеров в составе полученных композитов подтвердилось данными ИК-спектроскопии (таблица 2).

Таблица 2 – Данные ИКС исследованных образцов

Образец	vOH	vCH	δCH δOH	vC-C vC-O	vSi-O vAl-O
ПЭГ	3418	2951 2888	1470 1356 1293 1242	1153 1127 1070	
ММТ	3630 3430	-		-	1030 914 527 472
ПЭГ/ММТ	3626 3427 3200	2925 2878	1460 1351 1309 1252	перекрыт сигналом ММТ	1039 920 530 468

Модификация ММТ полиэтиленгликолем способствует изменению морфологии и структуры поверхности минеральной глины (рисунок 3).

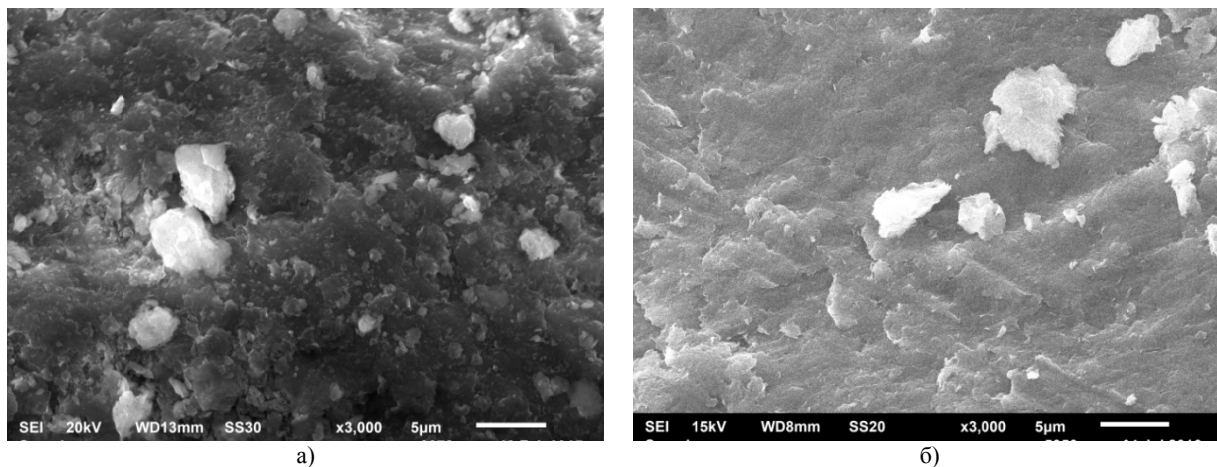


Рисунок 3 – Микрофотографии СЭМ исходного (а) и модифицированного полиэтиленгликолем (б) ММТ

СЭМ снимки исходного ММТ показали, что для минеральных частиц характерна анизометрическая форма. При этом глинистый минерал представляет собой ассоциации тонких изогнутых листочков алюмосиликата, контактирующие по базисным плоскостям, что приводит к образованию микроагрегатов. Граница между микроагрегатами прослеживается плохо, и один микроагрегат постепенно переходит в другой (рисунок 3,а) [15]. Модификация ММТ полимером приводит к изменению морфологии поверхности. Поверхность гибридных материалов более однородная, представляющая собой наложенные друг на друга листы и микроагрегаты сорбента, покрытые слоем полимера (рисунок 3,б).

Можно предположить, что структура ММТ становится более однородной из-за взаимодействий, протекающих между полимером и алюмосиликатом. В процессе получения гибридных материалов готовится водная суспензия сорбента и, вероятно, при разбавлении изогнутые листы алюмосиликата выпрямляются. При добавлении раствора полимера к суспензии возможно «сцепление» выпрямленных слоев минеральной глины, за счет образования водородных связей и специфических химических взаимодействий между полимером и сорбентом (см. таблица 2).

Исследование текстурных характеристик гибридных композитов также свидетельствовало о том, что поверхность глинистого минерала покрыта полимером. Так, удельная поверхность ММТ ($100,7 \text{ м}^2/\text{г}$) при нанесении на него полимера снижалась на 23,5-54,7 % (таблица 3).

Таблица 3 - Удельная поверхность ММТ и ПЭГ-содержащих гибридных композитов

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Доля блокированной поверхности, %
ММТ	100,7	-
1,8%ПЭГ6000/ММТ	77,0	23,5
4,3%ПЭГ6000/ММТ	69,9	30,6
8,5%ПЭГ6000/ММТ	52,4	48,0
17,0%ПЭГ6000/ММТ	46,2	54,1
34,3%ПЭГ6000/ММТ	45,6	54,7

Кривые распределения пор по размерам показали, что полимер адсорбируется на порах алюмосиликата радиусом от 25 до 50 Å (рисунок 4).

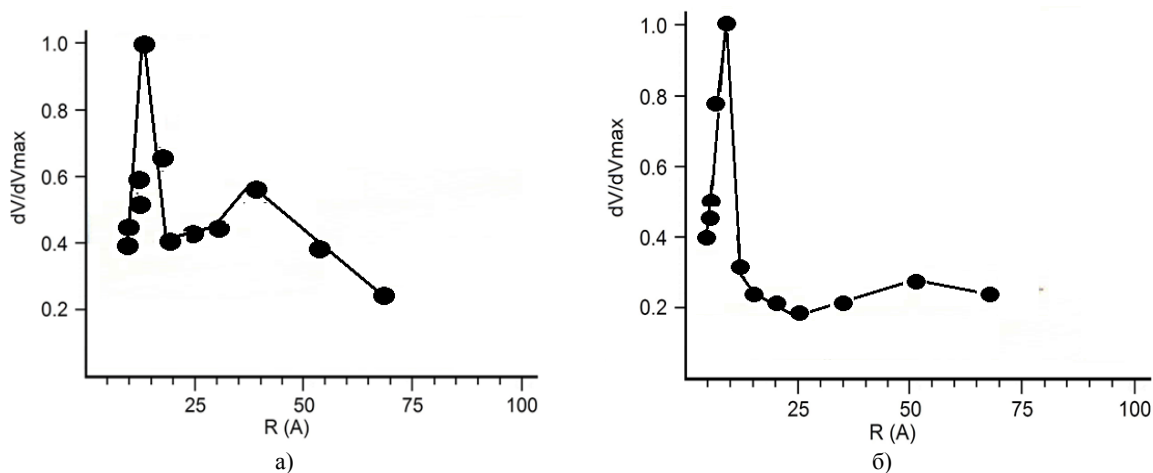


Рисунок 4– Распределение пор по размерам ММТ(а) и 1,8%ПЭГ/ММТ (б) композита

Дополнительные исследования структуры композитов были проведены методом рентгенофазового анализа, который широко применяется в исследовании глинистых минералов и их композитов [16, 17].

На дифрактограмме полученного 1,8%ПЭГ/ММТ гибридного композита (рисунок 5,б) наблюдается появление нового (001) рефлекса при $2\theta = 6,2^\circ$, указывающего на образование новой структуры ($d_{001} = 14,3 \text{ \AA}$). Это, вероятно, связано с интеркаляцией полимера в межслоевое пространство алюмосиликата. Дальнейшее увеличение содержания ПЭГ в композите до 4,3% и 8,5% сопровождается исчезновением рефлекса при $2\theta = 7,0^\circ$, характерного для исходного ММТ (рисунок 5, а), что свидетельствует о полном заполнении межслоевого пространства слоистого силиката молекулами полимера (рисунок 5, в и г) [18].

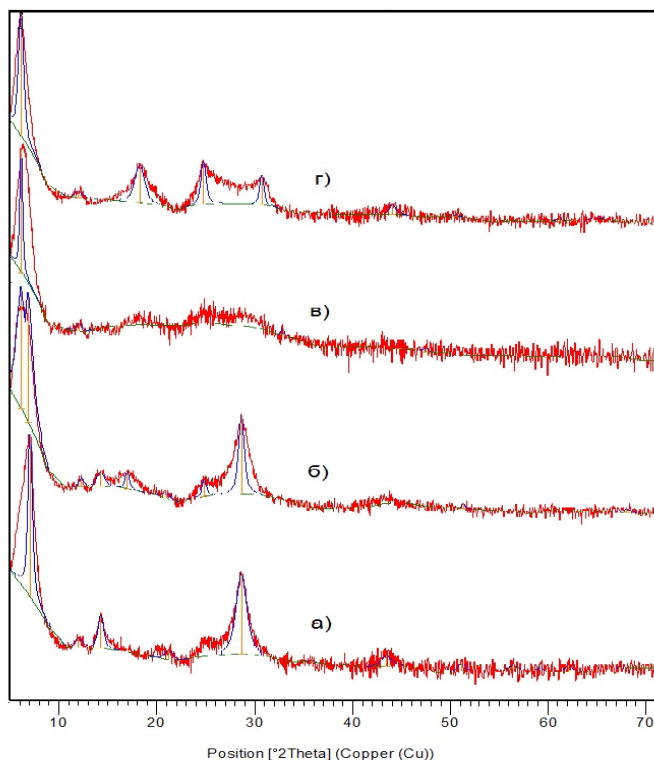


Рисунок 5 - Дифрактограммы ММТ (а), 1,8%ПЭГ/ММТ (б), 4,3%ПЭГ/ММТ и 8,5%ПЭГ/ММТ композитов

Исследование сорбционных свойств, полученных ПЭГ/ММТ гибридных композитов по отношению к ионам кадмия (Cd^{2+}) и свинца (Pb^{2+}), показало, что модификация минеральной глины минимальным количеством (1,8% масс.) полимера способствует увеличению сорбционной емкости сорбента с 5,9 до 6,9 мг/г по кадмию и с 8,4 до 9,3 мг/г по свинцу. Дальнейшее увеличение содержания ПЭГ в полученных композитах ухудшало их сорбционные свойства, то есть максимальная адсорбция кадмия (70,8%) и свинца (95,0%) наблюдалась на 1,8% ПЭГ/ММТ гибридном сорбенте (таблица 4).

Таблица 4 - Сорбция ионов тяжелых металлов на ПЭГ/ММТ композитах зависимости от содержания полимера

Сод-е ПЭГ, %	Масса сорбента, мг		C(Me^{2+}) в р-ре до сорбции, мг/л		C(Me^{2+}) в р-ре после сорбции, мг/л		Степень адсорбции, %		Емкость сорбента, мг/г	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
0	103,5	102,3	50	50	19,3	7,0	61,4	86,0	5,9	8,4
1,8	102,3	102,1	50	50	14,6	2,5	70,8	95,0	6,9	9,3
4,3	101,8	101,5	50	50	16,4	4,1	67,2	91,8	6,6	9,0
8,5	102,2	101,3	50	50	18,2	4,8	63,6	90,4	6,2	8,9
17,0	101,2	101,8	50	50	20,1	5,9	59,8	88,2	5,9	8,7
34,3	102,4	102,3	50	50	22,0	7,8	56,0	84,4	5,5	8,3
36,6	101,6	102,1	50	50	24,9	8,2	50,2	83,6	4,9	8,2

Полученный 1,8% ПЭГ/ММТ композит был испытан в качестве сорбента-деинтоксиканта на лабораторных крысах, отравленных хлоридом кадмия, в сравнении с исходным ММТ. Критерием эффективности применения сорбентов (ММТ и 1,8% ПЭГ/ММТ) в условиях интоксикации крыс солью кадмия служили изменения биохимических показателей в плазме крови.

Было показано, что прикадмиевой интоксикации крыс наблюдается значительное снижение уровня переносимых веществ в плазме крови – белка, альбумина, глюкозы и резкое повышение холестерина. После применения сорбентов на фоне кадмиевой интоксикации уровень белка, альбумина и глюкозы снижался по сравнению с контролем менее значительно, а уровень холестерина колебался в пределах контрольных данных. Это свидетельствует о протекторном эффекте данных сорбентов (таблица 5).

