

ISSN 2224-5286

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**

6 (408)

**ҚАРАША – ЖЕЛТОҚСАН 2014 ж.
НОЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2014 г.
NOVEMBER – DECEMBER 2014**

**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
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары);
ҚР ҰҒА-ның академигері: **С.М. Әдекенов, У.Қ. Бішімбаев, А.М. Ғазалиев, Қ.Ж. Піралиев**;
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов**; химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева**;
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев**; техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков**;
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров**; техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев**;
академик **В. Фарзалиев** (Әзірбайжан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Тәжікстан),
академик **С.В. Волков** (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); химия ғылымдарының кандидаты **А.С. Жұмақанова** (жауапты хатшы)

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

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

академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)
академики НАН РК: **С.М. Адекенов, В.К. Бишимбаев, А.М. Газалиев, К.Д. Пралиев**;
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов**; доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева**;
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев**; доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков**;
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев**;
академик **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Таджикистан),
академик **С.В. Волков** (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); кандидат химических наук **А.С. Жумаканова** (ответсекретарь)

E d i t o r - i n - c h i e f
academician of the NAS of the RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l s t a f f :

academician of the NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)
academicians of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov, V.K. Bishimbayev, A.M. Gazaliev, K.D. Praliev**;
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov**; doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva**;
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev**; doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov**;
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov**; doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev**;
academician **V. Farzaliyev** (Azerbaijan); academician **K. Turte** (Moldova); academician **D. H. Halikov** (Tajikistan);
academician **S.V. Volkov** (Ukraine); academician **V.E. Agabekov** (Belarus); academician **A.A. Mantashyan** (Armenia);
д.х.н. **Zh. Zhorobekov Highway** (Kyrgyzstan); candidate of chemical sciences **A.S. Zhumakanova** (secretary)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии» ISSN 2224-5286

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. 218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18 <http://akademianauk.kz/>

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

А д р е с р е д а к ц и и :

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

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 3 – 6

**ANODIC POLARIZATION COMPOSITE
SULFUR-GRAPHITE ELECTRODE****A. B. Baeshov, N. S. Ivanov, B. E. Myrzabekov**

D. V. Sokolsky institute of organic catalysis & electrochemistry.

E-mail: myrzabekbegzat@mail.ru; xumuk777@mail.ru

Keywords: sulfur, electroreduction, sulfur-graphite electrode, the polarization curve.

Abstract. In this article, it was shown that preparation for the composition of sulfur-graphite electrode and method of studying the compound of sulfur which was made while the electrochemical solution. Studied the electrochemical reaction of sulfur in the composition of the gray-graphite electrode in sulfuric acid medium. The effect of current density, the acid concentration, electrolyte temperature and shows that the sulfur is oxidized to form sulfate ions. According to the method that we recommended by using the way of electrochemical solution to comfortably made SG electrode for electrolysis was identified that could get its important components.

УДК 541.13

**КОМПОЗИЦИОННО-ГРАФИТ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ
АНОДТЫ ПОЛЯРИЗАЦИЯСЫ****А. Б. Баешов, Н. С. Иванов, Б. Э. Мырзабеков**

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

Тірек сөздер: күкірт, күкірт-графит электроды, электрототықсыздану, электролиз.

Аннотация. Бұл мақалада, композициялы күкірт-графит электродының күкірт қышқылы ерітіндісінде тотығу реакциялары қарастырылған. Негізгі параметрлердің (ток тығыздығы, күкірт қышқылы концентрациясы, электролит температурасы және электролиз ұзақтығының) әсерлері зерттелінді және күкірттің тотығу реакциясы оттегінің бөлінуімен қатар жүретіндігі көрсетілді. Анодты поляризация кезінде, күкірт қышқылы ерітіндісінде ток өткізетін композициялы электрод құрамындағы күкірт анодты тотығып, SO_3^{2-} және SO_4^{2-} -иондары түзілетіндігі анықталды.

Қоршаған ортаға антропогендік қауіп-қатер деңгейіне байланысты, экологиялық зиянды заттарды залалсыздандыратын әртүрлі технологиялық процестерді дамытудың және олардың жаңа жолдарын қарастыру бүгінгі күннің қажетті мәселелерінің бірі. Соңғы жылдары экологиялық таза және қалдықсыз өнім алудың жаңа технологиясын жасауда электрохимиялық әдістер жиі қолданылып, экономикалық тұрғыдан жақсы нәтижелерге қол жеткізілуде.

Күкірт және оның қосылыстарының электрохимиялық қасиеттері және оны тотықтырғандағы негізгі өнім күкірт және сульфат-иондары, ал тотықсыздандырығанда сульфид- және полисульфид-иондары екендігі А.Баешов және оның қызметтестерінің еңбектерінде жақсы қарастырылып, [1-4] жұмыста дисперсті күкірттің катодты және анодты қасиеттері потенциодинамикалық режимде әртүрлі орталарда поляризациялық кысықтарды түсіру арқылы зерттелген.

Композициялы күкірт-графит электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі катодты поляризация кезіндегі электрод құрамындағы күкірттің күкіртсутек газын түзе тотықсызданатындығы біздің алдыңғы зерттеулерімізде зерттелінді және жоғары ТШ түзілетіндігі анықталды [5].

Берілген жұмыста, күкірт қышқылы ерітіндісінде композициялы электрөткізгішті күкірт-графит электродының қолданылуымен анодты поляризациялау кезінде элементарлы күкірттің электрохимиялық тотығуы зерттелді. Күкірттің анодты тотығу процесіне электролиз параметрлерінің (ток тығыздығы, күкірт қышқылы концентрациясы, электролит температурасы және электролиз ұзақтығы) әсері зерттелді.

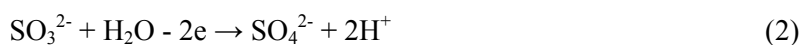
Алынған нәтижелер және оларды талқылау

Біздің жұмысымызда электролиз кезінде күкірт-графит электроды катод және анод түрінде қолданып, бірден екі процесті іске асыруға болады және сәйкесінше күкірттің бірнеше бағалы қосылыстарын синтездеуге мүмкіндік туады. Яғни электролиз кезінде катод камерасында электрод құрамындағы күкірттің күкіртсутек газын түзе тотықсыздануы, ал анод камерасында күкірт сульфит-, сульфат- иондарын түзе тотығуы жүреді.

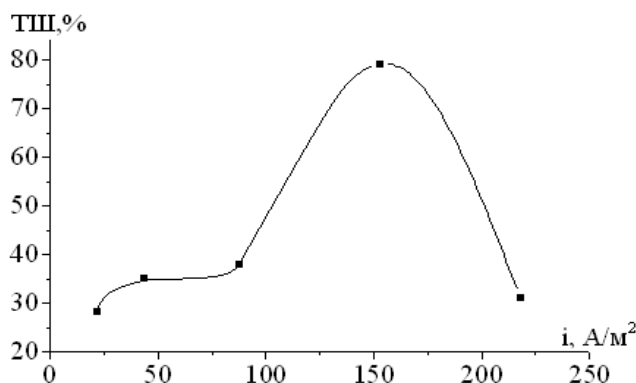
Электролиз жағдайындағы электрохимиялық зерттеу электрод кеңістіктері “БМ” биполярлы мембранамен бөлінген және термостатталған электролизер де гальваностатикалық жағдайда күкірт қышқылы ерітіндісінде жүргізілді.

Электролиз кезінде анодты кеңістікте түзілген ерітіндіге жасалынатын анализдер [6] жұмыста келтірілген.

Электролиз әдісімен алдын-ала жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде күкірт қышқылы ерітіндісінде элементарлы күкіртті анодты поляризациялау кезінде SO_3^{2-} және SO_4^{2-} -иондарын түзе қарқынды еруі байқалады (1, 2 және 3-реакциялар бойынша).

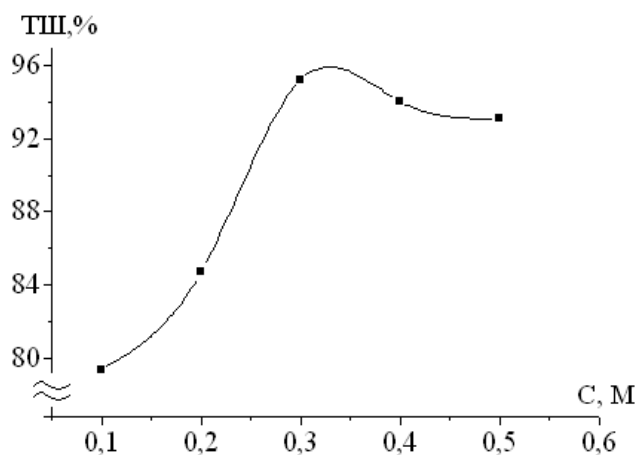


Электролиз, 0,3М H_2SO_4 ерітіндісінде күкірттің тотығу процесіне ток тығыздығына әсері 25-250 A/m^2 аралығында зерттелінді. 1-суреттен көрініп тұрғандай сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымының ең жоғары мәні 150 A/m^2 ток тығыздығында байқалады және 79%-ды құрады.



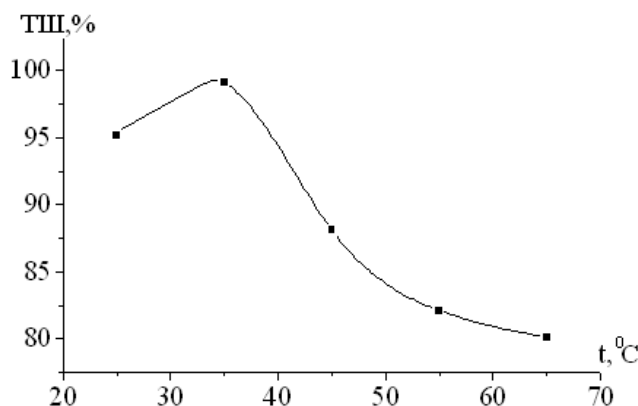
1-сурет – Күкірт қышқылы ерітіндісінде композициялы күкірт электродының сульфат-иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері: $\tau = 5 \text{ сағ.}$, $t = 25^\circ\text{C}$, $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 0,3 \text{ M}$

Ал келесі 2-суреттен күкірт қышқылы концентрациясының 0,1-0,5 М аралығындағы сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына әсерін көруге болады. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, электролиттегі күкірт қышқылы концентрациясын жоғарылату сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымдарының жоғарылауын көрсетеді.

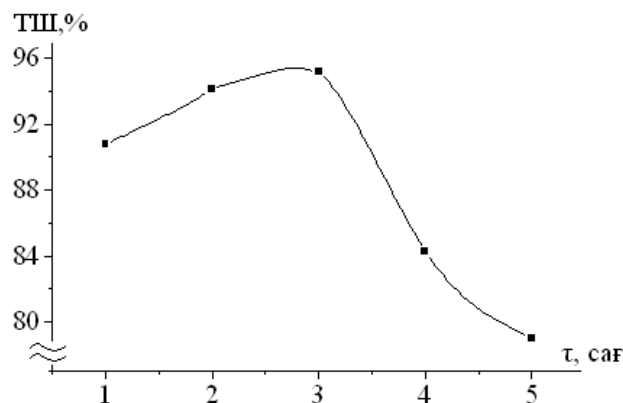


2-сурет – Композициялы күкірт электродының тотығуының ток бойынша шығымына күкірт қышқылы концентрациясының әсері: $i = 153 \text{ A/m}^2$, $t = 25^\circ\text{C}$, $\tau = 3 \text{ сағ}$.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде композициялы күкірт-графит электродының еруіне ерітінді температурасының әсері $25\text{-}65^\circ\text{C}$ аралығында зерттелді (3-сурет). Сульфат-иондарының түзілуінің ең жоғарғы ток бойынша шығымы 35°C температурада байқалады және $99,1\%$ -ға жетеді. Ары қарай температураны жоғарылату кезінде электрод бетінде бөлініп жатқан газ түйіршектерінің бөліну жылдамдығы қарқындалғаны байқалады, яғни оттегінің тотығу реакциясының қарқынды жүруінен негізгі процесс – сульфат иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы төмендейтіндігі анықталды.



3-сурет – Күкірт қышқылы ерітіндісінде композициялы күкірт электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері: $i = 153 \text{ A/m}^2$, $\tau = 5 \text{ сағ}$, $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 0,3 \text{ M}$



4-сурет – Күкірт қышқылы ерітіндісінде композициялы күкірт электродының еруінің ток бойынша шығымына электролиз ұзақтағының әсері: $i = 153 \text{ A/m}^2$, $t = 25^\circ\text{C}$, $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 0,3 \text{ M}$

Сондай-ақ, электролиз ұзақтығының 1-5 сағ. аралығында сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына әсері (4-сурет) зерттелінді. Сульфат-ионының түзілуінің ең жоғарғы ток бойынша шығымы электролиздің 3 сағ. байқалады және оның мәні 95,2% жетеді. Электролиз уақытының ары қарай көбеюі күкірттің тотығуының ток бойынша шығымын төмендетеді.

Сонымен қорыта айтқанда, күкірт қышқылы ерітіндісінде күкірт-графит электродының электрохимиялық қасиеті бір мезгілде катод анод камерасында алғаш рет зерттелді. Тотыққан өнімі ретінде сульфит- және сульфат-иондарының түзілетіндігі анықталды.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде композициялы күкірт-графит электродының анодты поляризация кезінде сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы 99,1% жететіндігі мен күкірт қышқылының концентрациясы шамамен 0,3 М дейін артатындығы анықталды.

ӘДЕБИЕТ

[1] Асабаева З.Қ. Электрохимиялық әдіспен күкірттің бейорганикалық қосылыстарын синтездеу әдістерін жасау: хим. ғыл. канд. автореф.: 02.00.05; 11.17.10. – Алматы: «Д. В. Сокольский атындағы ОКЭИ» АҚ, 2010. – 26 б.

[2] Баешов А., Жданов С.И., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. – Алматы: Ғылым, 1997. – 160 с.

[3] Баешов А.Б., Лисова И.В., Бейбітова А.Д., Баешова А.К. Электрохимическое поведение тиосульфат-ионов на твердых электродах // Тезисы докл IV Всес. совещ. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. – Караганда, 1990. – С. 13.

[4] Баешов А.Б., Асабаева З.Қ., Баешова С.А., Ногербеков Б.Ю., Күкірттің натрий карбонат ерітіндісінде катодты тотықсыздануы // Труды «VI Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии» КарГУ им. Е. А. Букетова. – Караганда, 2008. – С. 133-136.

[5] Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э., Иванов Н.С. Композициялы электродтың құрамындағы күкірттің күкірт қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА «Хабарлары». – Алматы, 2014. – № 4. – 21-26 б.

[6] Баешов А.Б., Иванов Н.С., Мырзабеков Б.Э. Композициялы күкірт-графит электродын жасау технологиясы және осы электрод арқылы электролиз жүргізу // Промышленность Казахстана. – 2014. – № 4. – С. 50-53.

REFERENCES

[1] Asabaeva Z.K. *chem. gyl. cand. avtoreferat: 02.00.05.: 11.17.10. - Almaty: "D. Sokolsky atyndagy OKEI "Ak, 2010. 26 b.*

[2] Baeshov A., Zhdanov S.I., Tulebayev A.K. et al., *Gylym, 1997. 160 lpp.*

[3] Baeshov A.B., Lisova I.V., Beybitova A.D., Baeshova A.K. *Karaganda, 1990. C. 13.*

[4] Baeshov A.B., Asabaeva Z.K., Baeshova S.A., Nogerbek B.Y. *Karaganda, 2008. lpp. 133-136.*

[5] Baeshov A.B., Myrzabekov B.E., Ivanovs N.S. *KR UGA "Habarlary", Almati, 2014. N 4. 21-26 b.*

[6] Baeshov A.B., Ivanovs N.S., Myrzabekov B.E. *Promyshlennost Kazahstāna 2014. N 4. C. 50-53.*

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО СЕРА-ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

А. Б. Баешов, Н. С. Иванов, Б. Э. Мырзабеков

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

Ключевые слова: сера, серо-графитовый электрод, анодный поляризация, поляризационная кривая.

Аннотация. В статье приведены методы исследования соединений серы, образующихся при ее электрохимическом растворении, а также способы изготовления композиционного сера-графитового электрода. Исследован реакция электроокисления серы в составе сера-графитового электрода в сернокислой среде. Изучено влияние плотности тока, концентрации кислоты, температуры электролита и показано, что сера окисляется с образованием сульфат-ионов. Установлено, что предлагаемым нами методом можно получать важные соединения серы при электрохимическом растворении специально разработанного сера-графитового электрода.

Поступила 11.11.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 7 – 12

INVESTIGATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF SUPPORTED CHROMIUM-MOLYBDENUM CATALYSTS OF CONVERSION OF LOWEST ALKANES**A. Zh. Kubasheva, B. Tuktyun, L. V. Komashko**

D. V. Sokolsky Institute of organic catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: alma130467@mail.ru; b.tuktyun@ioce.kz

Keywords: catalyst, conversion, dehydrogenation, alkanes, olefins.

Abstract. The catalytic and physicochemical properties of bimetallic Cr-Mo/support catalysts for conversion of liquefied petroleum gas to olefins are investigated. Influence of chromium concentration in the catalyst on the yield of olefins is studied. It is shown that the maximum yield of ΣC_2-C_4 -olefins (48,9 % at the 630°C) is received on the catalyst with the high content of chromium 10%Cr-Mo(7:3)/SiO₂. This catalyst exhibits the smaller cracking activity. Influence of the nature of support on the catalytic properties of synthesized catalysts is investigated. On the optimum composition of the catalysts supported on Al₂O₃ the considerably higher conversion is reached and cracking direction of process prevailed.

УДК 541.128: 546.776

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНЕСЕННЫХ ХРОМ-МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИЗШИХ АЛКАНОВ**А. Ж. Кубашева, Б. Туктын, Л. В. Комашко**

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

Ключевые слова: катализатор, конверсия, дегидрирование, алканы, олефины.

Аннотация. Исследованы каталитические и физико-химические свойства биметаллических Cr-Mo/носитель катализаторов для процесса переработки сжиженного нефтяного газа в олефины. Изучено влияние концентрации хрома в катализаторе на выход олефинов. Обнаружено, что максимальный выход ΣC_2-C_4 -олефинов (48,9% при 630°C) получен на катализаторе с высоким содержанием хрома 10%Cr-Mo(7:3)/SiO₂. Этот катализатор проявляет меньшую крекирующую активность. Исследовано влияние природы носителя на каталитические свойства синтезированных катализаторов. На оптимальном составе катализатора, нанесенном на Al₂O₃, достигается значительно более высокая конверсия и превалирует крекирующее направление процесса.

В настоящее время основная часть углеводородных газов используется в качестве технологического и бытового топлива и в больших количествах сжигается на факелах. Так, согласно оценкам многочисленных отечественных и зарубежных аналитиков, на факелах ежегодно сжигается около 4% добываемого природного газа (100 млрд м³). Помимо этого велики масштабы потерь попутного нефтяного газов, содержащего до 40% парафинов C₂ – C₅, и олефинсодержащих газов нефтепереработки.

Актуальной проблемой является разработка технологий комплексной переработки низкомолекулярных парафинов. Особый интерес представляет каталитический процесс получения олефинов из газообразных алканов. Этилен и пропилен относятся к основным базовым крупнотоннажным полупродуктам нефтехимии и служат для производства целого ряда важных товарных продуктов. Одно из перспективных направлений увеличения производства олефинов – это широкое внедрение технологии дегидрирования C_3 - C_4 алканов. Промышленными технологиями дегидрирования являются процессы: «Oleflex» (фирма UOP) с катализатором Pt-Sn/ Al_2O_3 , «STAR» на шпинелях Pt-Sn/ $ZnAl_2O_4$ и $CaAl_2O_4$, «Catofin» со стационарным слоем Cr_2O_3/Al_2O_3 и «FBD-3» (Ярсинтез) с псевдоожиженным слоем CrO_x/Al_2O_3 катализатора [1-3].

Катализаторы, содержащие в качестве активного компонента кислородные соединения хрома, имеют большое промышленное значение и находят широкое применение в процессах органического синтеза. Молибденсодержащие катализаторы активно используются в окислительных процессах производства олефинов и реакции метатезиса [4, 5]. В связи с этим в данной работе рассматриваются возможности сочетания в катализаторе хрома и молибдена для процесса превращения C_3 - C_4 -алканов с целью получения низших олефинов.

Экспериментальная часть

Катализаторы приготовлены методом пропитки носителя (SiO_2 , Al_2O_3) водными растворами солей $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Активность синтезированных катализаторов определяли на проточной установке при варьировании технологических параметров: объемная скорость подачи сырья изменялась от 100 до 400 $ч^{-1}$, температура опыта – от 500 до 650 $^{\circ}C$. Сырьем является сжиженный нефтяной газ (СНГ), разбавленный парами воды. Анализ сырья и продуктов проводили на хроматографах «Chrom-5» и «Газохром 3101».

Результаты и обсуждение

Текстурные характеристики катализаторов рассчитывали из изотерм адсорбции и десорбции азота по методу БЭТ на установке «AccuSorb». Удельные поверхности нанесенных на силикагель катализаторов близки по значению (таблица 1). Большой объем пор обнаружен в катализаторе с высоким содержанием молибдена. Удельная поверхность и пористость нанесенного на Al_2O_3 катализатора значительно ниже.

Таблица 1 – Удельная поверхность и пористость катализаторов

№	Катализатор	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$
1	10%Cr-Mo (3:7)/ SiO_2	178,6	0,452
2	10%Cr-Mo(5:5)/ SiO_2	161,5	0,376
3	10%Cr-Mo(7:3)/ SiO_2	164,3	0,439
4	10%Cr-Mo(7:3)/ Al_2O_3	144,7	0,268

ЭПР-спектрометрическое исследование показало, что все спектры имеют большую ширину ($\Delta H \approx 362$ гаусс) и g-фактор $\approx 1,94$. На фоне широкого сигнала наблюдается более узкий ($\Delta H \approx 50$ гаусс) сигнал меньшей интенсивности с g-фактором, равным также 1,94. Наибольшую интенсивность и, следовательно, концентрацию парамагнитных центров имеет катализатор 10%Cr-Mo (7:3)/ SiO_2 (165 усл.ед), низкую – 10%Cr-Mo (3:7)/ SiO_2 (115 усл.ед).

Электронно-микроскопические характеристики катализаторов получены на микроскопе «ЭМ-125К» методом одноступенчатых реплик с экстракцией и применением микродифракции. В 10%Cr-Mo(5:5)/ SiO_2 обнаружены обширные скопления мелких частиц размером 7нм, относящиеся к Cr_2O_3 , Cr_2SiO_4 . Крупные частицы размером 50-70 и 100 нм могут быть отнесены к соединениям молибдена и Мо с хромом.

В 10%Cr-Mo(7:3)/ SiO_2 обнаружены небольшие агрегаты из мелких плотных частиц размером 3-4 нм, располагающиеся на поверхности носителя. Микродифракционная картина соответствует

смеси фаз $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}(\text{OH})_2$, CrO_2 , CrO , Mo_5Si и Cr_2SiO_4 . Присутствуют агрегаты из крупных плотных частиц с признаками огранки ~ 100 нм, относящиеся к Cr_2O_3 , CrO_2 , $\text{Cr}_{0,17}\text{Mo}_{0,83}\text{O}_2$ и Cr_2SiO_4 .

В 10%Cr-Mo(3:7)/ SiO_2 присутствуют скопления крупных плотных частиц размером 100-200 нм. Микродифракционная картина соответствует смеси фаз Mo_8O_{23} , $\text{MoO}(\text{OH})_2$, Cr_3O_4 , CrO , Cr_2MoO_6 , $\text{CrO}(\text{OH})$ и Cr_3Si .

В 10%Cr-Mo(7:3), нанесенном на Al_2O_3 , наблюдаются мелкие плотные частицы размером от 10-40 нм, соответствующие Cr_2MoO_6 , частицы размером 50-80 нм, относящиеся к Cr_3O_4 , и крупные частицы размером более 400 нм, которые можно отнести к смеси фаз $\text{MoO}(\text{OH})_2$, $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CrOOH .

Таким образом, 10%Cr-Mo(5:5)/ SiO_2 и 10%Cr-Mo(7:3)/ SiO_2 катализаторы более дисперсные. Имеет место взаимодействие металлов с носителем с образованием структур Cr_2SiO_4 , Cr_3Si , CrSi_2 , MoSi_2 , Mo_3Si .

При переработке СНГ на Cr-Mo(5:5)/ SiO_2 с ростом температуры реакции от 500 до 650°C конверсия C_4 возрастает от 48,0 до 97,1% (таблица 2). Сумма олефинов C_2 - C_4 изменяется экстремально, максимальный выход (46,0%) имеет место при 600°C. С ростом температуры выход этилена повышается. Выход пропилена увеличивается от 10,0 до 18,3% при повышении температуры от 500 до 600°C, далее его содержание снижается до 15,3% (650°C). Максимальный выход изобутилена равен 16,5%. При повышении температуры усиливается крекирующее направление, выход метана и этана увеличивается от 5,8 до 27,2 и от 1,2 до 8,0% соответственно.

Таблица 2 – Переработка СНГ на 10% Cr – Mo (5:5)/ SiO_2 при $W_{\text{снг}} = 250 \text{ ч}^{-1}$

$T_{\text{оп}}$, °C	500	550	600	630	650
Конверсия C_4 ,	48,0	60,5	74,7	81,4	97,1
Водород	5,0	10,0	17,0	21,0	18,0
Метан	5,8	6,0	6,9	6,7	27,2
Этан	1,2	1,2	2,3	2,1	8,0
Этилен	2,5	3,0	11,1	14,3	17,8
Пропан	13,0	15,9	5,0	3,2	1,1
Пропилен	10,0	13,9	18,3	16,6	15,3
Изобутан	34,6	29,8	18,3	22,0	2,6
Н-бутан	11,4	5,7	4,5	4,7	–
Изобутилен	16,5	14,0	16,0	14,4	9,3
Бутилен	сл	0,5	0,6	сл	0,7
$\sum \text{C}_2$ - C_4 олефины	29,0	31,4	46,0	45,3	43,1
$S_{\text{C}_2\text{-C}_4}$, %	60,4	51,9	61,6	55,7	44,4

На 10%Cr-Mo(3:7)/ SiO_2 в интервале 500-650°C конверсия C_4 возрастает с 21,7 до 96,0%, выход этилена – с 1,6 до 26,0%. Максимальные выходы пропилена и изобутилена равны 16,7 и 15,0% соответственно. С ростом температуры суммарный выход C_2 - C_4 олефинов увеличивается с 20,1 до 48%.

На 10%Cr-Mo(7:3)/ SiO_2 при повышении температуры от 500 до 650°C конверсия C_4 возрастает с 17,6 до 89,6%. Максимальный выход C_2 - C_4 олефинов (48,9%) отмечен при 630°C. Следует отметить, что на этом катализаторе крекинг алканов идет в меньшей степени, максимальное содержание метана (18,9%) и этана (7,3%) достигается при 650°C, что ниже значений, полученных на других катализаторах в равных условиях.

Оптимальный состав активной фазы был нанесен на оксид алюминия. Из таблицы 3 видно, что с ростом температуры от 500 до 650°C конверсия C_4 возрастает от 62,9 до 100%. Суммарный выход олефинов практически не изменяется в интервале 500-630°C. При 650°C их выход снижается до 9,9% и повышается крекинг до C_1 - C_2 алканов.

Таблица 3 – Переработка СНГ на 10%Cr – Mo(7:3)/Al₂O₃ при 250 ч⁻¹

T _{опт} , °C	500	550	600	630	650
Конверсия C ₄	62,9	80,2	96,4	98,9	100
Водород	–	2,0	3,5	4,0	5,0
Метан	7,0	18,8	34,3	29,0	55,0
Этан	9,6	15,7	28,6	40,3	30,1
Этилен	0,4	1,6	9,5	15,1	9,9
Пропан	26,9	18,8	7,1	2,0	0
Пропилен	6,8	11,4	7,3	5,6	0
Изобутан	28,8	15,3	3,0	1,0	0
Н-бутан	4,9	2,7	0,3	0	0
Изобутилен	14,1	12,3	6,4	3,0	0
Бутилен	1,5	1,4	сл	0	0
∑C ₂ -C ₄ олеф	22,8	26,7	23,2	23,7	9,9
S _{олеф} , %	36,2	33,3	24,0	24,0	9,9

При увеличении объемной скорости от 100 до 400 ч⁻¹ конверсия C₄ уменьшается и, наоборот, суммарный выход олефинов возрастает при всех температурах (рисунок 1). При высокой скорости подачи СНГ (400 ч⁻¹) максимальный суммарный выход олефинов равен 45,3% при 600°C (с доминирующим выходом до 18,2% пропилена и 16,4% изобутилена) и 47,1% при 650°C (с высоким выходом до 38,7% этилена).