Таблица 5- Влияние приема сорбентов на содержание общего белка, альбумина, глюкозы и холестерина в плазме крови крыс на фоне кадмиевой интоксикации

№	Группа	Биохимический показатель			
		общий белок г/л	альбумин г/л	глюкоза ммоль/л	холестерин ммоль/л
1	Контроль	56,26±0,28	17,45±0,07	4,89±0,01	1,98±0,01
2	$CdCl_2$	43,32±2,08*	10,93±1,23*	3,34±0,04*	2,46±0,11*
3	Cd^{2+} +ММТ	51,56±0,09	14,19±1,56*	4,55±0,14	1,91±0,08*
4	Cd^{2+} +1,8% ПЭГ/ММТ	52,89±7,96	13,87±1,24*	4,62±0,24	2,11±0,16*

Примечание: * - $P \leq 0,05$ по сравнению с контрольными данными

Таблица 6 - Влияние приема сорбентов на содержание ферментов в плазме крови крыс при кадмиевой интоксикации

№	Группа	Биохимический показатель			
		АЛТ ед/л	АСТ ед/л	АСТ/АЛТ	ЩФ ед/л
1	Контроль	94,28±1,35	258,02±4,08	2,73	881,97±28,57
2	$CdCl_2$	142,59±24,8*	328,22±33,21*	2,30	953,45±10,75*
3	Cd^{2+} +ММТ	103,04±3,97*	278,63±4,33	2,70	884,54±48,49
4	Cd^{2+} +1,8% ПЭГ/ММТ	100,52±1,14*	278,02±1,51	2,76	883,13±57,58

Примечание: * - $P \leq 0,05$ по сравнению с контрольными данными

Аналогичные результаты были получены при анализе ферментативного состава крови. Биохимический анализ плазмы крови после интоксикации животных кадмием выявил значительное повышение активности в плазме крови таких энзимов, как аланинаминотрансферазы (АЛТ),

аспаратаминонотрансферазы (АСТ), щелочная фосфатаза (ЩФ), что свидетельствует о поражении гепатоцитов печени ионами кадмия [19]. После приема сорбентов на фоне кадмиевой интоксикации увеличение уровня АЛТ, АСТ и ЩФ в плазме крови крыс было не значительным (таблица 6).

Таким образом, было показано, что ПЭГ, взаимодействуя своими функциональными группами с гидроксильными группами ММТ, не только формирует на поверхности глинистого минерала макромолекулярный слой, но и внедряется в межслоевое пространство слоистого алюмосиликата. Модификация ММТ небольшим количеством полиэтиленгликоля (1,8% масс.) способствовало улучшению сорбционных свойств природной глины по отношению к ионам тяжелых металлов почти на 10% (с 61,4 до 70,8% по Cd^{2+} и с 86,0 до 95,0% по Pb^{2+}). Однако испытание данного гибридного сорбента (1,8%ПЭГ/ММТ) в качестве деинтоксиканта в условиях интоксикации крыс солью кадмия показало не значительное улучшение его сорбирующей способности относительно исходного ММТ. Это, вероятно, связано особенностью ионов кадмия быстро проникать в клетки органов живых организмов, разрушая их [20].

Работа выполнена в рамках научного гранта КН МОН РК на 2015-2017 годы по теме 1782/ГФ4 «Создание новых гибридных энтеросорбентов на основе природного монтмориллонита Таганского месторождения и природных и синтетических полимеров (пектин, полиэтиленгликоль)».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Jeon I.-Y., Baek J.-B. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles // *Materials*. – 2010. – V.3. – P. 3654-3674.
- [2] Sinha Ray S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // *Progress in polymer science*. – 2003. – V.28. – P.1539-1641.
- [3] Mittal V. Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review // *Materials*. – 2009. – V.2. – P. 992-1057.
- [4] Чвалун С. Н., Новокшонов Л. А., Коробко А. П., Бревнов П. Н. Полимер-силикатные нанокompозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ* // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2008. – Т.7., №5. – С. 52-57.
- [5] Жаксылыкова А.К. Ультроструктурные изменения паренхимы печени после кадмиевой интоксикации коррекции Тагансорбентом // *Бюллетень СО РАМН*. – 2005. – Т. 115., №1. – С. 66-69.
- [6] Zhang M., Li X.H., Gong Y.D., Zhao N.M., Zhang X.F. Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG // *Biomaterials*. – 2002. V. 23. – P. 2641-2648.
- [7] Campbell K., Craig D.Q.M., McNally T. Poly(ethylene glycol) layered silicate nanocomposites for retarded drug release prepared by hot-melt extrusion // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2008. – V. 363. – P. 126-131.
- [8] Kohay H., Sarisozen C., Sawant R., Jhaveri A., Torchilin V.P., Mishael Y.G. PEG-PE/clay composite carriers for doxorubicin: Effect of composite structure on release, cell interaction and cytotoxicity // *Acta Biomaterialia*. – 2017. - DOI: 10.1016/j.actbio.2017.04.008.
- [9] Zendejdel M., Afrouzi H., Sahra kar F., Khoeini M., Shapouri M.R. Synthesis, Characterize and Study Controlled Release of Ibuprofen From the new PEG/NaY and PEG/MCM-41 nanocomposites // *Journal of Novel Applied Sciences*. – 2013. – V. 2. – P. 812-820.
- [10] Шачнева Е.Ю., Поляков О.А. Сорбционно-фотометрическое определение свинца и кадмия в промышленных объектах // *Вестник Кемеровского государственного университета*. – 2015. – Т.5., №2. – С. 172-175.
- [11] Смагулова З.Ш., Макарушко С.Г., Ефанова Е.С., Ташенов К.Т. Влияние альфа-липоевой кислоты на показатели липидного обмена в плазме и в смывах с эритроцитов крови крыс разного возраста // *Известия НАН РК, сер.биол.* – 2014. – №3. – С.95-99.
- [12] Гареев Р.А. Концепция абсорбционно-транспортной функции эритроцитов // *Мат-лы 5 съезда физиологов Казахстана*. – Караганда, 2003. – С. 75-79.
- [13] Браун Д., Флорид А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ / пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 300 с.
- [14] Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1966. – 411 с.
- [15] Каспржицкий А.С., Морозов А.В., Лазоренко Г.И., Талпа Б.В., Явна В.А. Комплексное исследование состава и структурных особенностей породообразующих минералов бентонитовых глин Миллеровского месторождения // *Инженерный вестник Дона*. – 2013. – Т. 26., № 3. – С. 1-13.
- [16] Minichelli D. The quantitative phase analysis of clay minerals by X-ray diffraction: Modern aspects of industrial routine control // *Clay minerals*. – 1982. – V. 17. – P. 401-408.
- [17] Mansa R., Detellier C. Preparation and Characterization of Guar-Montmorillonite Nanocomposites // *Materials*. – 2013. – V.6. – P. 5199-5216.
- [18] Talgatov E.T., Auezkhanova A.S., Kapysheva U.N., Bakhtiyrova Sh.K., Zharmagambetova A.K. Synthesis and Detoxifying Properties of Pectin-Montmorillonite Composite // *J Inorg Organomet Polym*. – 2016. – Vol. 26, №6. – P. 1387-1391.
- [19] Андрушкевич В.В. Биохимические показатели крови, их референсные значения, причины изменения уровня в сыворотке крови. – Новосибирск, 2006. – 48 с.
- [20] Колок А. Современные яды. Дозы, действие, последствия – Москва: Альпина Паблишер, 2017. - 216 с.

REFERENCES

- [1] Jeon I.-Y., Baek J.-B. *Materials*, **2010**, 3, 3654-3674 (in Eng.).
- [2] Sinha Ray S., Okamoto M. *Progress in polymer science*, **2003**, 28, 1539-1641 (in Eng.).
- [3] Mittal V. *Materials*, **2009**, 2, 992-1057 (in Eng.).
- [4] Chvalun S.N., Novokshonova L.A., Korobko A.P., Brevnov P.N. Polymer-silicate nanocomposites: physico-chemical aspects of in situ polymerization. *Russian Chemical Journal (Journal of D.I. Mendeleev Russian Chemical society)*, **2008**, 7(5), 52-57 (in Russ.).
- [5] Zhaksylykova A.K. Ultrastructural changes in liver parenchyma after cadmium intoxication correction by Tagansorbent. *Bulletin of the Siberian Branch of the Russian Academy of Medical Sciences*, **2005**, 115(1), 66-69 (in Russ.).
- [6] Zhang M., Li X.H., Gong Y.D., Zhao N.M., Zhang X.F. *Biomaterials*, **2002**, 23, 2641-2648 (in Eng.).
- [7] Campbell K., Craig D.Q.M., McNally T. *International Journal of Pharmaceutics*, 2008, 363, 126-131 (in Eng.).
- [8] Kohay H., Sarisozen C., Sawant R., Jhaveri A., Torchilin V.P., Mishael Y.G. *Acta Biomaterialia*, **2017**, DOI: 10.1016/j.actbio.2017.04.008 (in Eng.).
- [9] Zendeheel M., Afrouzi H., Sahra kar F., Khoeini M., Shapouri M.R. *Journal of Novel Applied Sciences*, **2013**, 2, 812-820 (in Eng.).
- [10] Shahneva E.Yu., Polyakov O.A. Sorption-photometric determination of lead and cadmium in industrial facilities. *Bulletin of the Kemerovo State University*, **2015**, 5(2), 172-175 (in Russ.).
- [11] Smagulova Z.S., Makarushko S.G., Efanova E.S., Tashenov K.T. The effect of alpha-lipoic acid on the lipid metabolism in plasma and washouts from erythrocytes of blood of different ages rats. *News of National Academy of Science of the Republic of Kazakhstan, Biological series*, **2014**, 3, 95-99 (in Russ.).
- [12] Gareyev R.A. The concept of the absorption-transport function of erythrocytes. *Materials of the 5th Congress of Physiologists of Kazakhstan, Karaganda*, **2003**, 75-79 (in Russ.).
- [13] Brown D., Floyd A., Sainsbury M. *Organic Spectroscopy*. M.: Mir, 1992. 300 p. (in Russ.).
- [14] Nakamoto K. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. M.: Mir, 1966. 411 p. (in Russ.).
- [15] Kasprzhitskiy A.S., Morozov A.V., Lazorenko G.I., Talpa B.V., Yavna V.A. Complex study of composition and structural features of rock-forming minerals of bentonite clays of the Millerovo deposit. *The engineer's bulletin of the Don*, **2013**, 26(3), 1-13 (in Russ.).
- [16] Minichelli D. *Clay minerals*, **1982**, 17, 401-408 (in Eng.).
- [17] Mansa R., Detellier C. *Materials*, **2013**, 6, 5199-5216 (in Eng.).
- [18] Talgatov E.T., Auezkhanova A.S., Kapysheva U.N., Bakhtiyrova Sh.K., Zharmagambetova A.K. *J Inorg Organomet Polym*, **2016**, 26(6), 1387-1391 (in Eng.).
- [19] Andrushkevich V.V. *Biochemical parameters of blood, their reference values, causes of changes in serum levels*. Novosibirsk, 2006. 48 p. (in Russ.).
- [20] Kolok A. *Modern poisons. Doses, effects, consequences*. Moscow: Alpina Publisher, 2017. 216 p. (in Russ.).

ӨОЖ: 661.183.4; 544.72; 615.916; 616-099-02

**Э.Т. Талғатов¹, А.С. Әуезханова¹, Н.Ж. Тұмабаев¹,
У.Н. Капышева², Ш.К. Бахтиярова², Ә.Қ. Жармағамбетова¹**

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

²Адам және жануарлар физиология институты, Алматы қ., Қазақстан

МОНТМОРИЛЛОНИТ ЖӘНЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ НЕГІЗІНДЕ ГИБРИДТІ ЭНТЕРОСОРБЕНТТЕРДІ СИНТЕЗДЕУ

Аннотация. Жұмыста Шығыс Қазақстан облысы Таған кенорнының табиғи монтмориллониті (ММТ) мен полиэтиленгликоль (ПЭГ) негізінде гибриді композиттерді алудың нәтижелері және оларды тірі ағзалардан ауыр металдардың иондарын шығаруға арналған энтеросорбенттер ретінде қолданудың максаты көрсетілді. ММТқа ПЭГ сулы ертіндісін адсорбциялау арқылы гибриді композиттер алынды. 1г. ММТ енгізілетін құрамы әртүрлі ПЭГ бар композиттер сериясын алу үшін полимердің көлемі 0,02 ден 4,00 г. дейін алынды. Табиғи сорбентке ПЭГ толық бекітілуін адсорбциядан кейінгі ертіндінің тұтқырлығының өзгеруімен анықталынды. 1г. монтмориллонит 0,57 г. полимерді адсорбциялауға қабілетті екені байқалды. Нәтижесінде құрамында 1,8- 36,6% полимеркомпозиітері алынды. СЭМ және БЭТ әдістері полиэтиленгликоль оның морфологиясы мен текстуралық қасиеттерін өзгерте отырып алюмосиликат бетін жабатындығын көрсетті. ИҚ спектрі арқылы полиэтиленгликолдағы функционалдық топтардың жұтылу жолағының ығысуы ММТ-ның полимермен модификациясы гемсорбция арқылы іске асатындығы байқалды. РФА нәтижесінде алынған композитте базалді (001) рефлексстің ығысуын көрсетті, яғни алюмосиликаттың қабат аралық кеңістігінде полимердің интеркаляциялануы болатынын дәлелдеді. Гибриді композиттан алынған Cd²⁺ және Pb²⁺ иондары сорбциясы аз мөлшердегі полиэтиленгликоль (1,8% масс.) модификациясының сорбциялық көлемінің 5,9 дан 6,9 мгCd/г дейін және 8,4 тен 9,3 мгPb/г дейін көбеюіне ықпал еткенін көрсетті. Құрамында 1,8% масс. бар полиэтиленгликолден жасалынған гибриді композиттердің зертханалық егеуқұйрықтарға интоксикациялық жағдайда кадмий иондарымен деинтоксикациялық қасиеті анық көрсетілген.