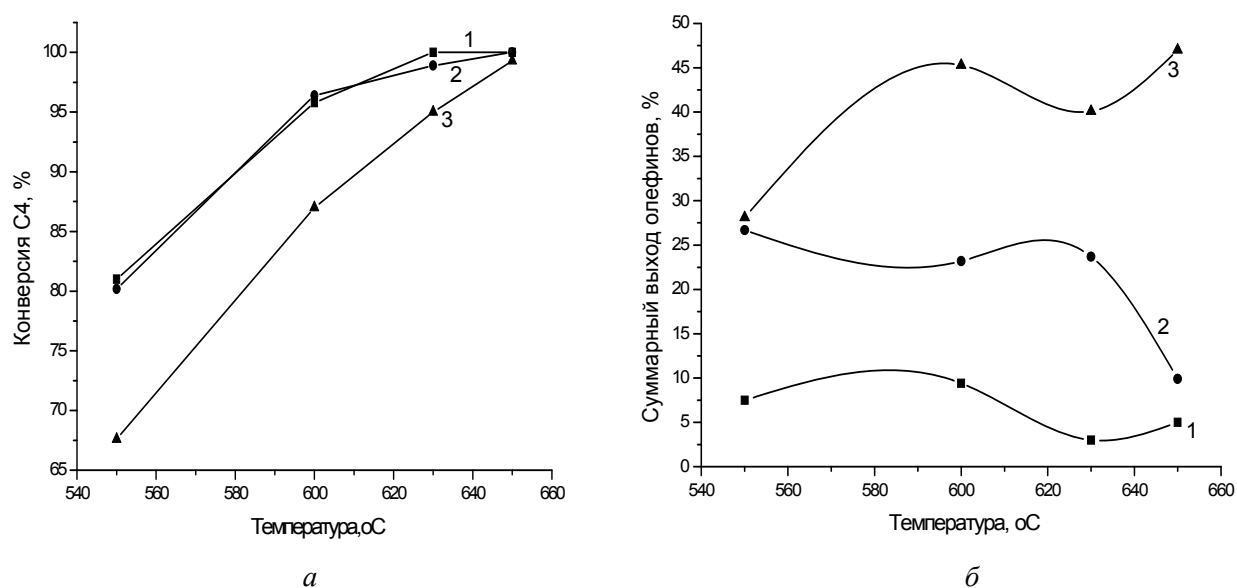


Рисунок 1 – Влияние объемной скорости подачи СНГ на конверсию C₄ (а) и на суммарный выход олефинов (б) на 7%Cr–3%Mo/Al₂O₃: 1 – 100 ч⁻¹, 2 – 250 ч⁻¹, 3 – 400 ч⁻¹

При сравнении результатов видно, что самая высокая конверсия СНГ имеет место на 10%Cr–Mo(7:3)/Al₂O₃ (рисунок 2а, кривая 4). При 500-550°C разница в конверсии достигает 45-40%, при 650°C – 10%. Максимальная сумма C₂-C₄ олефинов получена на катализаторах с более высоким содержанием хрома – 70 и 50% (кривая 3 и 2 на рисунке 2б). Стадия дегидрирования протекает на металлических центрах хрома. Металлы увеличивают льюисовскую кислотность и функционально подавляют реакции крекинга.

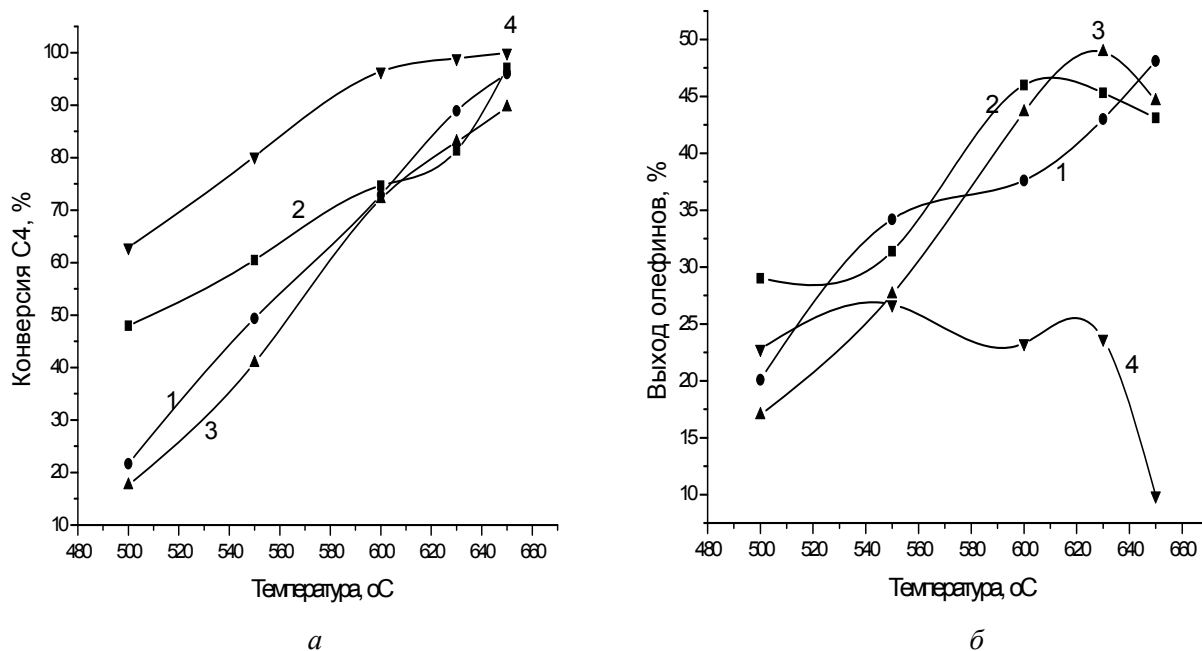


Рисунок 2 – Влияние температуры на конверсию C₄ (а) и на суммарный выход олефинов (б) при W = 250 ч⁻¹:
1 – Cr-Mo(3:7)/SiO₂, 2 – Cr-Mo(5:5)/SiO₂, 3 – Cr-Mo(7:3)/SiO₂, 4 – Cr-Mo(7:3)/Al₂O₃

Низкий суммарный выход олефинов обнаружен на катализаторе, нанесенном на окись алюминия. Значительная разница в конверсии и выходе олефинов определяется влиянием носителя. Катализатор, нанесенный на оксид алюминия, проявляет высокую активность, но преобладает крекирующее направление процесса [6]. Известно, что реакции крекинга и коксообразования более чувствительны к структуре носителя, чем основная реакция [3, 4]. Примеси или неактивные центры на поверхности носителя могут разбавлять активные центры и тем самым увеличить селективность процесса по олефинам, как, например, добавки щелочных металлов. Разрыв связи C—C происходит на сильных кислотных центрах носителя, особенно на окиси алюминия, что наблюдается в случае 10%Cr-Mo (7:3), нанесенного на Al₂O₃.

Таким образом, показано, что селективность по олефинам зависит от состава активной фазы и природы носителя катализатора. Максимальный выход $\sum C_2-C_4$ -олефинов (48,9% при 630°C) получен на катализаторе с высоким содержанием хрома 10%Cr-Mo(7:3)/SiO₂. Этот катализатор проявляет меньшую крекирующую активность. На оптимальном составе катализатора, нанесенном на Al₂O₃, достигается значительно более высокая конверсия, но превалирует крекирующее направление процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Макарян И.А., Диденко Л.П., Савченко В.И. Мембранно-каталитические системы и реакторы для дегидрирования легких углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 9. – С. 15-19.
- [2] Макарян И.А., Савченко В.И. Каталитическое дегидрирование как путь переработки легкого углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 7. – С. 20-25.
- [3] Duan Y., Y. Zhou Y., Zhang Y. Effect of sodium addition to PtSn/AISBA-15 on catalytic properties in propane dehydrogenation // Catalysis Letters. – 2011. – Vol. 141. – P. 120-127.
- [4] Алхасов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. – М.: Химия, 1980. – 238 с.
- [5] Исагулянц Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г. Окислительное дегидрирование алканов в олефины // Российский химический журнал. – 2000. – № 2. – С. 69-80.
- [6] Кубашева А.Ж. Каталитическое превращение смеси низших углеводородов C₂-C₆ на окисных и цеолитсодержащих катализаторах: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15. – Алматы: ИОКЭ, 2006. – 123 с.

REFERENCES

- [1] Makarjan I.A., Didenko L.P., Savchenko V.I. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2009**, 9, 15-19 (in Russ).
- [2] Makarjan I.A., Savchenko V.I. *Neftepererabotka i neftehimija*. **2009**, 7, 20-25 (in Russ).

[3] Duan Y., Y. Zhou Y., Zhang Y. *Catalysis Letters*, **2011**, 141, 120-127.

[4] Alhasov T.G., Lisovskij A.E. Okislitel'noe degidrirovaniye uglevodorodov. M. Himija. **1980**, 238s (in Russ).

[5] Isaguljanc G.V., Belomestnyh I.P., Forbek G. *Rossiyskij himicheskij zhurnal*. **2000**, 2, 69-80 (in Russ).

[6] Kubasheva A.Zh. Kataliticheskoe prevrashhenie smesi nizshih uglevodorodov C2-C6 na oksidnyh i ceolitsoderzhashhih katalizatorah. Dissertacija kand. him. nauk, **2006**, 123s (in Russ).

ТӨМЕН АЛКАНДАРҒА АЙНАЛУ ПРОЦЕСІНДЕ ХРОМ-МОЛИБДЕН ҚОНДЫРЫЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

А. Ж. Кубашева, Б. Туктин, Л. В. Комашко

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

Тірек сөздер: катализатор, конверсия, дегидрлеу, алкандар, олефиндер.

Аннотация. Сұйытылған мұнай газдарынан олефин алу процесі үшін Cr-Mo/тасымалдағыш биметалды катализаторлардың каталитикалық және физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Олефин шығымдылығына катализаторлардағы хром концентрациясының әсері зерттелді. ΣC_2-C_4 олефиндердің максималды шығымдылығы (48,9% 630⁰C-та) хромның катализаторда жоғары мөлшері бар 10%Cr-Mo(7:3)/SiO₂ алынды. Бұл катализатор төмен крекингілеу активтілігін көрсетеді. Синтезделген катализаторлардың каталитикалық қасиеттеріне тасымалдағыштардың табиғатының әсері зерттелді. Al₂O₃ қолданылған катализаторлардың оптималды құрамында айтарлықтай жоғары конверсияға жетеді және процестің крекингілеу бағыты басым болады.

Поступила 11.11.2014г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 13 – 18

 **BIOGAS CONVERSION INTO SYNGAS OVER
 Fe-CONTAINING SUPPORTED CATALYST****A. Z. Ospanova, S. S. Itkulova, E. E. Nurmakhanov, N. N. Nurgaliev, A. M. Abdullin**

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

E-mail: altynai_17_91@mail.ru; s.itkulova@ioce.kz; yerzhan.nurmakhanov@gmail.com;
nurgaliyev.nurlybekuly@gmail.com; abdullinuanar@gmail.com**Keywords:** biogas, syngas, catalysts, conversion.**Abstract.** The use of biogas is a prospective way for replacement of the traditional fossil fuels. In this work, the production of synthesis gas by biogas conversion has been studied over the 5% Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃ catalyst. The effects of temperature and presence of steam in the feed on the conversion of biogas have been determined. It has been observed that syngas with the a ratio of H₂/CO (>1) is formed in both carbon dioxide and combined carbon dioxide-steam reforming of biogas over the catalyst.

УДК 661.728.0; 541.128; 547.21; 547.257.2

 **КОНВЕРСИЯ БИОГАЗА В СИНТЕЗ ГАЗ
 НА Fe-СОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ****А. Ж. Оспанова, Ш. С. Иткулова, Е. Е. Нурмаканов, Н. Н. Нурғалиев, А. М. Абдуллин**

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

Ключевые слова: биогаз, синтез-газ, конверсия, катализатор.**Аннотация.** Перспективным путем замены традиционных видов ископаемого топлива является использование биогаза. В данной работе была изучена конверсия биогаза для производства синтез-газа на 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃ катализаторе. Определены влияние температуры, введения паров воды в исходную смесь на конверсию биогаза. Показано, что при углекислотной и паровой конверсии биогаза на данном катализаторе образуется синтез-газ с высоким отношением H₂/CO (>1).

За период чуть больше столетия человечество разработало, освоило и продолжает интенсивно развивать различные направления тепловой, гидро- и ядерной энергетики, которые стали традиционными отраслями. Потребление энергии в мире непрерывно возрастает, и, соответственно, приводит к постоянному снижению доступных запасов топлива в земной коре. Темпы мирового прироста производства электроэнергии в 3-4 раза превышают темпы прироста населения мира [1]. В связи с этим ведутся поиски альтернативного сырья для получения топлива. В промышленном масштабе производят жидкое топливо из угля путем каталитической переработки синтез-газа, получаемого газификацией угля. Возможным путем дополнения и частичной замены традиционных видов топлива является получение и использование биогаза, поскольку значительные его количества образуется при бактериальном брожении биомассы растительного и животного происхождения, а также в процессах переработки органического сырья [2]. Важным аргументом в пользу этого источника энергии является необходимость решения на современном уровне экологических проблем, связанных с утилизацией отходов и, в первую очередь, парниковых газов

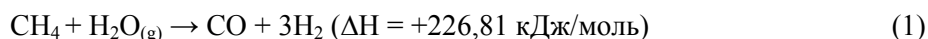
[3]. Этой теме уделено огромное внимание в Европейском Стратегическом плане энергетических технологий (SET), который устанавливает новую повестку дня для научных исследований в области энергетики с целью существенного сокращения выбросов парниковых газов (ПГ) к 2020 году [4]. Обширные ресурсы, высокая рентабельность производств делают биогаз наиболее перспективным источником углеводородов, способным обеспечить текущие и будущие потребности человечества в энергии и углеводородном сырье.

Состав биогаза зависит от параметров процесса, состава и сорта сырья. Основными компонентами биогаза, полученного в анаэробных биореакторах, являются метан (CH_4) и диоксид углерода (CO_2), в качестве примесей могут быть содержаться сероводород (H_2S), аммиак (NH_3), водород (H_2), азот (N_2), оксид углерода (CO) и кислород (O_2) [3]. Биогаз, полученный таким образом, может быть преобразован в синтез-газ, путем сухого риформинга или парового риформинга с использованием соответствующих катализаторов [5].

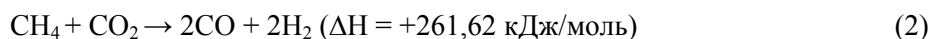
Актуальность данной работы обусловлена вовлечением метана и диоксида углерода – двух парниковых газов в процесс получения синтез-газа. Синтез-газ является, в свою очередь, сырьем для получения ряда товарных продуктов посредством промышленно-применяемой GTL-технологии [6-10]. Таким образом, биогаз представляет собой один из наиболее перспективных возобновляемых видов топлива.

Поскольку биогаз в основном состоит из метана, к нему могут быть применены существующие процессы риформинга метана в синтез-газ, такие как:

- паровая конверсия (паровой риформинг)



- углекислотная конверсия («сухой риформинг»)



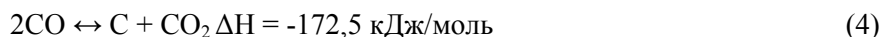
По реакции (1) получается синтез-газ состава $\text{H}_2:\text{CO} = 3:1$, а по реакции (2) – $1:1$ [11].

Все метода конверсии метана в синтез-газ имеют общие черты: это высокотемпературные процессы (800°C и выше) протекают в присутствии металлов VIII группы, в условиях, близких к равновесным [12]. Несомненный интерес представляет углекислотная конверсия метана (УКМ), сырьем для которой является биогаз. Наибольшей проблемой, препятствующей широкому внедрению процесса УКМ в производство, является науглероживание поверхности существующих катализаторов, приводящей к дезактивации катализатора. Это связано со спеканием активных частиц и образованием кокса, включая рост нанотрубок углерода, которые блокируют активные центры и разрушают катализатор. Возможны два пути образования кокса при разложении метана:

- диссоциация метана



- реакция Будуара



Первая из них – эндотермическая, вторая – экзотермическая. На практике они протекают при разных температурах: реакция (3) – преимущественно при высоких температурах, реакция (4) – при низких температурах, и в реальных условиях кокс почти всегда образуется. Различные эксперименты подтверждают, что основное количество углерода образуется по реакции (3), а не (4). Часто углерод, диффундируя в металл, образуется на выходе из катализатора в виде нитей [12].

Предотвратить процесс коксообразования можно увеличив долю окислителя в смеси, но при этом изменится состав синтез-газа, что не всегда желательно [12]. Поэтому активно ведется поиск более стабильных и эффективных катализаторов. Наиболее активными катализаторами в разложении метана на C и H являются металлы VIII группы. Именно разрыв связи C-H является ключевым моментом в процессе получения синтез-газа [12]. Никель и железо являются основными компонентами большинства катализаторов. Несмотря на свое сходство и соседство в периодической системе они проявляют различные каталитические свойства и могут быть рассмотрены в качестве модели конкурирующих активных компонентов катализаторов.

Преимуществом железных катализаторов является устойчивость к коксоотложению при более высоких температурах и по сравнению с другими катализаторами они более дешевые, работают в широком интервале температур, а также Fe-содержащие катализаторы могут использоваться и быть так же активными в синтезе Фишера-Тропша [13].

Проблема коксообразования может быть решена с помощью создания новых Fe-содержащих катализаторов, устойчивых к науглероживанию, либо введением паров воды, связывающей углерод с образованием оксида углерода и водорода.

В данной работе был синтезирован 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃ катализатор и протестирован в углекислотной и паровой (с небольшими добавками паров воды) конверсии биогаза. Было изучено влияние температуры и добавок паров воды на процесс конверсии биогаза на синтезированном катализаторе.

Экспериментальная часть

Процессы проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в отсутствие и присутствии паров воды при соотношении CH₄/CO₂, равном 1:1, объемной скорости подачи сырья 1000ч⁻¹ и варьировании температуры опыта от 300 до 900°C. Анализ исходных и конечных продуктов реакции проводился с помощью газовой хроматографии в режиме “on-line”.

Был синтезирован 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃ катализатор, в котором количество активной фазы Fe-Pd составило 5% от массы катализатора. С целью тестирования стабильности катализатора были проведены во всех случаях повторные эксперименты. Также было проведено термопрограммированное восстановление отработанного катализатора в среде водорода при линейном повышении температуры от 300 до 700°C с целью обнаружения образования кокса.

Результаты и их обсуждение

Углекислотный риформинг биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃ катализаторе проводили при варьировании температуры от 300 до 900°C, в атмосферном давлении и отношении CO₂:CH₄ = 1:1. Влияние температуры на степени конверсии метана и диоксида углерода представлено на рисунке 1а.

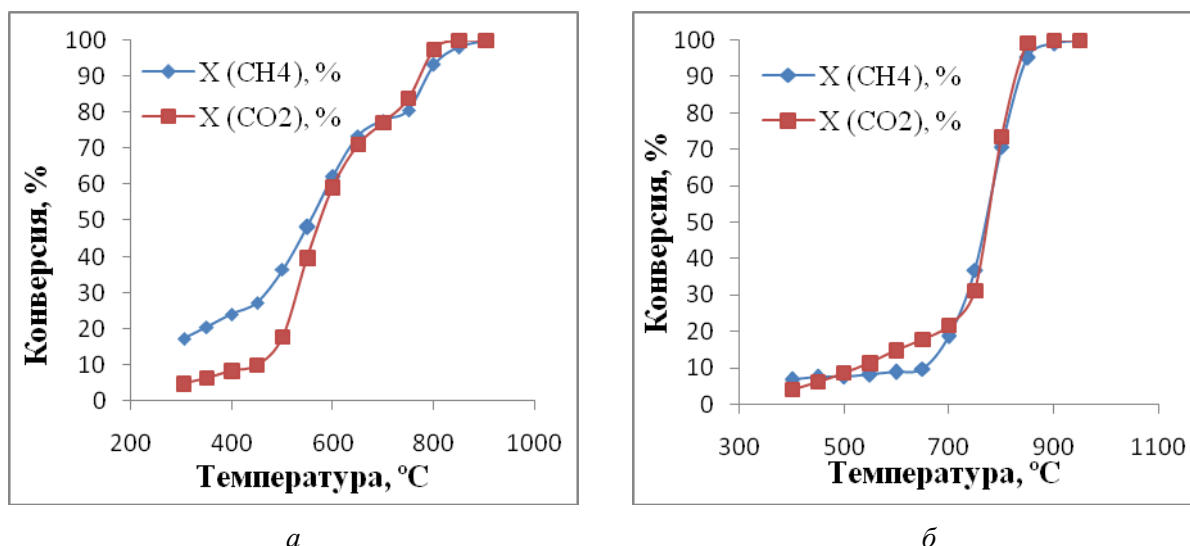


Рисунок 1 – Влияние температуры на углекислотную (а) и паровую (б) конверсию биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃ катализаторе при CH₄:CO₂ = 1:1, P = 0,1 МПа, V₀ = 1000 ч⁻¹

С повышением температуры степени конверсии метана и диоксида углерода возрастают. Так, степень конверсии метана растет от 17,3 до ~ 100% с увеличением температуры от 300 до 900°C, а степень конверсии диоксида углерода повышается от 4,8 до 100% в тех же условиях. В интервале температур 850-900°C степени конверсии метана и диоксида углерода изменяются незначительно и достигают 100%.

Во всем изученном интервале температур продуктом углекислотного риформинга биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃ катализаторе является синтез-газ. Соотношение H₂/CO в синтез-газе, полученном при температуре 900°C, составляет 1,14, при этом конверсии метана и диоксида углерода ~100% (таблица 1).

Таблица 1 – Углекислотная конверсия биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃ катализаторе (P = 0,1 МПа, V₀ = 1000 ч⁻¹, CH₄:CO₂ = 1:1)

t, °C	Степень конверсии, %		Отношение H ₂ /CO
	CH ₄	CO ₂	
750	80,6	83,9	1,03
800	93,2	97,6	1,13
850	98,1	100	1,16
900	~100	~100	1,14

Полученные результаты показывают, что 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃ катализатор проявляет достаточную активность в превращении биогаза в синтез-газ. Полная конверсия биогаза происходит при 900°C, при этом соотношение H₂/CO выше 1 (1,16).

С целью повышения содержания водорода в синтез-газе была предпринята попытка проведения парового риформинга метана на изученном катализаторе.

А на рисунке 1б приведена зависимость конверсии биогаза с равным содержанием CH₄ и CO₂ при добавлении паров воды в количестве 40 об.% при постоянстве прочих параметров: атмосферное давление, объемная скорость – 1000 ч⁻¹. С подъемом температуры от 400 до 925°C конверсии CH₄ и CO₂ растут и достигают 100%.

В интервале температур 400-650°C катализатор малоактивен и конверсии CH₄ и CO₂ не превышают 10%. Катализатор проявляет высокую активность при температуре процесса > 700°C. Зависимость конверсии от температуры носит ярко выраженный характер, так конверсия с подъемом температуры от 650 до 925°C растет от 9,8 до 100%. Зависимость конверсии CO₂ от температуры носит такой же характер как и для метана. При 925°C происходит полная конверсия биогаза, степени конверсии метана и диоксида углерода достигают 100%.

Основным продуктом процесса паровой конверсии является синтез-газ. С повышением температуры от 800 до 850°C при паровой конверсии биогаза происходит незначительный рост отношения H₂/CO от 1,33 до 1,37 (таблица 2). При дальнейшем повышении температуры до 925°C соотношение синтез-газа оставалось неизменным и составляло H₂/CO = 1,37 (таблица 2). Надо отметить, что при паровом риформинге происходит большее образование водорода, чем при углекислотном во всем температурном интервале (см. таблицы 1 и 2).

Таблица 2 – Паровая конверсия биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃-катализаторе (P = 0,1 МПа, V₀ = 1000 ч⁻¹, CO₂:CH₄:H₂O = 1:1:0,2)

t, °C	Степень конверсии, %		Отношение H ₂ /CO
	CH ₄	CO ₂	
800	70,8	73,5	1,33
850	95,2	99,2	1,37
900	99,1	~100	1,37
925	~100	~100	1,37

Сравнительные характеристика углекислотной (УК) и паровой конверсии биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃ катализаторе приведена в таблице 3. Полное превращение метана при углекислотной конверсии метана осуществляется при более низкой температуре – 900°C. При паровой конверсии биогаза синтез-газ имеет состав H₂/CO = 1,37, что выше на 0,23 чем при УК биогаза.

Таблица 3 – Влияние воды на риформинг биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃-катализаторе
(P = 0,1 МПа, V₀ = 1000 ч¹, CH₄:CO₂ = 1:1)

Процесс	V _{H₂O} , об.,%	t, °C	Степень конверсии, %		H ₂ /CO	Разница показателей процессов ПУК и УК	
			CH ₄	CO ₂		ΔH ₂ /CO	Δt, °C
УК	0	900	~100	~100	1,14	+0,23	-25
Паровой риформинг	20	925	~100	~100	1,37		

Вода оказывает отрицательное влияние на процесс конверсии биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃-катализаторе. Ее введение вызывает рост температуры полной конверсии биогаза на 25°C. Но при этом в составе синтез-газе увеличивается содержание водорода, соотношение H₂/CO выше на 0,23. Полученные результаты свидетельствуют об одновременном протекании углекислотной и паровой конверсии биогаза на катализаторе 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃.

Все эксперименты были повторены на данном катализаторе, при этом были получены аналогичные результаты. Отклонение не превышало 4%. Также было проведено термопрограммированное восстановление отработанного катализатора, которое не обнаружило образование метана. Эти данные указывают на стабильность катализатора и отсутствие коксообразования.

ВЫВОДЫ:

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Синтезированный катализатор проявляет активность в углекислотном и паровом превращении биогаза. Основным продуктом конверсии является синтез-газ.

2. Синтезированный катализатор позволяет осуществить конверсию биогаза с образованием синтез-газа с соотношением H₂/CO > 1, что приемлемо для его дальнейшего использования в синтезе Фишера-Тропша для получения синтетических углеводородов.

3. Выявлено отрицательное влияние воды на конверсию биогаза на синтезированном 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃ катализаторе.

Таким образом, на Fe-содержащем катализаторе предпочтительнее проводить конверсию сухого биогаза.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шаповалова О.В. Окислительная конверсия природного газа и биогаза в синтез-газ в объемных проницаемых матрицах: Дис. ... канд. хим. наук. – М., 2013.
- [2] Брагинский О.Б. Альтернативные моторные топлива: мировые тенденции и выбор России // Рос.хим. ж. – 2008. – № 6. – С. 137-146.
- [3] Маратьянов М.А., Романов А.Д. Производство бензина из биогаза на городских очистных сооружениях хозяйственно-бытовых сточных вод // ISJAEЕ 1 5(49). –2007. – С. 64-67.
- [4] Иткулова Ш.С. Влияние воды на углекислотную конверсию метана на Ni-, Co-, Fe-содержащих биметаллических катализаторах // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2010. – № 4. – С. 55-57.
- [5] Arespacochaga N. de., Valderrama C, Mesa C., Bouchy L., Cortina J.L. Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications // Chemical Engineering Journal. – 2014. – С. 593-603.
- [6] Сатаев А.А., Смирнов В.М. Потенциальные возможности синтеза биогаза и его использование // V Междунар. студенческая электронная научная конф. «Студенческий научный форум-2013».
- [7] Santarelli., Quesito F., Novaresio V., Guerra C., Lanzini A., Beretta D. Direct reforming of biogas on Ni-based SOFC anodes: Modelling of heterogeneous reactions and validation with experiments // Journal of Power Sources. – 2013. – Vol. 242. – P. 405-414.
- [8] Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H., Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas // Ctalysis Today. – 1995. – Vol. 23. – P. 3.
- [9] Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook // Fuel Processing Technology. – 2001. – Vol. 71. – P. 139-148.
- [10] Ферера А. Конверсия природного газа в химические продукты через синтез-газ: альтернативные варианты и возможности // Газохимия. – 2009. – № 1. – С. 68.
- [11] Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 44, № 1. – С. 19-33.
- [12] Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Старостина Т.С., Круковский И.М. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. LII, № 4. – С. 22-33.

[13] Reshетенко T.V., Avdeeva L.B., Khassin A.A., Kustova G.N., Ushakov V.A., Moroz E.M., Shmakov A.N., Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Pavlyukhin Yu.T., Chuvilin A.L., Ismagilov Z.R. Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures // Applied Catalysis A: General. – 2004. – № 268. – С. 127-138.

REFERENCES

- [1] Shapovalova O.V. Dissertacija na soiskanie uchenoj stepeni kandidata himicheskix nauk // Moskva **2013** (in Russ.).
- [2] Braginskij O.B. Ros.him. zh. **2008**, 6, 137-146 (in Russ.).
- [3] Marat'janov M.A., Romanov A.D. ISJAEЕ . **2007**, 5(49), 64-67 (in Russ.).
- [4] Itkulova Sh.S. Izvestija NAN RK. Serijahimicheskaja. **2010**, 4, 55-57 (in Russ.).
- [5] Arespachoga N. de., Valderrama C, Mesa C., Bouchy L., Cortina J.L. Chemical Engineering Journal. **2014**, 593-603.
- [6] Sataev A.A., Smirnov V.M. V Mezhdunarodnaja studencheskaja jelektronnaja nauchnaja konferencija «Studencheskij nauchnyj forum-2013» (in Russ.).
- [7] Santarelli., Quesito F., Novaresio V., Guerra C., Lanzini A., Beretta D. Journal of Power Sources. **2013**, 242, 405-414 (in Russ.).
- [8] Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H. Ctalysis Today. **1995**, 23, 3.
- [9] Whilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L. Fuel Processing Technology. **2001**, 71, 139-148.
- [10] Ferera A. Gazohimija. **2009**, 1, 68 (in Russ.).
- [11] Krylov O.V. Rossijskij himicheskij zhurnal. **2000**, 44, 19-33 (in Russ.).
- [12] Usachev N.Ja, Harlamov V.V, Belanova E.P., Starostina T.S., Krukovskij I.M. Ros. him. zh. **2008**, LII, 4, 22-33 (in Russ.).
- [13] Reshетенко T.V., Avdeeva L.B., Khassin A.A., Kustova G.N., Ushakov V.A., Moroz E.M., Shmakov A.N., Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Pavlyukhin Yu.T., Chuvilin A.L., Ismagilov Z.R. Applied Catalysis A: General. **2004**, 268, 127-138.

Fe-ҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРДА БИОГАЗДЫҢ СИНТЕЗ-ГАЗҒА КОНВЕРСИЯСЫ

А. Ж. Оспанова, Ш. С. Иткулова, Е. Е. Нұрмақанов, Н. Н. Нұрғалиев, А. М. Абдуллин

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

Тірек сөздер: биогаз, синтез-газ, катализатор, конверсия.