Тірек сөздер: гибриді композит, энтеросорбент, деинтоксикация, кадмий, монтмориллонит, полиэтиленгликоль.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 96 – 102

UDC 658.6: 658,567

N.A. Akhtanov^{1,2}, Ye. Tileuberdi^{1,2}, Ye. Khanzharkhan², Ye.K. Ongarbayev^{1,2}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan

erbol.tileuberdi@kaznu.kz

THE EXTRACTION OF OIL FROM OIL CONTAMINATED SOILS USING THE THERMAL METHOD

Abstracts. In the article, consideration of oil separating from oil spilled soil by thermal treatment and study of physical and chemical properties of their liquid product are considered. To achieve this goal, in this work the research object were oil shale of the Kendyrlik field. 5 different soil sample of contaminated with Karazhanbas crude oil in Mangistau region. These used samples are specially prepared in advance in share of oil in the soil pollutants in the amount of 10%, 15%, 20%, 25% and 30%. Thermal processing of oil-contaminated soil are carried out from room temperature to 400 °C by the permanent heating. The heating rate of oil-contaminated soils was from 6 to 16.7 °C per minute. The thermal treatment process of oil-contaminated soil prolonged around 50 minute. On the utilization of oil spilled soil, according to the increase the percentage of oil contaminated soil sample the quantities of the liquid product were up load. At the first example of a liquid product made up 9.02 %, whereas in the 2nd form it reached to 13.21%. 3rd sample shows 15.76% of indicator, the 4th model increased until 18.44%. as well as, the last 5th sample of liquid product increased in the amount of 25.25%. Also, in this work the fractional composition and bulk composition of liquid products from the oil-contaminated soil were studied, and given the consequences of their results.

Keywords: Oil, contaminated soil, cleaning, faction, polluting oil.

УДК 658.6:658.567

Н.А. Ақтанов¹, Е. Тілеуберді^{1,2}, Е. Қанжарқан², Е.Қ. Оңғарбаев^{1,2}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан;

²Жану Мәселелері Институты, Алматы, Қазақстан

ТОПЫРАҚҚА ТӨГІЛГЕН МҰНАЙДЫ ТЕРМИЯЛЫҚ ЖОЛМЕН БӨЛІП АЛУ

Түйіндеме. Бұл ғылыми мақалада топыраққа төгілген мұнайды термиялық өңдеу әдісімен қайта бөліп алу жолдары қарастырылып, алынған сұйық өнімнің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу жұмыстары келтірілген. Алға қойылған мақсатты орындау үшін, бұл жұмыста зерттеу объектісі ретінде 5 түрлі үлгідегі Маңғыстау облысындағы Қаражанбас кен орнының мұнайымен ластанған топырақ қарастырылды. Осы пайдаланылған үлгілердегі ластаушы мұнайдың топырақтағы үлесі 10%, 15%, 20%, 25% және 30% пайыздық мөлшерде алдын-ала арнайы дайындалған. Мұнаймен ластанған топырақты тазарту мақсатында термиялық өңдеу бөлме температурасынан 400 °C-ге дейін бірқалыпты қыздыру жағдайында жүзеге асты. Топыраққа төгілген мұнайды қыздыру жылдамдығы минутына 6-дан 16.7°C-ге болды. Зерттеу нысанын термиялық өңдеу процестің орташа ұзақтығы 50 минутты құрады. Топыраққа төгілген мұнайды залалсыздандырудан алынған үлгі құрамындағы ластаушы мұнайдың топырақтағы үлесі артқан сайын пайыздық мөлшердегі алынған сұйық өнімнің өсуі байқалады. Бірінші үлгіде сұйық өнім 9.02%-ды құраса, 2-ші үлгіде ол 13.21%-ке жеткен. 3-ші үлгіде 15.76%-ды көрсетіп, 4-ші үлгіде 18.44%-ға өскен. Ал, соңғы 5-ші үлгіде алынған

сұйық өнімнің үлесі 25.25%-ға артқан. Сондай-ақ, бұл жұмыста осы алынған сұйық өнімдердің фракциялық құрамы және топтық құрамы зерттеліп, нәтижелері келтірілген.

Кілт сөздер: Мұнай, ластанған топырақ, тазарту, фракция, ластаушы мұнай.

Кіріспе

Қазақстан дүние жүзі бойынша мұнай державасы болып саналатын елдердің қатарында. Мұнай қоры бойынша дүние жүзінде 13-ші орынды иеленсе, ал мұнай шикізатын өндіру көлемі бойынша 18-ші орынды алады. Европа және Азия елдері ішінде Қазақстан Ресей, Ұлыбритания, Норвегиядан кейінгі төртінші орында тұр. Территориямыздың 1 миллион 700 мың шаршы шақырымын мұнай және газ қоры алып жатыр. Қазіргі таңда 208-ден астам мұнай газ кен орындары ашылған. Басым көпшілігі Батыс Қазақстан облысы аумағында шоғырланған [1-7].

Мұнай және мұнай өнімдерін өндіру, өңдеу және тасымалдау жердің топырақ қабатының құнарлығына кері әсерін тигізеді. Құнарлы топырақ мол өнім екені белгілі. Сонымен бірге біздің планетамызда топырақ маңызды басқа да роль атқарады. Жердің топырақ жамылғысында және оның гумустық қабатында тірі организмдердің және олардың биогенді энергиясының негізгі бөлігі орналасқан. Осыдан «топырақ- организмдер» экологиялық жүйесі биосфераның қалыптасуының, тұрақтылығының және өнімділігінің бас механизмінің бірі болып табылады. Қазақстан Республикасының энергетикалық жоспары алдағы ұзақ уақытта «қара алтынды» өндіру көлемін жоғарылатуды көздейтіні белгілі. Бұл мұнай құбырларының кеңеюі мен мұнай және мұнай өнімдерін тасымалдау мөлшерінің көбеюіне әкеледі. Сондықтан, жаңа апаттар мен мұнай және мұнай өнімдерінің төгілу қауіптілігін жоққа шығаруға болмайды. Топырақ қабаты болып жатқан процестер мен өзгерістер туралы ақпаратты жинап, қоршаған ортаның өзіндік индикаторы болып табылады. Топырақтың антропогендік деградациялануы негізінен мұнай өндіретін, тасымалдайтын және өңдейтін аймақтардың мұнай және мұнай өнімдерімен ластануымен байланысты. Мұнай және мұнай өнімдері биосфераны ластайтын заттар ішіндегі негізгілерінің бірі болып табылады. Мұнай және мұнай өнімдерімен ластану жаңа экологиялық жағдай тудырады, табиғи биоценоздың терең өзгерісіне және толық трансформациясына әкеледі. Ластанған топырақ жалпы ерекшелігі: топырақ мезо және микрофаунасының түрлік және сандық шектелуі. Топырақтық мезофаунаның жаппай жойылуы: апаттан соң үш күн аралығында топырақ жануарларының көп түрлері өліп, немесе ластанбаған топырақпен салыстырғанда 1% ғана құрайды. Оларға ең ұлы әсерді мұнайдың жеңіл фракциясы тигізеді [8-12].

Топырақ қабатының ластануы оның тұрақты функцияларын бұзады: физико- химиялық қасиетін өзгертеді, биохимиялық процестердің сипаттамасын, микробиотаның белсенділігін төмендетеді. Осыған байланысты топырақтың мұнай және мұнай өнімдерімен ластану өзекті проблемасы қарастырылып, топырақ қабатының жағдайына экологиялық баға беріліп, оны шешу жолы келтіріледі [13-18].

Мұнай және мұнай өнімдерімен ластанған топырақтың өзіндік тазару және қайта қалпына келу процестері өте ұзақ, көптеген ғалымдардың айтуы бойынша шамамен 20-25 жыл уақыт аралылығында жүзеге асады екен. Мұнай өнімдерін топырақтан тазартудың әлемдік тәжірибеде қолданылатын әдістері экстракция, физикалық адсорбция, пиролиз, өртеу және т.б. әдістер экономикалық және экологиялық жағынан тиімсіз болып келеді.

Мұнай – 3000 ингредиенттен тұратын соның ішінде көпшілігі оңай тотығатын заттардың күрделі кешені. Өсімдіктермен тірі организмдерге мұнай және мұнай өнімдерінің ұлы әсері өте көп. Мұнай ластануларынан тазарту бағдарламасы екі кезеңнен тұрады: I-шісі – қысқа мерзімді, мұнай дақтарын алып тастау, II-шісі – ұзақ мерзімді, сулар және топырақтың толық қалпына келтірілуі. Кір басқан топырақтардың тазартуының әдістерін таңдау сипаты және ластану дәрежесі қойылған нормативтардан тәуелді болатынын атап өтеді. Тазарту стандартының екі жолы бар: тазартуды кез- келген жағдайда қолданылатын әдістермен өндіріп алады және тазартудың шекті нәтижесі бойынша жүзеге асыру нақты қолдану үшін жарамды. Кір басқан орындардың тазарту жүйелерін келесідегідей қарап шыққан ол – кір басқан жерді іріктеу және алып тастау, кір басқан жерді капсуладан шығару және тасалау, өңдеуден кейін ұстап қалу, ластанған топырақты алып тастау және оны қолдану [19-21].

Эксперименттік бөлім

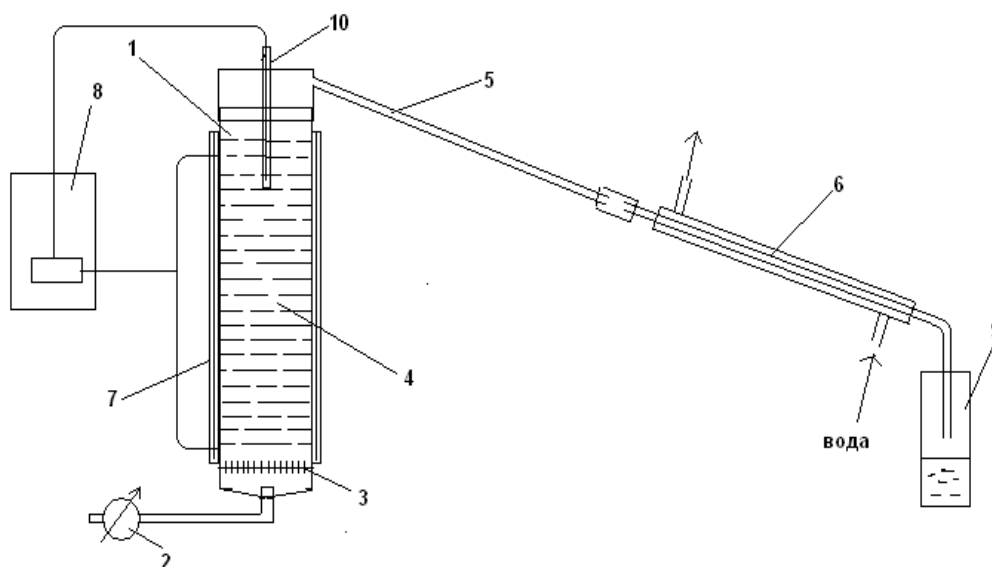
Бұл жұмыста Қаражанбас кенорнының мұнаймен ластанған топырақты (1-сурет) тазарту мақсатында оны термиялық жолмен өңдеп, сұйық өнім алу жұмыстары жүргізілді.