Аннотация. Дәстүрлі қазбалы отындарды алмастырудың тиімді жолы – биогазды қолдану болып табылады. Берілген жұмыста 5%Fe-Pd(8:2)/Al₂O₃ катализаторында биогаздан синтез-газды алу зерттелді. Биогаздың конверсиясына температураның және бастапқы қоспаға су буын қосу әсерлері анықталды. Биогаздың берілген катализаторда көмірқышқылды және су-булы конверсиясында жоғары қатынасты H₂/CO (>1) синтез-газ алынатыны көрсетілді.

Поступила 11.11.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 19 – 24

**INVESTIGATING GOLD LEACHING PROCESS USING
SULFUR CONTAINING WASTE****G. Sugurbekova, G. Demeuova, A. Sharafudinov, N. Akhmetov, H. Sadieva**

Nazarbayev University, PI NURIS, Astana, Kazakhstan.

E-mail: gulnar.sugurbekova@nu.edu.kz; ; gdemeuova@nu.edu.kz; nurlan.akhmetov@nu.edu.kz

Key words: process, to lixiviate, sulfur-containing.**Abstract.** This paper presents the results of a study on the selection of conditions for alternative cyanide leaching process. The result is based on using less expensive and environmentally friendly lixiviant, which exhibits best recovery.

УДК 544.653.22

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА
СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ****Г. Сугурбекова, Г. Демеуова, А. Шарафудинов, Н. Ахметов, Х. Садиева**

Назарбаев Университет, NURIS, Астана, Казахстан

Ключевые слова: процесс, выщелачивать, серосодержащие.**Аннотация.** В статье приведены результаты исследования по подбору условий проведения альтернативных цианидному процессов выщелачивания. Результатом является использование менее дорогого и экологически безвредного растворителя, который показывает наилучшее извлечение.

ВВЕДЕНИЕ. Во всем мире ведутся активные поиски способов использования тиосульфатов как выщелачивающих реагентов для извлечения золота. В зависимости от состава руд и выщелачивающих растворов степень извлечения золота составляет 50–96%. Образующийся очень прочный тиосульфатный комплекс извлекают из пульпы за счет сорбции на ионообменниках, отделяют сорбент и элюируют комплекс золото-тиосульфат политионатами [1], которые получают, используя в качестве окислителей тиосульфата иод, бром, перекись водорода. Незначительные остаточные количества иода и брома приводят к очень сильной коррозии технологического оборудования. Н. П. Волынский [2] показал связь таких различных процессов, как распад $H_2S_2O_3$ и взаимодействие H_2S и SO_2 . В книге предложен механизм образования политионатов и проведен критический анализ обширного экспериментального материала. В качестве выщелачивающих реагентов предложено использовать смеси солей (в основном тиосульфатов), а для элюции с ионообменного сорбента – органические соли политионовых кислот. Впервые в научной литературе для солей политионовых кислот и органических оснований, в основном ониевых оснований – употреблены как для самостоятельной группы химических соединений политионаты органических оснований [3, 4].

Тиосульфатное выщелачивание снижает нагрузку на окружающую среду, так как химические реагенты, используемые в данном процессе, уже используют в качестве удобрения в сельском хозяйстве. В работе [3] предложено использовать политионаты органических оснований для

элюции золотосодержащего комплекса с сорбента, представлен способ получения золота из сульфидных золотосодержащих руд после их вскрытия. Способ включает выщелачивание раствором смеси гидросульфита и тиосульфата натрия и аммония.

Авторами [5] разработан способ получения политионатов органических оснований (реакция Смолянинова):



где $R_1R_2R_3$ = углеводородные радикалы, $C_1 - C_{18}$; N- не только аммоний, но и другие органические соединения.

Замена реактивов в цианидном выщелачивании на реактивы в тиосульфатном выщелачивании приводит к резкому удешевлению процесса и его безопасности, а технологическое оборудование может быть использовано полностью. Отходы производства – это серусодержащие нетоксичные соединения, аналогичные минеральным удобрениям, в состав которых входят органические соединения, которые возможно играют вспомогательную роль при извлечении золота.

Тиосульфатное выщелачивание золота – потенциально привлекательная альтернатива процессу цианирования. Золото/медь содержащие руды часто не подходят для процесса цианирования из-за высокого потребления цианидов медью в руде, которое приводит к неприемлемо высокой стоимости. Меньшая стоимость реагента и потребление тиосульфата, в сравнении с цианидами, приводит к существенно более низкой стоимости.

Результаты и обсуждение

Для выяснения условий взаимодействия было проведено рН-потенциометрическое исследование. Золоторудный образец растворили в царской водке и приготовили раствор золота, который брали в качестве модельной реакции для изучения процессов взаимодействия золота и тенгизской серы, отходов производства нефти. Раствор серных отходов готовили растворением серы в растворе щелочи. На рисунках 1, 2 приведены результаты рН-метрического исследования взаимодействия.

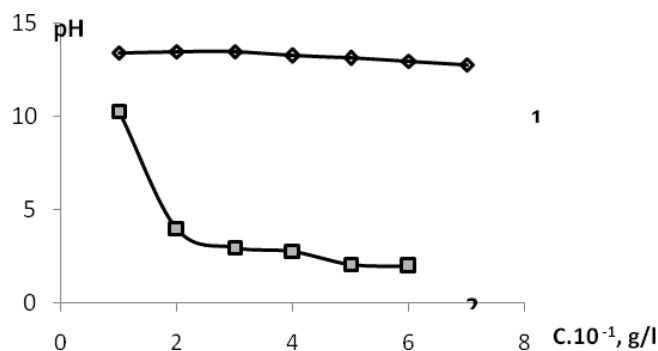


Рисунок 1 – Зависимость pH от концентрации: 1 – раствора золота; 2 – раствора S_T

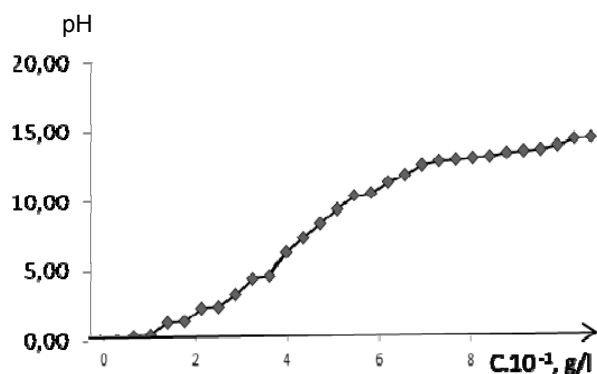


Рисунок 2 – Зависимость pH раствора серы от концентрации раствора золота

При рН-метрическом титровании было выявлено, что процесс взаимодействия идет при рН равном 8.

Для выяснения состава и условий существования комплексов металлов в щелочных растворах серы были изучены спектры поглощения растворов золота и серы (рисунок 3). Анализ спектров поглощения показал, что получены электронные спектры поглощения растворов золота и S_T , максимум поглощения золота лежит в области 312 нм и максимум поглощения раствора S_T в области 305 нм, в электронных спектрах поглощения растворов смесей растворов золота и серы эти полосы отсутствуют, что говорит о глубоком взаимодействии золота и S_T .

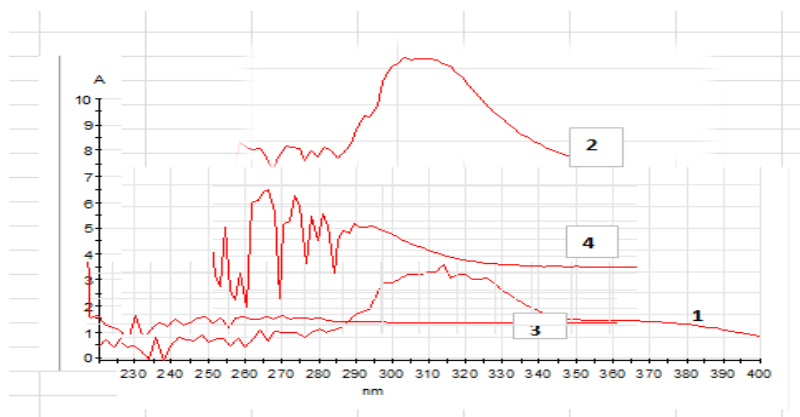


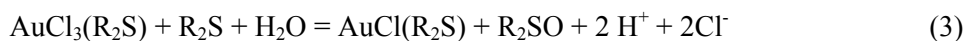
Рисунок 3 – Электронные спектры поглощения: 1 – щелочного раствора S_T ; 2 – раствора золота; 3 – комплекса золота с концентрированным раствором S_T ; 4 – комплекса золота с разбавленным раствором S_T

Спектрофотометрический и рН – потенциометрический анализ растворов смесей тенгизской серы и раствора золоторудной породы показал о глубоком взаимодействии, т.к. идет смешение и изменение полос поглощения исходных растворов золота и серы. Взаимодействие идет при рН 8-9.

Таким образом, были исследованы составы и физико-химические условия (рН и концентрации исходных компонентов) взаимодействия S_T и золотосодержащих растворов в водных растворах, методами электронной спектроскопии и рН-метрии (рисунки 1-3). Полученные электронные спектры поглощения растворов золота и серусодержащих отходов очень хорошо согласуются с литературными. В спектре поглощения присутствуют две основные полосы: при $\nu = 31800 \text{ см}^{-1}$ с $\epsilon = 5600 \text{ л моль}^{-1}\text{см}^{-1}$ и при $\nu = 44200 \text{ см}^{-1}$ с $\epsilon = 40000 \text{ л моль}^{-1}\text{см}^{-1}$ [6]. Для извлечения и концентрирования довольно широко применяется координационная экстракция золота(III) органическими сульфидными в неполярных или малополярных растворителях:



Далее в органической фазе золото(III) восстанавливается до золота(I) избытком сульфида с превращением части экстрагента в сульфоксид.



В составе тенгизской серы содержатся органические остатки переработки нефти, что способствует восстановлению золота. Выбор серусодержащих отходов переработки нефти обусловлен содержанием органических компонентов, облегчающих процесс взаимодействия золота с серусодержащими компонентами.

Был проведен количественный анализ элементарного золота в исходных рудах. Исходная измельченная руда Васильковского ГОК содержит 2,2 г на тонну руды. В таблице 1 приведены количества элементарного золота. Данный анализ был проведен с использованием ААС (атомно-адсорбционный анализ).

Метод выщелачивания золота с использованием S_T , вместо цианирования дал положительные результаты. В каждую пробу из руды, в том числе, флотационную и сорбционную были добавлены S_T в присутствии слабощелочного аммиачного раствора, воздуха или KMnO_4 в качестве окислителя. Окислительная способность каждого из реагентов представлена в таблице 2.

Таблица 1 – Содержание золота в рудах «Алтынтау Кокшетау» (ААС)

Проба	Au, г/т
Флотационная руда	0,7
Сорбционная руда	4,2
Исходная руда	2,2
С хвостохранилища	0,2

Таблица 2 – Содержание золота в рудах «Алтынтау Кокшетау» после выщелачивания S_T

Пробы	Время, ч	Окислитель	Au, мг/л
Флотационная проба (№5)	6	Воздух	0,02
Сорбционная проба (№6)	6	Воздух	0,025
Флотационная проба (№9)	4	KMnO ₄ , 0.05M	0,04
Флотационная проба (№10)	6	KMnO ₄ , 0.05M	0,045
Сорбционная проба (№11)	4	KMnO ₄ , 0.05M	0,036
Сорбционная проба (№12)	6	KMnO ₄ , 0.05M	0,048

Согласно полученным результатам видно что, по истечению времени выщелачиваемость золота в аммично-тиосульфатном растворе растет в зависимости от времени перемешивания и типа окислителя. Также, извлечение золота выросло почти в два раза при использовании KMnO₄ по сравнению с воздухом. В таблице 3 даны начальные результаты выщелачивания с использованием S_T. К примеру, степень выщелачивания сорбционной руды достигла 85,7% при данных условиях. В то время как извлечение золота из руд достигает примерно 70% при цианидном выщелачивании.

Таблица 3 – Количество извлекаемого золота после выщелачивания S_T (ААС)

Пробы	Время, ч	Содержание Au после добавления S _T на 1 г исходных материалов, ×10 ⁻⁶ г	Содержание Au в пересчете на 1 г исходных материалов, ×10 ⁻⁶ г	Выход по массе после добавления S _T , %
Флотационная проба (№5)	6	1,44	0,7	–
Сорбционная проба (№6)	6	1,5	4,2	35,7
Флотационная проба (№9)	4	3	0,7	–
Флотационная проба (№10)	6	3,375	0,7	–
Сорбционная проба (№11)	4	2,7	4,2	64,3
Сорбционная проба (№12)	6	3,6	4,2	85,7

Тиосульфатное выщелачивание снижает нагрузку на окружающую среду, так как химические реагенты, используемые в данном процессе, уже используют в качестве удобрения в сельском хозяйстве. Выбор серосодержащего органического реагента обусловлен его меньшей токсичностью.

Результаты исследования концентрации металлов после выщелачивания серосодержащим реагентом представлены в таблицах 4, 5. Процент извлечения золота составляет от 84 до 95%. Процесс извлечения золота серосодержащими органическими реагентами в присутствии окислителей, аммиака и катализатора CuSO₄ сопровождается хорошим извлечением не только золота, но и таких сопутствующих металлов как серебро, медь и мышьяк.

Особенно мышьяк хорошо выделяется из сорбционной фракции при окислении кислородом воздуха (таблица 5).

Таблица 4 – Концентрация металлов после выщелачивания S_T

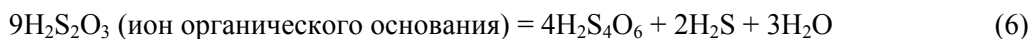
Наименование пробы	Массовая доля, мг/л				
	Au	Ag	Cu	Zn	As
Исходная руда, S _T , воздух	0,06	0,05	11,53	0,03	49,67
Исходная руда, S _T , перманганат	0,07	0,03	10,77	0,04	49,23
Флотационная руда, S _T , воздух	0,03	0,02	7,25	0,04	1,42
Флотационная руда, S _T , перманганат	0,04	0,06	9,37	0,04	1,43
Сорбционная руда, S _T , воздух	0,13	0,47	18,47	0,05	130,73
Сорбционная руда, S _T , перманганат	0,10	0,25	6,22	0,02	68,90
Сорбционная руда, S _T , воздух, катализатор	0,08	0,12	6,98	0,09	17,16

Таблица 5 – Анализ содержания металлов в различных фракциях

Наименование пробы	Массовая доля определяемых элементов, м г/л				
	Au	Ag	Cu	Zn	As
Исходная руда	2,38	60,57	0,006	0,003	1,010
Сорбционная руда	4,63	102,99	0,210	0,008	17,71
Флотоконцентрат	0,78	65,14	0,004	0,003	0,012

Процесс извлечения металлов при обработке S_T, вероятно, достаточно удовлетворительно можно объяснить образованием полиотионатов, которые получают при восстановлении сульфитов, содержащихся в серных отходах. Полиотионаты часто превращаются в тиосульфаты по реакции с некоторыми реагентами, такими как цианиды и сульфиты. Взаимодействие SO₂ и H₂S в этаноле в присутствии органических оснований приводит к образованию полиотионовых кислот. Тем более в серных отходах нефтеперерабатывающей промышленности содержатся органические соединения с длиной углеводородной цепи от 8 до 22, что также способствует образованию полиотионатов, которые при тиосульфатном выщелачивании в последующей стадии десорбции раствора ионообменными смолами используются как элюенты.

Установлено, что образование тетраионовой кислоты сопровождается выделением сероводорода. На этой основе было сделано заключение о том, что происходит окисление тиосерной кислоты и что окислителем является сера. Под влиянием катализатора, иона органического основания, моноатомная сера, образовавшаяся при частичном разложении тиосерной кислоты (4) приобретает более сильно выраженные окислительные свойства, в связи с чем становится возможной реакция (5) [5]. Выделяющийся сероводород вступает во взаимодействие с H₂SO₃, а образующаяся при этом сера вновь реагирует по уравнению (5). Процесс описывается уравнением (6):



По-видимому, в зависимости от природы органического основания в той или иной степени успевают образоваться двухатомные молекулы S₂, что приводит к параллельному или исключительному образованию пентаионовой кислоты. Использование серусодержащих органических отходов способствует ускорению выщелачивания, увеличению выхода золота и уменьшению расхода выщелачивающего агента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Физико-химический анализ отходов производства золота позволил определить условия процессов выщелачивания:

– pH взаимодействия золотоносной руды и щелочных растворов S_T pH=8-9;

– получены электронные спектры поглощения растворов золота и S_T, максимум поглощения золота лежит в области 312 нм и максимум поглощения раствора S_T в области 305 нм, в

электронных спектрах поглощения растворов смесей растворов золота и серы эти полосы отсутствуют, что говорит о глубоком взаимодействии золота и S_T ;

– в результате поиска экологических способов извлечения золота в качестве реагента для выщелачивания золота был использован серусодержащий реагент S_T , процент извлечения золота составляет 86%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Патент США № 6344068.
- [2] Вольнский Н.П. Тиосерная кислота, полиотионаты, реакция Вакенродера. – М.: Наука, 1971.
- [3] Смолянинов В.В., Шехватова Г.В., Смагин В.А. Способ получения золота из сульфидных золотосодержащих руд // Патент РФ №2385959, приоритет от 28.10.2008 г., опубликовано 10.04.2010 г., бюлл. № 10.
- [4] Смолянинов В.В., Шехватова Г.В., Смагин В.А. Способ получения полиотионатов органических оснований // Патент РФ № 2404948, приоритетот 12.09.2008 г., опубликовано 27.11.2010 г., бюлл. № 33.
- [5] Smolyaninov V.V. Electrophoresis and Thin-Layer Chromatography of Organic Base Polythionates // J. Chromatography, 53 (1970) 337-343.
- [6] Макотченко Е.В., Малкова В.И., Белеванцев В.И. Электронные спектры поглощения галогенидных комплексов золота (III) в водных растворах // Координационная химия. – 1999. – Т. 25, № 4. – С. 302-309.

REFERENCES

- [1] Patent SSHA № 6344068.
- [2] Volynskij N.P. Tiosernaja kislota, politionaty, reakcija Vakenrodera. M.: Nauka, 1971.
- [3] Smoljaninov V.V., Shehvatova G.V., Smagin V.A. Sposob polucheniya zolota iz sul'fidnyh zolotosoderzhashhih rud. Patent RF №2385959, prioritet ot 28.10.2008 g., opublikovano 10.04.2010 g., bjull. № 10.
- [4] Smoljaninov V.V., Shehvatova G.V., Smagin V.A. Sposob polucheniya politionatov organicheskikh osnovanij. Patent RF № 2404948, prioritetot 12.09.2008 g., opublikovano 27.11.2010 g., bjull. № 33.
- [5] Smolyaninov V.V. Electrophoresis and Thin-Layer Chromatography of Organic Base Polythionates. J. Chromatography, 53 (1970) 337-343.
- [6] Makotchenko E.V., Malkova V.I., Belevancev V.I. Jelektronnye spektry pogloshhenija galogenidnyh kompleksov zolota (III) v vodnyh rastvorah. Koordinacionnaja himija. 1999. T. 25, № 4. C. 302-309.

АЛТЫНДЫ ЦИАНИДПЕН СІЛТІСІЗДЕНДІРУ ӘДІСІН КҮКІРТ ҚҰРАМДАС ҚАЛДЫҚТАРМЕН ЗЕРТТЕУ

Г. К. Сүгүрбекова, Н. К. Ахметов, Г. К. Демеуова, Б. А. Серікбаев, Д. Х. Қамысбаев

Назарбаев Университет, NURIS, Астана, Қазақстан

Тірек сөздер: әдіс, сілтісіздендіру, күкірт құрамдас.

Аннотация. Мақалада цианидке балама сілтісіздендіру әдісіне қолайлы шарттарды зерттеу нәтижесі келтірілген. Экологияға қауіпсіз бағасымен тиімді және ең жақсы алтынды еріткіш қабілеті бар химиялық ерітіндіні қолдану зерттеу жұмысының басты нәтижесі болып табылады.

Поступила 11.11.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 25 – 29

**THERMOGRAVIMETRIC TGA AND CALORIMETRIC
DSC ANALYSIS OF SULFUR – WASTE FROM OIL PRODUCTION****G. Sugurbekova, G. Demeuova, A. Sharafudinov, N. Akhmetov, H. Sadieva**

Nazarbayev University, PI NURIS, Astana, Kazakhstan.

E-mail: gulnar.sugurbekova@nu.edu.kz; nurlan.akhmetov@nu.edu.kz; gdemeuova@nu.edu.kz

Key words: analysis, departure, oil.**Abstract.** This paper presents the results of the study of thermo gravimetric TGA and calorimetric DSC analysis of block sulfur and comparative analysis of gold leaching process using sulfur based waste from oil production.

УДК 544.653.22

**ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ TGA И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ
DSC АНАЛИЗ СЕРЫ – ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА НЕФТИ****Г. К. Сугурбекова, Г. К. Демеуова, Н. К. Ахметов, А. Шарафудинов**

Назарбаев Университет, NURIS, Астана, Казахстан

Ключевые слова: анализ, отход, нефть.**Аннотация.** В статье представлены результаты изучения термического TGA и calorиметрического DSC анализа серы – отхода производства нефти и сравнительного анализа процессов выщелачивания золота серусодержащими отходами производства нефти.

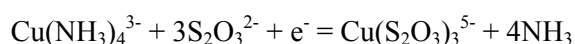
ВВЕДЕНИЕ. В последние десятилетия большое внимание уделяется альтернативам традиционному процессу цианирования для выщелачивания золота из руд. Интерес использования нецианидных методов для растворения золота связан с возрастающим беспокойством по поводу токсичности цианидов и неэффективности выщелачивания комплексных и углесодержащих руд. В дополнение к токсичности цианида, соединения цианидов металлов, получаемые при цианидном выщелачивании и другие цианидные соединения, оказываются в отвальных хвостах. Это может также вести к экологическим проблемам.

Тиосульфатное выщелачивание золота рассматривается как альтернатива традиционному цианидному выщелачиванию и имеет определенные преимущества. Этот процесс может быть рассмотрен как не токсичный, скорость растворения золота может быть быстрее, чем в цианидном, более высокие степени выщелачивания могут быть достигнуты для комплексных и углесодержащих руд [1]. Тиосульфат дешевле чем цианид. Традиционный цианидный процесс извлечения золота и серебра затрудняется наличием таких примесей металлов, как медь, мышьяк, сурьма, цинк и никель, которые расходуют цианид либо кислород. Выщелачивание тиосульфатом снижает помехи от этих примесей. Более того, присутствие меди может быть напрямую использовано в процессе выщелачивания [2].

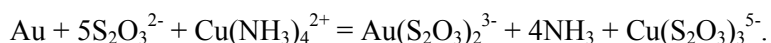
В настоящее время высокий расход реагентов и отсутствие дешевого процесса извлечения золота из растворов сделало тиосульфатное выщелачивание неэкономичным, по сравнению с

цианидным выщелачиванием. Как следствие, процесс не распространен в промышленных масштабах. Единственным действующим применением тиосульфатного выщелачивания золота являются примеры использования для углесодержащих сорбционных руд, где в отличие от цианида золота тиосульфат не адсорбируется на углесодержащем материале. Использование тиосульфата в качестве альтернативного выщелачивающего реагента высокотоксичному цианиду широко исследовалось на протяжении последних десятилетий. Большая часть из этих исследований проводилась для процесса с использованием тиосульфата аммония в присутствии меди, в котором аммиакат меди (II) является окислителем. Помимо данной системы, также были изучены системы, использующие другие окислители, с целью избежать потенциальные риски здоровью и экологии, связанные с аммиаком. Они включают железо-ЭДТК и железо-оксалат, основанные на добавлении тиомочевины в качестве катализатора.

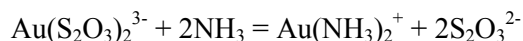
Химия системы тиосульфат аммония – медь сложна в связи с одновременным присутствием комплексообразующих лигандов таких как аммиак и тиосульфат, окислительно-восстановительная пара медь (II) – медь (I) и возможность реакций окислительного разложения тиосульфата, включающая образование тетраионата и других дополнительных серосодержащих соединений [3]. Окислительно-восстановительное равновесие между медистой-медной парой в аммиачном растворе представлена следующей реакцией [4-7]:



Следующая реакция показывает роль ионов меди (II), присутствующих в форме тетрааминного комплекса, в окислении золота из металлического состояния в ионное [5-7]:



Для эффективного растворения золота необходим окислительный потенциал в 150-200 мВ в сравнении со стандартным водородным электродом. Аурутиосульфатный комплекс является самым стабильным золотосодержащим соединением в выщелачивающей системе в диапазоне pH 8.5–10.5, в соответствии с концентрацией аммиака. Выше этих значений, когда pH становится более щелочным, преобладающее соединение золота представлено диамминным комплексом золота (I) [6]:



Металлическое золото стабильно, только если поддерживаются восстановительные условия, в частности E_h менее – 0.1 В. В таком случае, золото вообще не выщелачивается.

Результаты и обсуждение

Образцами для выщелачивания послужил окисленный флотоконцентрат с фабрики Васильковского ГОКа (ТОО «Алтынтау Кокшетау»), поступающий на цианирование. Процессы выщелачивания проводились в лаборатории физической химии ЧУ «NURIS». Для экспериментов использовались химически чистые реактивы и дистиллированная вода. В качестве выщелачивающего раствора приготавливались различные смеси. Контрольный выщелачивающий раствор различных концентраций приготавливался из тиосульфата натрия, аммония и раствора сульфата меди. Выщелачивающие растворы на основе серы готовились кипячением навесок 7 грамм серы в растворе 2 М Na_2SO_3 и 0.5% NaOH в течение 3 часов. Использовали комовую серу (~70%) и гранулированную серу (99,98%) Тенгизского месторождения.

Три навески высушенного и измельченного концентрата весом 10-100 г были помещены в 100-300 мл выщелачивающего раствора в конические колбы объемом 250 либо 500 мл. Смесь нагревалась до 70° С и перемешивалась при 300 об/мин с помощью нагревательной плитки с магнитной мешалкой в течение 3 часов. Далее смесь охлаждалась и отфильтровывалась для последующего анализа с использованием атомно-абсорбционного спектрометра. Все образцы анализировались на золото в растворе и сухом остатке фильтрования для проверки. Исходный флотоконцентрат также был проанализирован с использованием атомно-абсорбционного спектрометра.

Исследования с целью оптимизации процесса тиосульфатного выщелачивания привели к следующим результатам. Наиболее высокие степени выщелачивания анализируемых промышленных образцов были получены при следующих условиях: выщелачивающий раствор 0.2 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.1 М NH_3 , 0.01 М CuSO_4 ; pH = 10; температура – 80°C; скорость мешалки 400 об/мин. Результаты на оптимальных параметрах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Степень извлечения золота тиосульфатными растворами различного происхождения на оптимальных параметрах

Основа выщелачивающего тиосульфатного раствора	Содержание золота в исходном концентрате, г/т	Содержание золота в образце, г/т	Степень извлечения золота, %
Комовая сера	26,4	10,5	39,7
Гранулированная сера	26,4	10,2	38,6
Тиосульфат	26,4	9,4	35,6

На основании полученных результатов можно судить о неприменимости тиосульфатного метода выщелачивания к существующей технологии производства Васильковского ГОКа, поскольку классическим методом достигается степень извлечения до 85%. Низкая степень выщелачивания связана со сложностью минерального состава упорных руд и спецификой процесса окисления на ГОКе. Однако сравнительно хорошие результаты выщелачивания позволяют сделать вывод о возможном потенциале использования комовой серы как источника для получения выщелачивающего реагента. В связи с чем возникает вопрос об изучении свойств комовой серы для более детального исследования механизма процессов выщелачивания металлов. Для чего были проведен термогравиметрический TGA и дифференциально сканирующий DSC анализ комовой серы, который представлен на рисунках 1, 2.

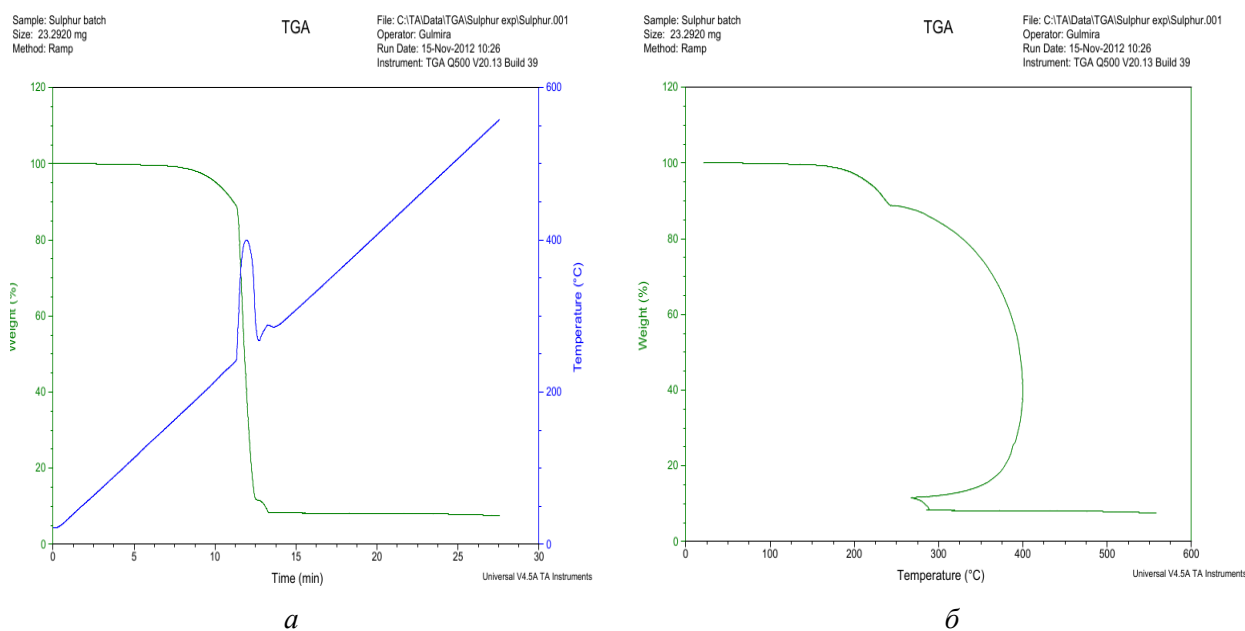


Рисунок 1 – Термогравиметрический анализ комовой серы:
а – кривые TGA; б – зависимость потери массы серы от температуры

На рисунке 1 а в области температур от 240 до 260°C наблюдается глубокий пик, характерный для процесса плавления вещества со скрытой теплотой плавления и потеря до 92% массы. На кривой 1б потеря массы наблюдается с температуры 190 °С с перегибом в области 250 до 270 ° С и составляет также 92 %. Вероятно, такое поведение кривой можно объяснить тем, что в отходах серы производства нефти могут находиться как кристаллическая, так и аморфная части вещества. Сера способна образовывать устойчивые цепочки и циклы из атомов. Наиболее стабильны циклические молекулы S_8 , имеющие форму короны, образующие ромбическую и моноклинную

серу. Это кристаллическая сера – хрупкое вещество жёлтого цвета. Кроме того, возможны молекулы с замкнутыми (S_4 , S_6) цепями и открытыми цепями. Такой состав имеет пластическая сера, вещество коричневого цвета, которая получается при резком охлаждении расплава серы (пластическая сера уже через несколько часов становится хрупкой, приобретает жёлтый цвет и постепенно превращается в ромбическую). Плавление серы сопровождается заметным увеличением объёма (примерно 15 %). Расплавленная сера представляет собой жёлтую легкоподвижную жидкость, которая выше 160 °С превращается в очень вязкую тёмно-коричневую массу. Наибольшую вязкость расплав серы приобретает при температуре 190 °С; дальнейшее повышение температуры сопровождается уменьшением вязкости и выше 300 °С расплавленная сера снова становится подвижной. Это связано с тем, что при нагревании серы она постепенно полимеризуется, увеличивая длину цепочки с повышением температуры. При нагревании серы свыше 190 °С полимерные звенья начинают рушиться.