1-Сурет – Қаражанбас мұнаймен ластанған топырақ

Термиялық әдіспен мұнаймен ластанған топырақты тазарту мақсатында бөліп алатын лабораториялық қондырғының сипаттамасы және эксперимент жүргізу әдістемесі келтірілген.

Мұнаймен ластанған топырақты тазарту мақсатында термиялық әдіспен өңдеу периодты түрде жұмыс істейтін қондырғыда орындалды, оның сызбанұсқасы 2 суретте келтірілген. Қондырғы ұзындығы 20 см және ішкі диаметрі 8 см болатын цилиндрлік реактордан (1) тұрады. Шикізатты пропан немесе азот газымен үрлеу қажет болатын болса, реактордың астыңғы бөлігінде барботажды газды жіберуге арналған шүмек (2) орналасқан. Реакторға газ бөгет диафрагмадан (3) шикізат (4) арқылы төменнен жоғары қарай беріледі. Реактордың жоғары бөлігінде бөлінген газ және өнімді бөліп алуға арналған түтікше (5) орналасқан. Ол түтікше тоңазытқышпен (6) қосылған. Реактор арнайы электр пеші (7) арқылы қыздырылады. Қыздыру дәрежесінің мәнін пештің кедергісін термореттеуші (8) көмегімен реттеп отырады. Конденсацияланған сұйық өнімдер тоңазытқыш арқылы жинаушы ыдысқа (9) ағады.



1 – цилиндрлік реактор, 2 – шүмек, 3 – бөгет диафрагма, 4 – шикізат, 5 – газ және өнім шығарылатын түтікше, 6 – тоңазытқыш, 7 – электрлік пеш, 8 – термореттеуші, 9 – өнім жинақталатын ыдыс.

2-Сурет – Мұнаймен ластанған топырақты тазарту мақсатында термиялық өңдеуге арналған қондырғының сызбанұсқасы

Белгілі бір массасы өлшеніп алынған ластанған топырақ реакторға жүктеліп, пешті қыздыру процесі басталады. Процесс барысында ластанған топырақтың және өнімнің температурасы мен бөлінген сұйық өнімдердің мөлшерлері өлшеніліп отырылды. Процесс реактордағы қалған шикізаттардың температурасы шекті мәнге жеткенде қыздыруды тоқтатумен аяқталады.

Мұнаймен ластанған топырақты тазарту мақсатында термиялық өңдеу бөлме температурасынан 400 °С-ге дейін бірқалыпты қыздыру жағдайында жүзеге асты. Қыздыру жылдамдығы минутына 6-дан 16.7 °С-ге болды. Процестің орташа ұзақтығы 50 мин.

Нәтижелер мен оларды талдау

Зерттеу объектісі ретінде 5 түрлі үлгідегі мұнаймен ластанған топырақ қарастырылды. Айталық, ластаушы мұнайдың топырақтағы үлесі 10%, 15%, 20%, 25% және 30% пайыздық мөлшерде зерттелді. Ол нәтижелер 1-кестеде көрсетілген.

1-кесте – Өртүрлі үлгідегі мұнаймен ластанған топырақтан алынған газ, сұйық өнім, қатты қалдықтың мөлшері

Үлгілер мен өнімдер	газ	сұйық өнім	қатты қалдық
№ 1 үлгі	16,53г	36,14г	348,23г
	4,12%	9,02%	86,86%
№ 2 үлгі	15,43г	50,95г	319,35 г
	4,4%	13,21%	82,39%
№ 3 үлгі	15,85г	51,36г	258,16г
	4,87%	15,76%	79,37%
№ 4 үлгі	17,49г	61,08г	252,65г
	5,28%	18,44%	76,28%
№ 5 үлгі	17,99г	82,02г	100,01 г
	5,54%	25,25%	71,21%

1-кестеге негізделгенде, үлгі құрамындағы ластаушы мұнайдың топырақтағы үлесі артқан сайын пайыздық мөлшердегі алынған сұйық өнімнің өсуі байқалады. Бірінші үлгіде сұйық өнім 9,02%, 2-ші үлгі 13,21%, 3-ші үлгіде 15,76%, 4-ші үлгіде 18,44%, 5-ші үлгіде 25,25%. Бұл мұнай өнімдерінің пайыздық мөлшері жоғарлаған сайын массасық мөлшері жоғарғы көрсеткішке ие болғандығын көрсетеді. Бөлінген газ мөлшері 1-ші үлгіде 4,12%, 2-ші үлгі 4,4%, 3-ші үлгіде 4,87%, 4-ші үлгіде 5,28%, 5-ші үлгіде 5,54%. Яғни, бұл жерде де газды өнімдер үлгі құрамындағы ластаушы мұнайдың топырақтағы үлесінің артуына байланысты өскен.

Тәжірибе нәтижелеріне сай неғұрлым топыраққа төгілген мұнай көп болса, соғұрлым көп мөлшерде сұйық өнім алынғанын көреміз. Санды мәліметтер бойынша, сұйық өнім мен газдың мөлшері бастапқыда топырақты ластаушы мұнайдың мөлшерінен көп екені байқалады (мысалы, 4,12%+9,02%>10%). Оның себебі, топырақтың құрамында өте аздаған мөлшерде органикалық қоспалар мен су термиялық өңдеу барысында алынған көмірсутек өнімдерінің құрамына қосылып кеткен. Сұйық өнімнің құрамында да судың аздаған мөлшері бар.

2-кесте – Өртүрлі үлгідегі мұнаймен ластанған топырақтан алынған біріншілік фракция

Үлгілер	1 үлгі	2 үлгі	3 үлгі	4 үлгі	5 үлгі
Массасы, m	11,61	16,45	18,65	22,73	32,01
Пайыздық үлесі, %	32,13	33,6	36,31	37,22	39,02

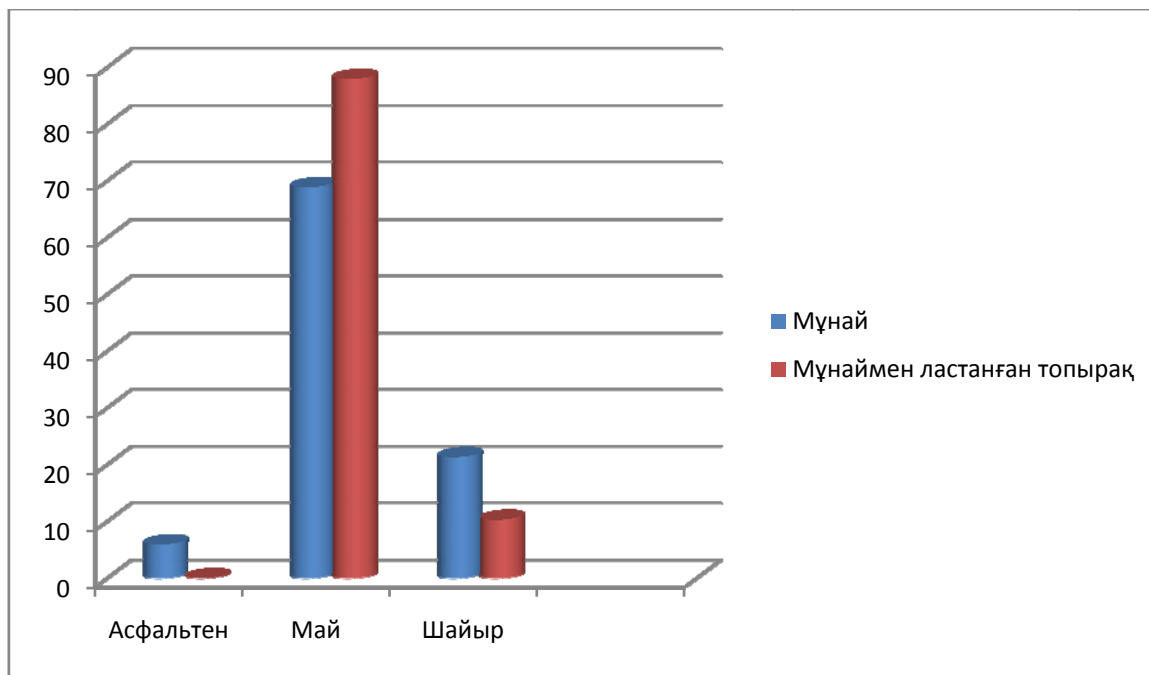
2-кестеде көрсетілгендей мұнаймен ластанған топырақтан алынған біріншілік фракция бірқалыпты пайыздық мөлшерде екені байқалады. Себебі барлығы бізде Қаражанбас кенорынының мұнайы, массасы әр түрлі бөлінгенмен пайыздық үлесі ұқсас болып келеді.

Тәжірибе барысында Қаражанбас кен орнының мұнайы мен Қаражанбас кен орнының мұнайымен ластанған топырақтан алынған асфальтеннің, шайыр мен майдың пайыздық үлесі 3-кесте және 3-суретте (диаграмма) көрсетілген.

Кесте 3 – Асфальтеннің, майдың және шайырдың пайыздық үлесі

Қаражанбас кен орны	Асфальтен, %	Май,%	Шайыр,%
Мұнай	5.94	68.85	21.32
Мұнаймен ластанған топырақ	0	87,92	10,29

Мұнайдың құрамында бастапқы көмірсутек макрокомпоненттерімен қатар, «шайырлы-асфальтенді заттар» деп аталатын жоғарымолекулалы гетероатомды топтар кездеседі. Мұндай қосылыстар мұнайдың құрамында кең көлемде болады: 1-2 % - дан 40 % - ға дейін кездеседі. Шайырлы-асфальтенді заттардың мөлшеріне қарай, ауыр мұнайды үш негізгі топқа бөлуге болады: аз шайырлы мұнай – 5 % дейін; шайырлы – 5-15 % және жоғары шайырлы – 15 % - дан жоғары.



3-Сурет – Қаражанбас кенорнынан алынған асфальтеннің, шайыр мен майдың пайыздық үлесі

Қорытынды

Бұл жұмыста зерттеу нәтижелері көрсеткендей мұнаймен ластанған топырақ төгілген мұнайдан толығымен залалсыздандырылды. Тазартуға кеткен уақыт орта есеппен 50 минутты құрады. Тәжірибеде қарастырылған әр түрлі мөлшердегі Қаражанбас кенорнынан алынған мұнаймен ластанған топырақтың неғұрлым топыраққа төгілген мұнайы көп болса, соғұрлым көп мөлшерде сұйық өнім алуға болатындығы анықталды. Мұнай төгілген топырақты термиялық жолмен өңдеуден кейінгі алынған сұйық өнімді 180 градусқа дейін айдап біріншілік фракция алып, оның құрамындағы асфальтен, шайыр және май анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Ақтанов Н., Тілеуберді Е., Қанжарқан Е. Мнай төгілген топырақты залалсыздандырып, одан мұнай өнімдерін алу // «Тау-кен металлургия кешендерінің инновациялық дамуы» Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының еңбектері – Алматы: Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, 2017 –130 б.
- [2] Кадеева М.Н. Мұнаймен ластанған топырақты микроағзалар көмегімен тазарту. www.repository.enu.kz. 29.04.2017.
- [3] Орлов Д. С., Амосова Я. М. Методы оценки нефтезагрязненных почв // Биотехнологические методы охраны окружающей среды. Тезисы докладов. – Самарканд, 1988 ж. 57 б.
- [4] Халимов Э. М., Левин С. В., Гузев В.С.// Экологические и микробиологические аспекты повреждающего действия нефти на свойства почвы//Вестник Московского ун-та, серия: Почвоведение, 1996. -№2. -59 б.
- [5] Серіков Т.П., Ахметов С.А. Мұнай мен газды терең өңдеу технологиясы 1-3 томдары;
- [6] Нұрпейісова М.Б., Алматыва Б.Г. Мұнай-газ игерудің экологиялық мәселелері.

- [7] Нұрсұлтанов Ф.М., Абайұлданов Қ.Н. Мұнай мен газды өндіріп, өңдеу. Алматы.: Өлке, 2000 – 512 б.
- [8] Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана. В 2-х частях. Ч-1.-Алматы: Ғылым, 1995.-320 б
- [9] Ақбасова А. Ж., Саинова Г.Ә., Экология. Жоғары оқу орындарына арналған оқу құралы. Алматы, 2003
- [10] Амангазиева Г.Д., Экономика нефтяной и газовой промышленности. Учебное пособие. Алматы "Экономика", 2004ж.
- [11] Лұқпанов Ж., Нүсіров Н. Химиялық ұлы препараттардың анықтамалығы. "Қайнар баспасы" Алматы 1999ж
- [12] Диаров М.Д., Гиладжов Е.Г., Димеева Л.А. и др. Экология и нефтегазовый комплекс. - Алматы: Ғылым, 2003. – Т. 2. – 340 б.
- [13] Фаизов К.Ш., Асанбаев И.К., Абдукаймова А.М. Современные проблемы загрязнения почв нефтепромыслов Прикаспия //Нефть и газ. – 2005. - № 1. –64-68 б .
- [14] Абдукадырова Қ.А. (2013) *Мұнай және газ химиясы*. - Алматы, 6/17-18.
- [15] Құлжанов К.С., Алмабеков О.А., Нұралы Ә.М. (2011), *Мұнай өңдеу процестерін жетілдіру*. - Алматы, 20.
- [16] Справочник месторождения нефти и газа Казахстана. – А. 2005ж – 55 б.
- [17] Досманбетов Б., Маханов Т., Төлеутаев Қ. Арал аймағы: медициналық, әлеуметтік-демографиялық сипаттама. - Қызылорда: Нұр-Сәулет, 1998. - 220 б.
- [18] Ибадуллаева С.Ж., Жандаулетова Р.Б., Кольбай И.С. Сравнительный анализ изменения показателей кардиореспираторной системы и уровня протеолитической активности эритроцитов у женщин в Приаралье //Известия МОН РК, НАН РК. Сер.биол. и мед. – 2002. - № 4. - 24-30 б.
- [19] Баевский Р.М. Методико-экологический мониторинг здоровья населения //Медико-экологические проблемы Приаралья и здоровья населения: Сб.науч.тр. - Нукус, 1991. - 65-68 б.
- [20] Тишкина Е.И., Киреева Н.А. Изменение биохимических и микробиологических параметров нефтезагрязненных почв: Тезисы докладов 7 делегатского ВО поноведов. Ташкент, 1985. 69 б.
- [21] Калачников И.Г. Влияние нефтяного загрязнения на экологию почв почвенных микроорганизмов // Экология и популяционная генетика микроорганизмов // Свердловск, 1987 ж, 88-95 б.

REFERENCES

- [1] Aktanov N., Tileuberdi E., Kanzharkan E. Munaiy togilgen topyrakty zalalsyzdandyryp, odan munaiy onimderin alu// “Tau-ken metallurgiya keshenderinin innovatsionalyq damuy” Halykaralyq gylymi-tazhibelik konferentsiyasynyn enbekteri – Almaty: Kazak ulttyk tehnikalyk zertteu universiteti, 2017 – 130 b.
- [2] Kadaeva M.N. Munaiymen lastangan topyrakty mikroagzalar komegimen tazartu. www.repository.enu.kz, 29.04.2017.
- [3] Orlov D. S., Amosova Ya. M. Metody otsenki nestezagryaznennyh pochv // Biotekhnologicheskie metody ohrany okruzhaiushey sredy. Tezisy dokladov. – Samarkand, 1988 zh. 57 b.
- [4] Halimov E. M., Levin S. B., Guzev B.C.// Ekologicheskie i mikrobiologicheskie aspekty povrezhdaiushego deystviya nefiti na svoystva pochvy//Vestnik Moskovskogo un-t, seriya: Pochvovedenie, 1996.-№2.-59 b.
- [5] Serikov T.P., Ahmetov S.A., Munaiy men gazdy teren ondeu tehnologiyasy 1-3 tomday;
- [6] Nurpeiyisova M.B., Almatova B.G. Munaiy-gas igerudin ekologiyalyk maseleleri.
- [7] Nursultanov G.M. Abaiyldanov K.N. Munai men gasdy ondirip, ondeu. Almaty.: Olke, 2000- 512 b.
- [8] Nadirov N.K. Neft’ i gas Kazahstana. V 2-h chastyah. CH-1.-Almaty: Gylym, 1995.-320 b.
- [9] Akbasova A. Zh., Sainova G.A., Ekologiya. Zhogary oku oryndaryna arналған оқу куралы. Almaty, 2003.
- [10] Amangazieva G. D., Ekonomika neftyanoi i gazovoiy promyshlennosti. Uchebnoe posobie. Almaty “ Ekonomika”, 2004 zh.
- [11] Lukpanov Zh., Nusirov N. Himiyalyk uly preparattardyn anyktamalygy. “Kainar baspasy” Almaty 1999 zh.
- [12] Diarov M.D., Gilazhov E.G., Dimeeva L.A. i dr. Ekologiya i neftegazovyy kompleks. – Almaty: Gylym, 2003. – Т. 2. – 340 b.
- [13] Faizov K.Sh., Asanbaev I.K., Abdukaiymova A.M. Sovremennye problemy zagryazneniya pochv neftepromyslov Prikaspiya//Neft’ i gas. – 2005. - №1. – 64-68 b.
- [14] Abdukadirova K.A. (2013) Munaiy zhane gas himiyasy. – Almaty, 6/17-18.
- [15] Kulzhanov K.S., Almabekov O.A., Nuraly A.M. (2011), Munaiy ondeu protsesterin zhetildiru. – Almaty,20.
- [16] Spravochnik mestorozhdeniya nefiti i gaza Kazahstan. – A. 2005zh – 55 b.
- [17] Dosmanbetov B., Mahanov T., Toleutaev K. Aral aymagy: meditsinalyq, aleumettik-demografiyalyk sipattama. – Kyzykorda: Nur-Saulet, 1998. – 220 b.
- [18] Ibadullaeva S.Zh., Zhandauletova R.B., Kolbai I.S. Sravnitel’nyiy analiz izmeneniya pokazateley kardio-respiratornoy sistemy I urovnya proteoliticheskoiy aktivnosti eritrotsitov u zhenshin v Priaral’e// Izvestiya MON RK, NAN RK. Ser.biol. I med. – 2002. - №4. – 24-30 b.
- [19] Baevskiy R.M. Metodiko-ekologicheskiiy monitoring zdorov’ya naseleniya//Mediko-ekologicheskie problem Priaral’ya I zdorov’ya naseleniya: Sb.nauch.tr. – Nukus, 1991. – 65-68 b
- [20] Tishkina E.I., Kireeva N.A. Izmenenie biokhimicheskikh I mikrobiologicheskikh parametrov nestezagryaznennyh pochv: Tezisy dokladov 7 delegatskogo VO ponovedov. Tashkent, 1985, 69 b.
- [21] Kalachnikov I.G. Vliyanie neftyanogo zagryazneniya na ekologiyu pochv pochvennyh mikroorganizmov // Ekologiya I populyatsionnaya genetika mikroorganizmov// Sverdlovsk, 1987 zh, 88-95 b.

Н.А. Актанов¹, Е. Тилеуберди^{1,2}, Е. Канжаркан², Е.К. Онгарбаев^{1,2}

¹Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт Проблем Горения, Алматы, Казахстан

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕФТИ ИЗ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО МЕТОДА

Аннотация. В этой научной статье показано получение нефти из нефтезагрязненных почв при термической обработке, а также приведены исследовательские работы по физико-химическим свойствам полученных жидких продуктов. Для того, чтобы выполнить поставленную задачу, в этой работе в качестве объекта исследования были рассмотрены загрязненные почвы 5 различных видов нефтяного месторождения Каражанбас в Мангистауской области. Доля нефти загрязняющих образцов почвы, используемых в 10%, 15%, 20%, 25% и 30% доли в размере были предварительно подготовлены. Для того, чтобы очистить загрязненную почву от нефти температура при термической обработке менялось равномерно от комнатной температуры до 400 °С. Скорость нагревания нефтезагрязненной почв составляет в минуту от 6 до 16,7 °С. Средняя длительность процесса термической обработки исследуемого предмета 50 минут. Чем увеличивалась процентная доля нефти в загрязненной почве, полученная при обеззараживании образцов в разлитой нефти, тем наблюдалась увеличение процентного количество жидкого продукта. Если в пробе № 1 жидкий продукт составляет 9,02 %, то в пробе № 2 она достигла 13,21%. В пробе № 3 показывает 15,76 %, а в № 4 увеличилась на 18,44 %. А процентная доля полученного продукта в последнем пробе № 5 увеличились на 25,25 %. А также были изучены фракционные составы и структуры групп жидких продуктов полученные в этой работе, учитывая итоги.

Ключевые слова: Нефть, загрязненная почва, очищение, фракция, загрязнительная нефть.

Сведения об авторах:

Актанов Назарбек Актанұлы - магистрант II- го курса обучения КазНУ им. аль-Фараби, специальность «Нефтегазовое дело» - 6М070800, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан;

Тилеуберди Ербол - PhD. и.о. доцент КазНУ им. аль-Фараби, 050040, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан;

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы - д.х.н., проф., декан факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби, 050040, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан, тел.: (727) 377-36-10;

Канжаркан Ернар, научный сотрудник, РГП «институт проблем горения» ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 103 – 108

UDC 662.73; 662.67

D.O. Bakhtigalyev¹, Ye. Tileuberdi^{1,2}, Ye.I.Imanbayev^{1,2}, Z.A. Mansurov^{1,2}¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan²Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan

erbol.tileuberdi@kaznu.kz

**STUDY OF MORPHOLOGICAL THE STRUCTURE
AND ELEMENTAL COMPOSITION OF KAZAKHSTAN OIL SHALE**

Abstracts. In the article, study of morphological structure and determination of elemental composition of one type of unconventional carbonaceous raw materials of oil shale are considered. To achieve this goal, in this work, the research object was a oil shale of the Kendyrlık field. The surface structure was examined using microscopes. Samples in the form of oil shale powder in optical microscopy were less than 650 μm, as in the surface structure of the sample, in addition to the crystals, amorphous structures were visible. According to the light reflection at different levels on powdered oil shale, it was possible to notice different meals and not metals in the structure. The final study of the elemental composition of oil shale shows us an exceptional complex difference in structures, that is, if the amount of carbon in the composition reaches 31.65 % by weight, the oxygen content is 36.39 % by weight. The greatest number of elements in oil shales consist of silicon with an amount of 22% by weight. Whereas, the amount of sodium in the range 0.88-0.97% by weight, volume 1.11-1.22% by weight in magnesium, and in aluminum is 5-6% by weight, for iron 3.48-4.68% by weight. Also shown that the certain amount of K, Ca, S.

Keywords: Oil shale, morphological structure, elemental composition, metals, powder.

УДК 662.73; 662.67

Д.О. Бақтығалиев¹, Е. Тілеуберді^{1,2}, Е.И. Иманбаев^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан;²Жану Мәселелері Институты, Алматы, Қазақстан**ҚАЗАҚСТАН ЖАНҒЫШ ТАҚТАТАСТАРЫНЫҢ
МОРФОЛОГИЯЛЫҚ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН
ЭЛЕМЕНТТІК ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ**

Аннотация. Бұл ғылыми мақалада дәстүрлі емес көмірсутек шикізатының бірі болып табылатын жанғыш тақтатастың морфологиялық құрылымы қарастырылып, оның элементтік құрамын зерттеу жұмыстары келтірілген. Алға қойылған мақсатты орындау үшін, бұл жұмыста зерттеу объектісі ретінде Кендірлік кен орнының жанғыш тақтатастары алынды. Оның беткі құрылымын зерттеу микроскоптың қондырғылар көмегімен жүргізілді. Оптикалық микроскопия суреттерінен ұнтақ түріндегі пайдаланылған жанғыш тақтатастың үлгілерінің өлшемдері 650 мкм-ден кіші болғанын, үлгінің құрылымынан кристаллдардан басқа аморфты құрылымдарын көруге болады. Ұнтақталған жанғыш тақтатастың жарықты шағылыстыруы әр түрлі деңгейде болғанына қарап, оның құрылымында әр түрлі металлдар мен бейметаллдардың бар екенін байқауға болады. Жанғыш тақтатастың элементтік құрамының зерттеу нәтижесі бізге оның құрылымының күрделілігімен ерекшеленетінін көрсетеді, яғни оның құрамындағы көміртегінің мөлшері 31.65 мас.%-ға дейін жетсе, оттегі элементінің мөлшері 36.39 мас.%-ды құраған. Жанғыш тақтатасты құрап тұрған элементтердің ішінде ең көп мөлшерін кремний алған, оның мөлшері 22 мас. %-ға дейін барады. Ал натрийдың мөлшері 0.88-0.97 мас.% аралығында болса, магний 1.11-1.22 мас.% мөлшерінде, алюминий 5-6 мас.%-ды құрап, темір 3.48-4.68 мас.%-ды алған. Сонымен қатар белгілі мөлшерде К, Са, S элементтері бар екенін көрсетті.