Анализ зависимости скорости нагрева от температуры на кривых DSC показал наличие тройных пиков, что, возможно, связано со сложностью состава отходов серы, обусловленной наличием органических компонентов в смеси. На рисунке 2а в области температур 108–120 °С и 187 °С наблюдаются экзотермические переходы, вероятно, связанные с кристаллизацией серосодержащей смеси органических соединений. Рисунок 2б по существу повторяет ход кривой 2а (рисунок 2) и наблюдается интересное явление – в области температур 50–62,5 °С появился сложный эндотермический переход. Подобные переходы обусловлены наличием процессов плавления при нагревании смеси.

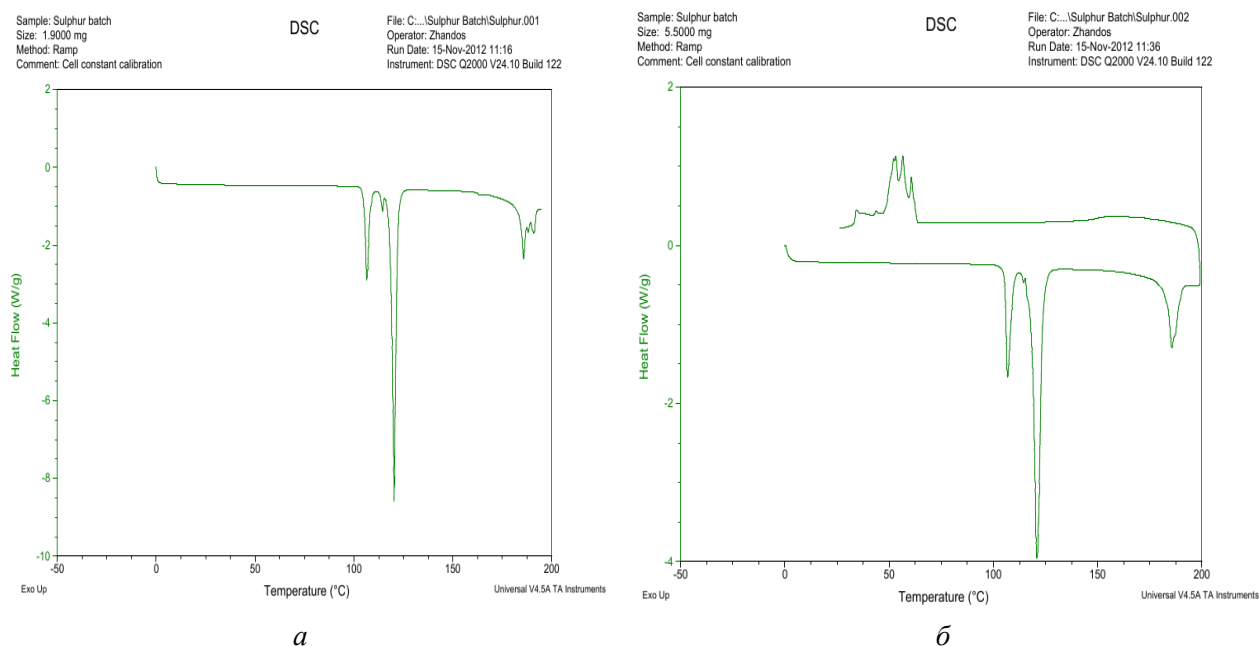


Рисунок 2 – Калориметрический DSC анализ комовой серы

Хорошее извлечение золота при использовании нефтяных отходов, вероятно связано с наличием органических компонентов в составе серы, что является предметом дальнейших наших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Таким образом, тиосульфатное выщелачивание золота является подающим надежды процессом, поскольку может решить проблемы, возникающие при использовании цианидов, такие как токсичность и неспособность выщелачивать углесодержащие и комплексные руды. Сравнительный анализ выщелачивающих реагентов (исходные реагенты для получения тиосульфата: сера комовая – отходы нефтепереработки, тиосульфат и сера очищенная показал преимущество выщелачивающего реагента, полученного с использованием серосодержащих отходов производства нефти.

REFERENCES

- [1] US Patent No: 6,344,068 Process for recovering gold from thiosulfate leach solutions and slurries with ion exchange resin – See more at:
[2] <http://www.patentbuddy.com/Patent/6344068#sthash.2coE0ifu.dpuf>
[3] Aylmore M.G., Muir D.M. Thiosulfate leaching of gold – A review. Minerals Engineering. 2001. 14(2), 135-174.
[4] Umetsu Y., Tosawa K. Dissolution of gold in ammoniacal sodium thiosulfate solution. Bulletin Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy. 1972. 28, 15 pp.
[5] Abbruzzese C., Fornari P., Massidda R., Veglio F., Ubaldini, S. Thiosulfate leaching for gold hydrometallurgy. Hydrometallurgy. 1995. 39,265.
[6] Rath R.K., Hiroyoshi N., Tsunekawa M., Hirajima T. Ammoniacal thiosulphate leaching of gold ore. European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection. 2003. Vol. 3. Issue 3. P. 344.
[7] Braul P. Thiosulfate Going Commercial. CIM Magazine. 2013. 8(1), 42-45.
[8] La Brooy S.R., Smith, P. Water management for gold recovery using alternative lixivants to cyanide. ALTA conference, 2013.

**КҮКІРТ ҚҰРАМДАС ҚАЛДЫҚТАРДЫ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯЛЫҚ TGA
ЖӘНЕ КАЛОРИМЕТРИЯЛЫҚ DSC ӘДІСТЕРМЕН ТАЛДАУ**

Г. К. Сүгүрбекова, Н. К. Ахметов, Г. К. Демеуова, Б. А. Серікбаев, Д. Х. Қамысбаев

Назарбаев Университет, ЖМ NURIS, Астана, Қазақстан

Тірек сөздер: талдау, қалдық, мұнай.

Аннотация. Мақалада күкірт құрамдас мұнай қалдықтарын термогравиметриялық TGA және калориметриялық DSC әдістермен талдау және бұл қалдықтарды қолданып алтын сілтісіздендіру процессін салыстырмалы түрдегі зерттеу нәтижелері келтірілген.

Поступила 11.11.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 30 – 36

PHASAL CHARTS AND EXTRACTION BALANCE IN THE SYSTEMS OF HClO₄ – WATER – AMIDE

M. R. Tanasheva, O. Ya. Suleymenova

KazNU named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail:

Key words: phase charts, extraction balance, amid, extraction activity, threefold system, extragent.

Abstract. Phase charts and extraction balance in HClO₄ systems – water – amides are studied at 298 K. Introduction of HClO₄ to mixture water – amide contributes to increasing of mutual dissolution of water and amide. The area of stratification is increasing by measure of lengthening of radical amide (from DBAA to DOAA).

Calculation of concentration constant was made. Increasing of alkyl radical leads to decreasing activity amide in rows: DBAA – DAAA – DOAA; DBAA – DBPA – DBGA; DEGA – DBGA and DAAA – DAPA. IR, UV extracts system shows that during formation of extra complex in the system acid – water – amid connection, mainly goes through the oxygen of carbonic group of amides.

УДК 542.61, 546.125

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ HClO₄ – ВОДА – АМИДЫ

М. Р. Танашева, О. Я. Сулейменова

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

Ключевые слова: фазовая диаграмма, экстракционное равновесие, amid, экстракционная активность, тройная система, экстрагент.

Аннотация. Изучены фазовые диаграммы и экстракционные равновесия в системах HClO₄ – вода – амиды при 298 К. Введение HClO₄ в бинарную смесь вода-амид способствует увеличению взаимной растворимости воды и амида. Область расслоения увеличивается по мере удлинения радикала амида (от ДБАА к ДОАА). Произведен расчет концентрационных констант. Увеличение алкильного радикала ведет к снижению экстракционной активности амида в рядах: ДБАА→ДААА→ДОАА; ДБАА→ДБПА→ДБГА; ДЭГА→ДБГА и ДААА→ДАПА. ИК- и УФ-спектры экстрактов систем показывают, что при образовании экстрагируемого комплекса в системе кислота-вода-амид связывание, главным образом, происходит через атом кислорода карбонильной группы амидной группировки.

Амиды карбоновых кислот относятся к одним из самых перспективных экстрагентов и их высокая экстракционная активность, особенно по отношению к редкоземельным элементам, в литературе освещалась издавна и достаточно подробно [1-3].

Однако, несмотря на то, что взаимодействие неорганических кислот с амидами изучалось во многих работ, данных о взаимодействии в системе HClO₄ – вода – амиды нами не обнаружено [4]. Работы [5, 6], проведенные Б.А. Беремжановым, Н.Н. Нурахметовым по изучению свойств систем амид-кислота предполагают химическое взаимодействие между амидом и кислотой и последующее выделение образовавшегося соединения в твердую фазу.

Основной целью данной работы является изучение физико-химических и экстракционных свойств амидов посредством исследования диаграмм растворимости. Необходимо отметить, что до сих пор не было попыток с использованием диаграмм растворимости систем HClO_4 – вода – амиды карбоновых кислот изучить особенности экстракционных равновесий в системе с такой практически важной кислотой как хлорная.

Экспериментальная часть

Для исследования системы HClO_4 – вода – амид были синтезированы следующие амиды карбоновых кислот: диамилацетамид (ДААА), дибутилацетамид (ДБАА), диоксилацетамид (ДОАА), дибутилацетамид (ДБАА), дибутилпропиламид (ДБПА), диамилпропиламид (ДАПА) и диэтилгексиламид (ДЭГА).

Изучение экстракционных равновесий в системах HClO_4 – вода – амид проводилось посредством предварительного изучения диаграмм растворимости в тройной системе HClO_4 – вода – амид. Отметим, что ацетамиды выбраны нами не случайно. Среди амидов карбоновых кислот ацетамид представляет особый интерес, его молекула обладает большим дипольным моментом, высокой основностью и имея в своем составе две реакционные группировки, взаимодействует почти со всеми сильными кислотами. Замещение атомов водорода у амидной группировки на углеводородный радикал ($R = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_8\text{H}_{17}$) приводит к достаточно сильному изменению свойств амида, в частности, как показано в работах [6, 7], изменяются дипольные моменты и диэлектрические характеристики. Сравнение димеризации ди-, моно- и незамещенных амидов показало, что дизамененные амиды склонны к самоассоциации, но в значительно меньшей степени, чем все остальные.

Результаты и их обсуждение

Диаграммы растворимости систем HClO_4 – вода – ДБАА (ДААА; ДОАА) приведены на рисунке 1. Из данных рисунка 1 видно, что равновесие в изучаемых системах относится к простому типу жидкость–жидкость, особенность которого – бинарное расслоение на стороне вода – амид. Химические взаимодействия, происходящие в системах, не отражаются на виде диаграмм растворимости.

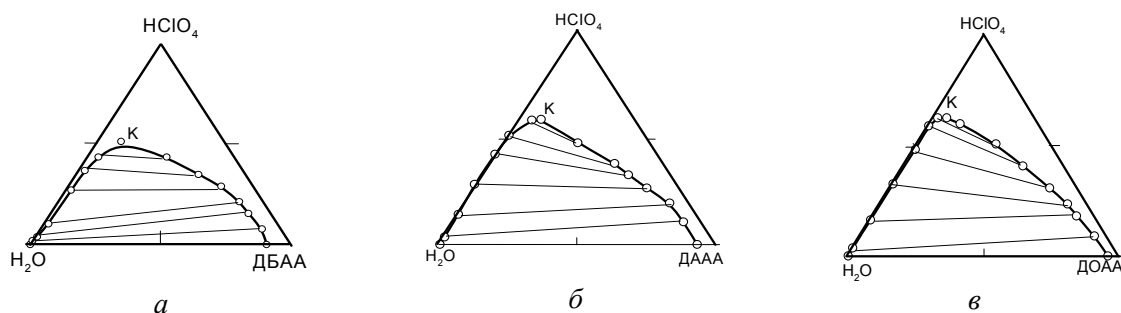


Рисунок 1 – Диаграммы растворимости систем HClO_4 – вода – амид:
а – дибутилацетамид (ДБАА); б – диамилацетамид (ДААА), в – диоксилацетамид

Сравнивая фазовые диаграммы систем HClO_4 – вода – амид, можно заметить, что введение HClO_4 в бинарную смесь вода-амид способствует увеличению взаимной растворимости воды и амида, т.е. HClO_4 оказывает гомогенизирующее действие. Причем, область расслоения увеличивается по мере удлинения радикала амида, т.е. от ДБАА к ДОАА.

Судя по положению нод, в системах с хлорной кислотой отчетливо проявляется солютропия, т.е. наблюдается изменение направления наклона нод. В области слабых концентраций HClO_4 «преобладающей» является система кислота-вода, затем появляется нода параллельная основанию «преобладающее» положение занимает система кислота – вода.

На следующем рисунке 2 приведена диаграмма фазового состояния систем, в качестве органического компонента выбран пропиламид. По сравнению с ацетамидом молекула пропиламида удлинена на одну CH_2 -группу. Введение в молекулу экстрагента еще одной CH_2 -группы повышает гидрофобность молекулы, существенно изменяется взаимная растворимость воды и амида.