Тірексөздер: Жанғыш тақтатас, морфологиялық құрылым, элементтік құрам, металлдар, ұнтақ.

Кіріспе

Жанғыш тақтатастар – қатты каустоболиттер тобына жататын, құрғақ айдау кезінде бірталай шайыр (құрамы мұнайдікіне жақын) бөлінетін пайдалы қазба. Жанғыш тақтатастар минералдық (кальциттер, доломиттер, гидрослюдалар, монтмориллониттер, каолинит, дала шпаты, кварц, пирит және т.б.) және органикалық бөліктен (кероген) тұрады. Соңғысы жыныс массасының 10-30 %-ын құрайды, сапасы өте жоғары тақтатастарда ғана 50-70 %-ға дейін жетеді, негізінен минералдық бөлік мөлшері анағұрлым жоғары болып келеді. Органикалық бөлік жасушалық құрылымын сақтап (талломоальгинит) немесе жоғалтқан (коллоальгинит) қарапайым балдырлардың био- және геохимиялық түрлендірілген заттары болып табылады. Органикалық бөлікте жоғары өсімдіктердің өзгертілген қалдықтары (витринит, фюзенит, липоидинит) қоспа ретінде кездеседі. Балдырлық және гумустық компоненттердің қатынасына қарай, жанғыш тақтатастарды сапропелиттік және гумитсапропелиттік деп ажыратады. Біріншісінің екіншісінен айырмашылығы – сутек мөлшері (8-10 %) жоғары, органикалық массадағы гумин қышқылының (0,5 %) мөлшері төмен. Сапропелиттік жанғыш тақтатастар құрамында шайырлар мөлшері жоғары, 20-30 %-ға дейін жетеді, ал жану жылуы 14,6-16,7 МДж/кг (3500-4000 ккал/кг) [1-6].

Жанғыш тақтатастардың минералдық құраушылары үлесіне әдетте оның көп бөлігі келеді. Негізгі аумағын ізбесті, сазды, кремнийлі минералдар құрайды. Әрбір петрографиялық түр және оның өзге түрлері өзіне тән құраушылардың негізгі (50 %-ға дейін) және (10-25 %) қосалқы органикалық және минералды компоненттері мөлшерімен сипатталады [7-11].

Рубежинск, Болтыш, Кендерлік, Чернзатон кен орындарының тақтатастары мен кукурситтеріндегі шайыр мөлшері анағұрлым жоғары болып келеді. Әлемнің көптеген кен орындарының тақтатастары салыстырмалы түрде төмен шайыр шығымына ие (10-12 %-дан төмен), ал диктионемдік және менилиттік тақтатастардағы бұл көрсеткіш 3-4 %-дан аспайды. Жекелеген аймақтар немесе бір кен орынының түрлі қабаттарында бұл көрсеткіш әртүрлі болуы мүмкін. Шайыр шығымы екі факторға байланысты: олар, тақтатастағы органикалық заттың мөлшері және шайыр бөлінуі. Бұл көрсеткіш түрлі кен орындарының жанғыш тақтатастары үшін 15-20-дан 70-75 %-ға дейін болады. Жанғыш тақтатастардағы органикалық заттардың көп бөлігі термиялық деструкция кезінде жартылайкокстеу шайырына ауысады: кукурситтер (60-70 %), припятстік (50-55 %), кендерлік (48%), Мэсот (64 %), Грин-Ривер (65-75 %). Көптеген кен орындары үшін бұл көрсеткіш 30- 45 %-ды құрайды [12-16].

Жанғыш тақтатастардың жану жылуы кең диапазонда өзгере алады: 4-5-тен 20-25 МДж/кг. Эстон, Ленинград, Рубежинск, Болтыш кен орындарының жекелеген жанғыш тақтатастары мен қабаттары, Австралия, Жаңа Зеландияның кейбір тақтатастарына жоғары жану жылуы көрсеткіші тән, яғни олар 15 МДж/кг жоғары болып келеді. Әлемдегі жанғыш тақтатастардың көпшілігі орташа болғанда 8-12 МДж/кг немесе төмен жағдайда 5-8 МДж/кг жану жылуы көрсеткішіне ие [17-22].

Жанғыш тақтатастардағы күкірт мөлшері проценттік үлестен 8-12 %-ға дейін жетеді. Күкірт сульфидтер (пирит, марказит), сульфаттар (гипс, темір сульфаттары), органикалық қосылыстар түрінде кездеседі. Жанғыш тақтатастарды жаққаннан қалған күлді қалдық мөлшері 45-85 % болуы ықтимал [23-24].

Эксперименттік бөлім

Бұл жұмыста зерттеу нысаны ретінде Кендірлі кен орнынан алынған жанғыш тақтас үлгілері пайдаланылды. Жанғыш тақтатастың морфологиялық құрылымын көру үшін заманауи микроскопта зерттеу жүргізілді. Оған тек ұнтақталған үлгілер пайдаланылды

Оптикалық микроскопия

Жанғыш тақтатастың микроөлшемді үлгілері Leica DM 6000 M оптикалық микроскоп көмегімен зерттелді. Ол үлгілер көрінісін ұлғайту көрінетін жарық пен линзалар жүйесін қолданады. Leica DM6000 M қондырғысы микроэлектронды тексеру үшін 6 "x6" корпусымен бірге беріледі. Оптикалық микроскоптағы көріністер микросуреттер жасау үшін қарапайым жарыққа сезімтал камералармен қамтамасыз етілген.

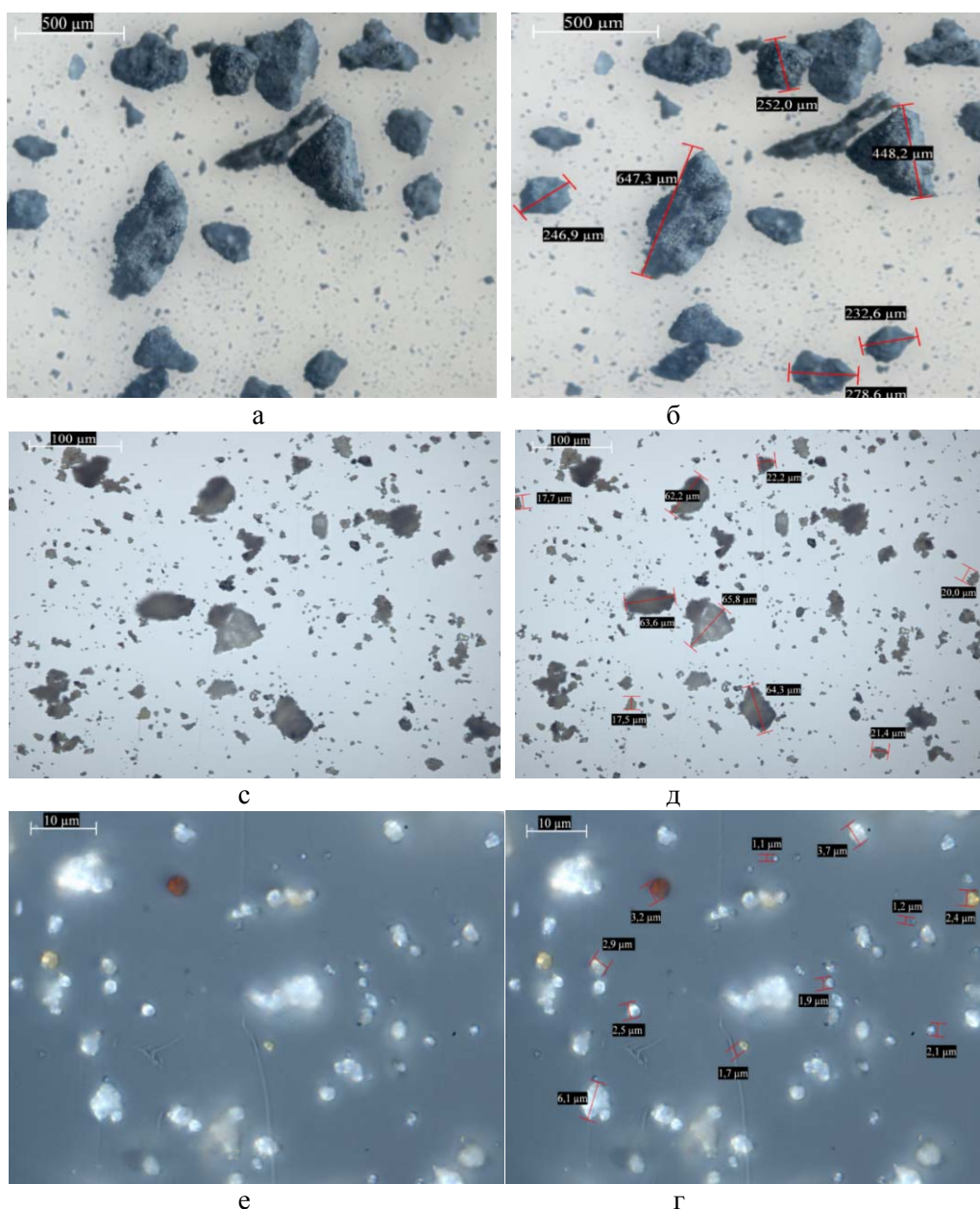
Сканерлеуші электронды микроскопия

Материалдар, өнімдер микроқұрылымдары мен микроанализдары сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) көмегімен зерттелген. СЭМ қатты үлгілер бетіндегі әртүрлі сигналдар

генерациясы үшін жоғары энергиялар электроны фокусталған шоғырын қолданады. Электрон-үлгі әрекеттесуінен шығатын сигналдар үлгі, ішкі морфология, химиялық құрам, кристалдық құрылым, үлгіні құрайтын материалдар морфологиясы туралы ақпараттар береді. жұмыста 20 кВ жеделдетілген кернеуі мен 0,003 Па қысымдағы СЭМ (Quanta 3D 200i) қолданылды.

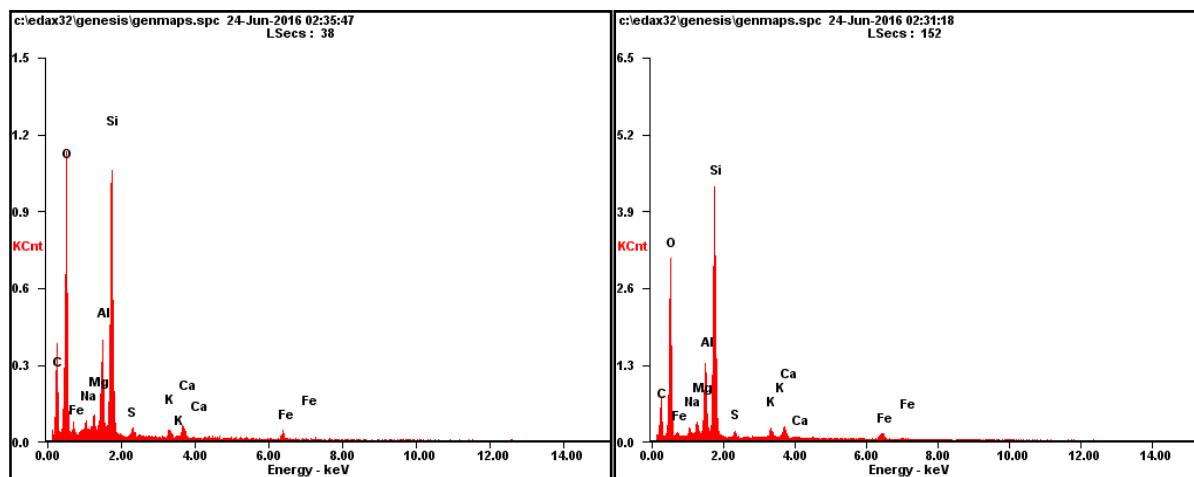
Нәтижелер мен оларды талдау

Лабораториялық жағдайда жанғыш тақтатастан сұйық отын алу үшін үлгілердің химиялық құрамын, құрылымын және үлгі өлшемдерінің әсерін зерттеу жұмыстары жүргізілді. оптикалық микроскопия нәтижелері бойынша, 1- суреттегі ұнтақ түріндегі пайдаланылған жанғыш тақтатастың үлгілерінің өлшемдері 650 мкм-ден кіші болғанын көреміз. Сонымен қатар, алынған үлгінің құрылымынан кристаллдардан басқа аморфты құрылымдарын көруге болады.



а,б - 5x есе үлкейтілген; с,д - 20x есе үлкейтілген; е,г - 150x есе үлкейтілген

1-сурет – Жанғыш тақтатаст үлгілерінің оптикалық микроскопта 10μм 100μм ,500μм масштабы өлшемінде түсірілген суреті



2-сурет – Ұнтақталған жанғыш тақтатастың элементтік анализ графигі

Ұнтақталған жанғыш тақтатастың жарықты шағылыстыруы әр түрлі деңгейде болғанына қарап, оның құрылымында әр түрлі металлдар мен бейметаллдардың бар екенін байқауға болады. Әрі қарай, жанғыш тақтатастың құрамын білу үшін оған элементтік анализ жасалды. Нәтижесі 2-суреттерде және 1-кестеде көрсетілген.

1-кестедегі ұнтақталған жанғыш тақтатастың элементтік құрамының зерттеу нәтижесінен оның құрылымының күрделлігімен ерекшеленетінін көруімізге болады, яғни 1-кесте элементтік құрамы әр түрлі металлдармен бейметаллдардың барын көрсетеді. Олар: көміртегінің мөлшері 31.65 мас.%-ға дейін жетсе, оттегі элементінің мөлшері 36.39 мас.%-ды құраған. Жанғыш тақтатасты құрап тұрған элементтердің ішінде ең көп мөлшерін кремний алған, оның мөлшері 22 мас. %-ға дейін барады. Ал натрийдың мөлшері 0.88-0.97 мас.% аралығында болса, магний 1.11-1.22 мас.% мөлшерінде, алюминий 5-6 мас.%-ды құрап, темір 3.48-4.68 мас.%-ды алған. Сонымен қатар белгілі мөлшерде К, Са, S элементтері бар екенін көрсетті.

1-кесте – Ұнтақталған жанғыш тақтатастың элементтік анализ кестесі

Элементтер	Мас.%	Қарқындылығы,%
C	31.65-24.40	44.10 – 36.45
O	36.39-35.60	38.07 – 39.93
Na	0.97 - 0.88	0.70 – 0.69
Mg	1.22 - 1.11	0.84 – 0.82
Al	5.00-6.09	3.10 – 4.05
Si	17.74-22.14	10.57 – 14.15
S	0.73 - 0.85	0.38 – 0.47
K	1.18-2.03	0.51 – 0.93
Ca	1.65-2.23	0.69 – 1.00
Fe	3.48-4.68	1.04 – 1.50
Matrix	Correction	ZAF

Жанғыш тақтатастарды өндірістік қолдану бағыттарын анықтау үшін келесі пункттер туралы ақпараттар болуы қажет: химиялық және минералдық құрамы, органикалық заттар құрылысы, органоминералды қосылыстардың мөлшері, бастапқы заттың термиялық және химиялық әсердің түрлі сатылары салдарынан ұшырайтын өзгерістері. Жанғыш тақтатастардың практикалық маңыздылығын анықтайтын, сапасы мен технологиялық қасиеттерінің негізгі көрсеткіштері ондағы органикалық заттар мөлшерімен және түрлену деңгейіне байланысты. Әртүрлі кен орынының жанғыш тақтатастары бір-бірінен сыртқы түрі, құрамы және қасиеттері бойынша өзгеше болып келеді. Жанғыш тақтатастардың ерекшелігі – органикалық заттардың кенге бай және кедей қабаттарының қабаттаса орналасуы. Органикалық заттың химиялық құрамына көміртек,

оттек, сутек, азот пен күкірт кіреді. Көміртектен - жанғыш тақтатастардың жану жылуын анықтайтын негізгі элемент [25].

Қорытынды

Қазақстан жанғыш тақтатаасының морфологиялық құрылымы мен элементтік құрамын анықтау барысында жүргізілген зерттеулер оның құрылымының күрделілігімен ерекшеленетінін көрсетті, ал элементтік құрамын анықтауда жанғыш тақтатаас құрамында органикалық заттардан басқа көп мөлшерде бейметеллдардың кездесетіні байқалды. Ол 150х есе үлкейтілген оптикалық морфологиялық бейнесі ұнтақталған жанғыш тақтатаастың жарықты шағылыстыруы әр түрлі деңгейде болғаннан және элементтік анализ нәтижесінен көрінеді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Поконова Ю.В., Файнберг В.С. Сланцехимия. – М.: ВИНТИ, 1985 (серия "Технология органических веществ".Т.10).
- [2] Блохин А.И., Зарецкий М.И., Стельмах Г.П., Эй-вазов Т.С. Новые технологии переработки высокосернистых сланцев. – М.: Наука, 2001.
- [3] Жунко В., Загльбдин Л., Лазебник Л. Первый в СССР опытный сланцеперерабатывающий завод на Каш-пире. – М.:Наука, 1933.
- [4] Стадников Г.Л. Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы, асфальты и нефти. – М.: ОНТИ НКТП, 1935.
- [5] Камнева А.И. Химия горючих ископаемых. – М.: Химия, 1974.
- [6] Комплексная переработка горючих сланцев. Пособие для работников нефтехимических производств / Ред. П.В. Турский. Куйбышев: – М.: ЦБТИ, 1961.
- [7] Большая химия Куйбышевской области / Сост. З.А. Никишина, Б.Г. Пырков, А.Д. Фадеев и др. Куйбышев: – М.: ЦБТИ, 1977.
- [8] Бондаренко А. Чьим будет сызранский сланец? // Независимая газета. 1999. 19 мая.
- [9] Бондаренко А. Самара оставит Россию без ихтиола // Независимая газета. 2001. 3 июля.
- [10] Каширский ВТ. Экспериментальные основы комплексного энерготехнологического использования топлив. – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1981.
- [11] R. Beckwith, The Tantalizing Promise of Oil Shale, JPT/JPT Online, January 2012
- [12] T. Turner, YPF Raises Argentina Shale Oil Resources To 22.8 Bln Barrels, The Wall Street Journal, February 8, 2012
- [13] International Energy Agency, World Energy Outlook 2010, Paris 2010
- [14] Калинин М. К. Тайны образования нефти и горючих сланцев. –М.: Наука, 1981. – 191 с.
- [15] J. W. Bunger, P.M. Crawford, H.R. Johnson Hubbert Revisited. – 5 Oil&Gas Journal, 2004.
- [16] US Department of Energy, report "Strategic Significance of America's Oil Shale Resource, Volume II: Oil Shale Resources, Technology and Economics, 2004.
- [17] Стрижакова Ю.А. Развитие и совершенствование переработки горючих сланцев с получением химических продуктов и компонентов моторных топлив. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук, Уфа 2011.
- [18] J.R. Covell, Environmental Review of Selected Oil Shale Technologies, National oil symposium, Golden, 2008.
- [19] Bit Tooth Energy , The Future of Oil Shale, Techcorr, апрель 2010 www.techcorr.com
- [20] Сайт компании EGL. www.egloilshale.com.
- [21] N. O'Shea, Unconventional Oil Scraping the bottom of the barrel? WorldWildFound, 2008. 14. Постановление Правительства Москвы от 28.07.1998 N 566 О мерах по стимулированию энерго- и водосбережения в г. Москве, 2011.
- [22] National Resources Defense Council, www.nrdc.org
- [23] C. J. Cleveland , P. A. O'Connor, Energy Return on Investment (EROI) of Oil Shale, Sustainability 2011, 3, 2307-2322; doi:10.3390/su3112307.
- [24] US Government Emissions Inventory 2005 (2007), US Environmental Protection Agency, www.epa.gov.
- [25] M. Carolus, P. Crawford, H. Mohan, K. Biglarbigi, Economics, barriers, and risks of oil shale development in the United States, USAEE, 2008.

REFERENCES

- [1] Pokonova Yu.V., Feinberg VS. Slate chemistry. M. : VINITI, 1985 (series "Technology of organic substances" .Т.10).
- [2] Blokhin AI, Zaretsky MI, Stel'makh GP, Ey-vazovT.S. New technologies for processing high-sulfur slates. Moscow: Nauka, 2001.
- [3] Zhunko V., Zaglbldin L., Lazebnik L. The first in the USSR experienced shale refinery at Kashpira. M., 1933.
- [4] Stadnikov GL. Fossil fuels, combustible slants, asphalt rocks, asphalts and oil. Moscow: ONTI NKTP, 1935.
- [5] Kamneva A.I. Chemistry of combustible minerals. M. : Chemistry, 1974.
- [6] Integrated processing of oil shale. The manual for workers in petrochemical industries / Ed. P.V. Tourist. Kuibyshev: TsBTI, 1961.

- [7] Great chemistry of the Kuibyshev region / Comp. BEHIND. Nikishina, B.G. Pyrkov, A.D. Fadeev et al. Kuibyshev, 1977.
- [8] Bondarenko A. Chimwill the Shizran shale? // Independent newspaper. 1999. 19 May.
- [9] Bondarenko A. Samara will leave Russia without ichthyol // Nezavisimaygazeta. 2001. 3 July.
- [10] Kashirsky V.T. Experimental basics of complex energy technology use of fuels. Saratov: Saratov University, 1981.
- [11] R. Beckwith, The Tantalizing Promise of Oil Shale, JPT / JPT Online, January 2012;
- [12] T. Turner, YPF Raises Argentina Shale Oil Resources To 22.8 Bln Barrels, The Wall Street Journal, February 8, 2012
- [13] International Energy Agency, World Energy Outlook 2010, Paris 2010;
- [14] Kalinko M.K. Secrets of the formation of oil and oil shale. M., 1981. 191 s
- [15] J. W. Bunker, P.M. Crawford, H.R. Johnson Hubbert Revisited - 5 Oil & Gas Journal, 2004
- [16] US Department of Energy, report "Strategic Significance of America" s Oil Shale Resource, Volume II: Oil Shale Resources, Technology and Economics, 2004.
- [17] Strizhakova Yu.A. Development and perfection of processing of oil shale with reception of chemical products and components of motor fuels. The dissertation author's abstract on competition of a scientific degree of the doctor of engineering science, Ufa 2011.
- [18] J.R. Covell, Environmental Review of Selected Oil Shale Technologies, National oil symposium, Golden, 2008.
- [19] Bit Tooth Energy, The Future of Oil Shale, Techcorr, April 2010 (<http://www.techcorr.com/news/Articles/Article.cfm?ID=832>).
- [20] The website of EGL (<http://www.egloilshale.com/>).
- [21] N. O "Shea, Unconventional Oil Scraping the bottom of the barrel? WorldWildFound, 2008. 14. Resolution of the Government of Moscow of 28.07.1998 N 566 On measures to promote energy and water conservation in Moscow, 2011.
- [22] National Resources Defense Council, <http://www.nrdc.org/media/2007/070611.asp>.
- [23] C. J. Cleveland, P. A. O. Connor, Energy Return on Investment (EROI) of Oil Shale, Sustainability 2011, 3, 2307-2322; Doi: 10.3390 / su3112307
- [24] US Government Emissions Inventory 2005 (2007), US Environmental Protection Agency, <http://epa.gov>.
- [25] M. Carolus, P. Crawford, H. Mohan, K. Biglarbigi, Economics, barriers, and risks of oil shale development in the United States, USAEE, 2008

УДК 662.73; 662.67

Д.О. Бактыгалиев¹, Е. Тилеуберди^{1,2}, Е.И. Иманбаев^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}

¹Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²Институт Проблем Горения, Алматы, Казахстан

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА КАЗАХСТАНА

Аннотация. В статье был рассмотрен один из видов нетрадиционного углеродного сырья горючего сланца и его морфологическая структура, так же исследовские работы по элементному составу. Чтобы достичь поставленной цели, в этой работе объектом исследования был горючий сланец месторождения Кендырлык. Поверхностная структура была исследована с помощью микроскопов. Образцы величины в виде порошка горючего сланца в оптической микроскопии были меньше 650 мкм, так же в структуре образца кроме кристаллов были видны аморфные структуры. Так как у порошкового горючего сланца отражение света была на разных уровнях, в структуре можно было заметить разных меаллов и не металлов. Итоговое исследование элементного состава горючего сланца показывает нам исключительное сложное отличие в структурах, то есть, если в составе количество углерода достигает 31.65 мас.%, то колчество кислорода составляет 36.39 мас.%. Наибольшее количество элементов в горючих сланцев состоят из кремния с количеством 22% по весу. И количество натрия в диапазоне 0.88-0.97 мас.%, объем 1.11-1.22 мас.% у магния, а у алюминия составило 5-6 мас.%, у железа 3.48-4.68 мас.%. Кроме того, были показаны определенное количество К, Са, S.

Ключевые слова: Горючий сланец, морфологическая структура, элементный состав, металлы, порошок.

Сведения об авторах:

Бактыгалиев Данияр Оралбекұлы, магистрант II-го курса обучения КазНУ им. аль-Фараби, специальность «Нефтегазовое дело» - 6M070800, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан;

Тилеуберди Ербол, PhD. и.о. доцент КазНУ им. аль-Фараби, 050040, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан;

Мансуров Зулхаир Аймухаметович, д.х.н., проф. кафедры химической физики и материаловедения КазНУ им. аль-Фараби, директор Института проблем горения КазНУ им. аль-Фараби, 050012, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан, тел.: (727) 267-51-11, 292-43-46;

Иманбаев Ержан Иманбайұлы, PhD докторант КазНУ им. аль-Фараби, 050040, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан.

МАЗМҰНЫ

<i>Бишимбаева Г.К., Прозорова Г.Ф., Жумабаева Д.С., Коржова С.А., Мазяр И.В., Налибаева А.М., Кыдырбаева У.О.</i>	
Теңіз күкірті мен анилинді сополимерлеу негізінде жоғарыкүкіртті полимерлерді синтездеу.....	5
<i>Амантайұлы К., Тунгатарова С.А., Кауменова Г.Н., Жумабек М.</i> Метанды Mg-Mn-Co-Al катализаторлары қатысында синтез газға дейін парциалды тотықтыру.....	13
<i>Ақбаева Д.Н., Сейлханова Г.А., Бәкірова Б.С., Кенжалина Ж.Ж., Томкович М.В., Соколов В.В., Борангазиева А.К.</i>	
Мыс(II) хлориді және поливинилпирролидон негізіндегі кешенді қосылыстың физика-химиялық сипаттамалары.....	19
<i>Ермұхамед Д., Мұсабек Г.К., Диханбаев К.К., Байғанатова Ш.Б., Сиваков В.А.</i> Жартылай өткізгіштік материалдар негізіндегі фотокатализ процесстерін зерттеу мен қолдануға қатысты заманауи жетістіктер	26
<i>Есенгулова А.А., Сағиталы Ш.О., Қайралапова Г.Ж., Әбілов Ж.А., Бейсебеков М.Қ.</i> Бентонит сазы – полиакрил қышқылы негізіндегі криогельдер синтезі және олардың физика-химиялық қасиеттері.....	39
<i>Жармағамбетова А.К., Ауезханова А.С., Джумекеева А.И., Бектуров Е.А., Ахметова С.Н.</i> Циклогександы тотықтырудың бекітілген хитозан-модифицирленген мыс және темір катализаторлары.....	44
<i>Құрманғажы Г., Сыдықова А.И., Жақыпбаев Б.Е., Тәжібаева С.М., Мұсабеков Қ.Б.</i> Опокалар мен олардың магниттік композиттерінің сорбциялық қасиеттері.....	51
<i>Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Джумабаева Л.С., Жумадуллаев Д.А.</i> Al-Zr-Пилларирленген монтмориллонитке қондырылған Pd-катализаторлардағы n-гексан изомеризациясы.....	56
<i>Жармағамбетова Ә.К., Заманбекова А.Т., Джумекеева А.И., Тұмабаев Н.Ж.</i> Ацетилен спирттерін төмен температурада гидрлеу барысында никел катализаторларын зерттеу	65
<i>Сайтқұлова А.К., Матаева З.Т.</i> Этоксизетиламиналуға арналған катализдік композициялар жасау.....	73
<i>Сасс А.С., Сабитова И.Ж., Масенова А.Т., Кензин Н.Р., Рахметова К.С., Усенов А.К., Қурғузікова С.А.</i>	
Көмірсутектерді терең тотықтыруға арналған блок типтес платина катализаторларын жасау. Хабарлама 2.....	81
<i>Талғатов Э.Т., Әуезханова А.С., Тұмабаев Н.Ж., Капышева У.Н., Бахтиярова Ш.К., Жармағамбетова Ә.Қ.</i>	
Монтмориллонит және полиэтиленгликоль негізінде гибриді энтеросорбенттерді синтездеу.....	87
<i>Ақтанов Н.А., Тілеуберді Е., Қанжарқан Е., Оңғарбаев Е.Қ.</i> Топыраққа төгілген мұнайды термиялық жолмен бөліп алу.....	96
<i>Бақтығалиев Д.О., Тілеуберді Е., Иманбаев Е.И., Мансуров З.А.</i> Қазақстан жанғыш тақтатастарының морфологиялық құрылымы мен элементтік құрамын зерттеу.....	103

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Бишимбаева Г.К., Прозорова Г.Ф., Жумабаева Д.С. Коржова С.А., Мазяр И.В., Налибаева А.М., Кыдырбаева У.О.</i> Синтез высокосернистых полимеров, основанный на сополимеризации тенгизкой серы с анилином	5
<i>Амантайұлы К., Тунгатарова С.А., Кауменова Г.Н., Жумабек М.</i> Парциальное окисление метана в синтез-газ в присутствии Mg-Mn-Co-Al катализаторов.....	13
<i>Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А., Бәкірова Б.С., Кенжалина Ж.Ж., Томкович М.В., Соколов В.В., Борангазиева А.К.</i> Физико-химические характеристики комплекса на основе хлорида меди(II) и поливинилпирролидона.....	19
<i>Ермухамед Д., Мусабек Г.К., Диханбаев К.К., Байганатова Ш.Б., Сиваков В.А.</i> Современные достижения в области исследования и применения фотокаталитических процессов на основе полупроводниковых материалов.....	26
<i>Есенгулова А.А., Сагиталы Ш.О., Кайралапова Г.Ж., Абилов Ж.А., Бейсебеков М.К.</i> Синтез криогелей на основе бентонитовой глины-полиакриловой кислоты и их физико-химические свойства.....	39
<i>Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Джумекеева А.И., Бектуров Е.А., Ахметова С.Н.</i> Хитозан- модифицированные нанесенные медные и железные катализаторы окисления циклогексана	44
<i>Курмангажи Г., Сыдыкова А.И., Жакипбаев Б.Е., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б.</i> Сорбционные свойства опок и их магнитных композитов.....	51
<i>Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Джумабаева Л.С., Жумадуллаев Д.А.</i> Изомеризация n-гексана на Pd-катализаторах, нанесенных на пилларированный Al-Zr- монтмориллонит.....	56
<i>Жармагамбетова А.К., Заманбекова А.Т., Джумекеева А.И., Тумабаев Н.Ж.</i> Исследование никелевых катализаторов в низкотемпературном гидрировании ацетиленовых спиртов.....	65
<i>Сайтқұлов А.К., Матаева З.Т.</i> Создание каталитических композиций для синтеза алкосиэтиламинов.....	73
<i>Сасс А.С., Сабитова И.Ж., Масенова А.Т., Кензин Н.Р., Рахметова К.С., Усенов А.К., Кургузикова С.А.</i> Разработка платиновых катализаторов блочного типа для глубокого окисления углеводов (Сообщение 2).....	81
<i>Талғатов Э.Т., Ауезханова А.С., Тумабаев Н.Ж., Капышева У.Н., Бахтиярова Ш.К., Жармагамбетова А.К.</i> Синтез гибридных энтеросорбентов на основе монтмориллонита и полиэтиленгликоля.....	87
<i>Актанов Н.А., Тилеуберди Е., Канжаркан Е., Онгарбаев Е.К.</i> Выделение нефти из нефтезагрязненных почв с использованием термического метода.....	96
<i>Бактығалиев Д.О., Тилеуберди Е., Иманбаев Е.И., Мансуров З.А.</i> Морфологическая структура и элементный состав горючего сланца Казахстана.....	103

CONTENTS

<i>Bishimbayeva G.K., Prozorova G.F., Zhumabayeva D.S., Korzhova S.A., Mazyar I.V., Nalibayeva A.M., Kydyrbayeva U.O.</i>	
Synthesis of high-sulfur polymers based on the tengiz sulfur copolymerization with aniline.....	5
<i>Amantaiuly K., Tungatarova S.A., Kaumenova G.N., Zhumabek M.</i> Partial oxidation of methane to synthesis gas in the presence of Mg-Mn-Co-Al catalysts.....	13
<i>Akbayeva D.N., Seilkhanova G.A., Bakirova B.S., Kenzhalina Zh.Zh., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Borangazyeva A.K.</i> Physicochemical characteristics of the complex on the basis of copper(II) chloride and polyvinylpyrrolidone.....	19
<i>Yermukhamed D., Mussabek G.K., Dikhanbayev K.K., Bayganatova Sh.B., Sivakov V.A.</i> Recent advances in investigation and application of photocatalytic processes based on semiconductor materials.....	26
<i>Yessengulova A.A., Sagitaly Sh.O., Kayralapova G. Zh., Abilov Zh.A., Beysebekov M.K.</i> Synthesis of cryogels on the basis of bentonite clay-polyacrylic acid and their physical-chemical properties	39
<i>Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S., Jumekeyeva A.I., Bekturov E.A., Akhmetova S.N.</i> Chitosan-modified Supported Copper and Iron Catalysts for Cyclohexane Oxidation	44
<i>Kurmangazhy G., Sydykova A., Zhakipbayev B., Tazhibayeva S., Musabekov K.</i> Sorption properties of flasks and their magnetic composites.....	51
<i>Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Djumabaeva L.S., Zhumadullaev D.A.</i> Isomerization of n-hexane over Pd-catalysts supported on Al-Zr- pillared montmorillonite.....	56
<i>Zharmagambetova A., Zamanbekova A., Jumekeyeva A., Tumabayev N.</i> Study of nickel catalysts in hydrogenation of acetylene alcohols at low-temperature.....	65
<i>Saitkulov A.K., Mataeva Z.T.</i> Creation of catalytic compositions for synthesis of etoxyethylamine.....	73
<i>Sass A.S., Sabitova I.Zh., Massenova A.T., Kenzin N.R., Rakhmetova K.S., Ussenov A.K., Kurguzikova S.A.</i> Development of block type platinum catalysts for deep oxidation of hydrocarbons (Report 2).....	81
<i>Talgatov E.T., Auezhanova A.S., Tumabaev N.Zh., Kapysheva U.N., Bakhtiyarova Sh.K., Zharmagambetova A.K.</i> Synthesis of hybrid enterosorbents based on montmorillonite and polyethyleneglycol.....	87
<i>Akhtanov N.A., Tileuberdi Ye., Khanzharkhan Ye., Ongarbayev Ye.K.</i> The extraction of oil from oil contaminated soils using the thermal method.....	96
<i>Bakhtigalyev D.O., Tileuberdi Ye., Imanbayev Ye.I., Mansurov Z.A.</i> Study of morphological the structure and elemental composition of kazakhstan oil shale.....	103

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 15.08.2017.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
6,2 п.л. Тираж 300. Заказ 4.

Национальная академия наук РК
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19