Рисунок 2 – Диаграммы растворимости систем HClO_4 – вода – амид:
а – ДБПА; б – ДАПА

Вид диаграмм свидетельствует, что изученные системы также относятся к системам простого типа с одним бинарным расслоением на стороне вода-амид. Химические взаимодействия, происходящие в системе, также не отражаются на диаграмме фазового состояния. При сравнении диаграмм растворимости в системах с ДБПА и ДАПА можно легко заметить, что рост молекулярной массы амида приводит к значительному увеличению области расслоения. Анализ положения нод в рассматриваемых системах подтверждает ранее выявленные особенности экстракции хлорной кислоты. Так же, как в системах с ацетамидами и в системах пропиламидами наблюдается явление сольютропия.

Далее рассматривается фазовое состояние систем с гексиламидами. Гексиламиды отличаются от ацетамидов и пропиламинов числом радикалов у карбонильного атома. Содержание столь длинной алкильной цепи резко повышает гидрофобность экстрагента, что должно отразиться на его экстракционных свойствах. На рисунке 3 представлены данные по фазовым равновесиям HClO_4 – вода – ДЭГА и ДБГА. Сравнение фазовых диаграмм систем с ДЭГА и ДБГА показало, что удлинение углеводородного радикала у СО группы способствует увеличению области расслоения. Причем области расслоения занимают различные площади и отчетливо прослеживается ранее замеченная тенденция увеличения области расслоения по мере увеличения молекулы амида. В исследованных системах установлены положения нод в области расслоения, составы соответствующих фаз. Во всех исследованных системах распределяемая кислота оказывает гомогенизирующее действие на бинарную систему вода-амид. В силу того, что гомогенизирующее действие одного из распределяемых компонентов в тройной системе обусловлено глубиной взаимодействия всех компонентов, связать изменение порядка гомогенизирующего действия рассмотренных кислот с константой ионизации кислот или величинами $\Delta G_{\text{гидр}}$ и $\Delta H_{\text{гидр}}$ представляется не возможным.

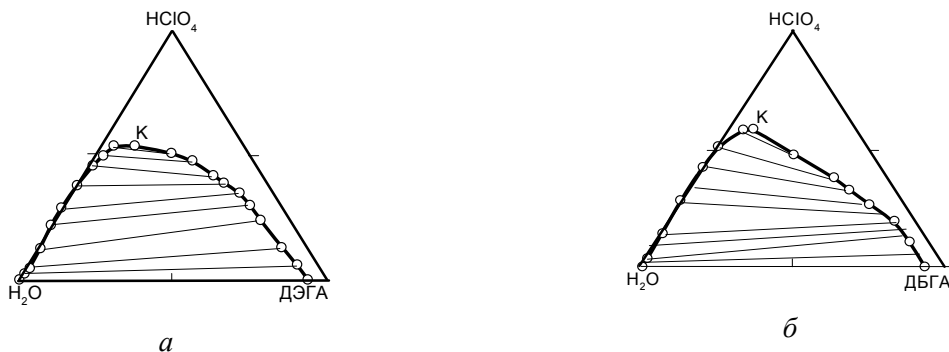


Рисунок 3 – Фазовые диаграммы системы HClO_4 – вода – ДЭГА и ДБГА:
а – ДЭГА; б – ДБГА

По данным фазовых диаграмм состояния в изученных системах вдоль бинадальных кривых произведен расчет равновесных составов фаз и построены изотермы распределения кислот и воды. Изотермы экстракции кислот в координатах $C_{\text{водн.}}$ – $C_{\text{орг}}$ представлены на рисунке 4.

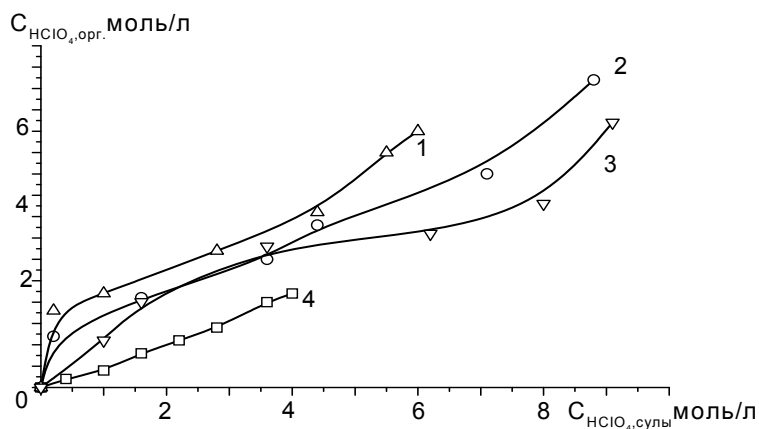


Рисунок 4 – Изотермы распределения кислоты в системах $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ – амид:
1 – ДБАА; 2 – ДААА; 3 – ДАПА; 4 – ДОАА

Анализируя зависимость D_{HClO_4} от концентрации кислот в водной фазе можно отметить, что исходная концентрация оказывает существенное влияние на экстрагируемость (рисунок 5) кислоты амидом. Кроме того, величина коэффициентов распределения также зависит от строения молекулы амида, причем удлинение радикала у карбонильной группы оказывает большое влияние на D_{HClO_4} , чем удлинение радикала у атома азота.

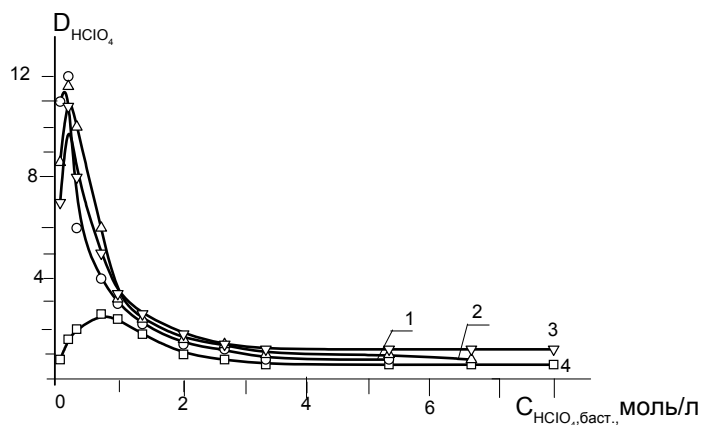


Рисунок 5 – Зависимость D_{HClO_4} от концентрации кислот в водной фазе:
1 – ДБАА; 2 – ДЭГА; 3 – ДБПА; 4 – ДБГА

Изменение длины алкильных радикалов в молекуле амида по разному влияет на экстракцию кислоты. При общей тенденции к ослаблению экстракционных свойств амидов, связанной с ростом углеводородного радикала, изменения обусловленное влияние радикала у карбонильной группы в ряду изучаемых амидов, выражено значительно сильнее (особенно при коротких цепях в 1-2 атома углерода).

Определенную информацию о зависимости экстракционной способности экстрагентов от строения его молекулы можно получить из анализа величин концентрационных констант. Предварительно, для ряда систем была рассмотрена билогарифмическая зависимость $\lg D$ от $\lg S$, которая позволяет с определенным допущением установить числа сольватации в изучаемых

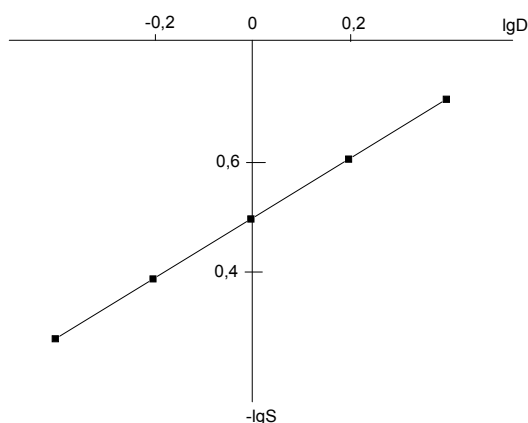
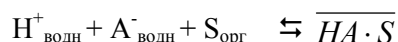


Рисунок 6 – Зависимость lg D от lg S систем HClO₄ – вода – диэтилгексиламид

системах. Эта зависимость для систем HClO₄ – вода – диэтилгексиламид проиллюстрирована на рисунке 6.

Установлено, что в интересующей нас области концентрации (2-3 моль/л кислоты) тангенс угла наклона исследуемой зависимости близок к 1. следовательно, можно считать, что образование моносолеватов наиболее вероятно.

В этом случае процесс экстракции может быть описан уравнением:



Выражение для константы экстракции принимает вид:

$$K = \frac{[\overline{HA \cdot S}]}{[H^+]_{\text{водн}} \cdot [A^-]_{\text{водн}} \cdot \gamma_{\pm} [S]_{\text{орг}}}$$

Пользуясь приведенным уравнением произведен расчет концентрационных констант (таблица 1).

Таблица 1 – Концентрационные константы в системах HClO₄ – H₂O – амид

Амид	K	
	C _{исх.} = 3 (моль/л)	C _{исх.} = 6 (моль/л)
ДБАА	1,18 ± 0,07	0,056 ± 0,003
ДААА	0,78 ± 0,05	0,032 ± 0,002
ДОАА	0,06 ± 0,004	0,013 ± 0,001
ДАПА	0,36 ± 0,02	0,013 ± 0,001

Полученные результаты показывают, что увеличение алкильного радикала ведет к снижению экстракционной активности амида, которые наблюдается в рядах ДБАА→ДААА→ДААА; ДБАА→ДБПА→ДБГА; ДЭГА→ДБГА и ДААА→ДАПА.

Выявлено, что влияние радикала, связанного с карбонильной группой и радикалов у атома азота, не одинаково. На величину электроотрицательности карбонильного кислорода наибольшее влияние оказывает индукционный эффект алкильного радикала, который наиболее ярко выражен при коротких цепях (1-2 атома углерода). Для выяснения характера взаимодействий, протекающих в системах при образовании экстрагируемого комплекса, были проанализированы УФ-, и ИК-спектры экстрактов в широком диапазоне концентраций. В исследованных системах обнаружено, что увеличение концентрации кислот в экстракте приводит к низкочастотному смещению полосы поглощения СО групп (1650 см⁻¹), что объясняется уменьшением ее порядка связи из-за

делокализации электронов. Это указывает на то, что в образовании экстрагируемого комплекса принимает участие атом кислорода карбонильной группы. Кроме того, при высоких концентрациях хлорной кислоты уширение настолько сильно, что приводит к слиянию отдельных полос. Это свидетельствует о том, что между молекулами амида и кислоты образуется химическая связь. Таким образом, образования комплексов в экстракционных системах протекает через стадию протонирования СО группы. Установлено, что наблюдаемая полоса поглощения амида в области 330 нм при увеличении концентрации кислоты смещается в длинноволновую область (батохромный сдвиг). На рисунке 7 приведены дифференциальные УФ-спектры экстрактов систем с диамилпропиламидом для различных концентрации кислоты.

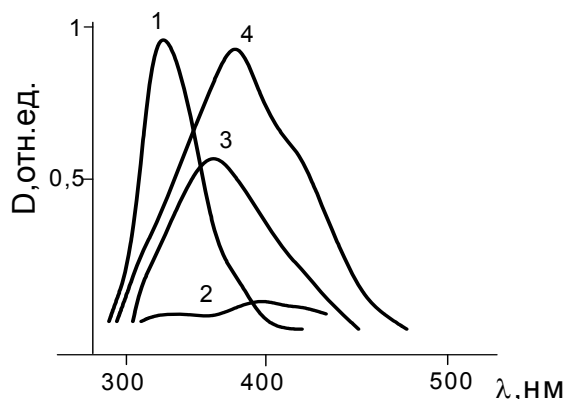


Рисунок 7 – УФ-спектры экстрактов систем с диамилпропиламидом для различных концентрации кислоты:
1 – чистый ДАПА; 2 – C_{HClO_4} в ДАПА = 1 моль/л; 3 – C_{HClO_4} в ДАПА = 3 моль/л; 4 – C_{HClO_4} в ДАПА = 5 моль/л

Наблюдается проявление широкого максимума в области от 320 до 630 нм. Батохромное смещение полос, связанных с π^+ электронными переходами карбонильного хромофора, указывает на образование водородной связи $H...O=C$ между кислородом амида и водородом кислоты. Разбавление кислоты сильно смещает полосу в длинноволновую область, что говорит об увеличении количества, образуемых водородных связей. Это подтверждает вывод о том, что при образовании экстрагируемого комплекса в системе кислота-вода-амид связывание, главным образом, происходит через атом кислорода карбонильной группы амидной группировки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Быховский Д.Н., Кузьмина М.А., Новиков Г.С. Некоторые свойства соединения уранилнитрата с диметилформамидом // *Радиохимия*. – 1985. – № 5. – С. 521-526.
- [2] Удалова Т.А., Михайлов К.Ю., Юхин Ю.М. Экстракция Bi монокарбонными кислотами // Тезисы докл. 13 Росс. конф. по экстракции и симпозиума «экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии, неорганических и органических веществ». – М., 2004. – С. 155.
- [3] Chengue Yuan, Tengan Tu. et al. DOAA – an excellent novel extractant // *ISEC' 83; Int. Solv. Etr. Conf.* – Denver, Cola. 1983. – P. 257-258.
- [4] Сулейменова О.Я., Торегожина Ж.Р., Омаров А.Т. $H_3PO_4 - H_2O$ – карбон қышқылдарының амидтері жүйесінде ортофосфор қышқылының таралуы мен фазалық тепе-теңдіктері // *Вестн. КазГУ. Сер. химическая*. – 2007. – № 4. – С. 220-224.
- [5] Беремжанов Б.А., Нурахметов Н.Н., Ахметова Д.К. Растворимость тиацетамида в растворах фосфорной, серной, хлорной кислот // *Жур. неорг. хим.* – 1980. – Т. 25, № 9. – С. 2527-2529.
- [6] Ниязбаева А.И., Нурахметов Н.Н., Еркасов Р.Ш. О синтезе новых тройных солей биометаллов с ацетамидом в солянокислой среде // *Вестн. КазГУ. Сер. химическая*. – 1999. – № 3. – С. 28-30.

REFERENCES

- [1] Bykhovskii D.N., Kuzmina M.A., Nowikov G.S. *Radiochimia*, **1985**, 5, 521-526 (in Russ.).
- [2] Udalova T.A., Mihcailov K.Yu., Yuhcin Yu.M. *Tezisy dokl. 13 Ross. Conph. po extractzii sympoziuma Extractsia v gidrometallurgii, radiochimii, technologii neorganicheskikh i organicheskikh veshstv*. Moskva. **2004**, 155 (in Russ.).
- [3] Chengue Yuan, Tengan Tu. et al. *ISEC' 83; Int. Solv. Etr. Conf. - Denver, Cola.* **1983**, 257-258. (in English.).
- [4] Suleymenova O. Ya., Toregozhina. Zh.R., Omarov A.T. *Vestnik KazGU Seryac chim.*, **2007**, №4, 220-224 (in Kaz.).

[5] Beremzhanov B.A., Nurakhmetov N.N., Akhmetova D.K. *Zhur. Neorganicheskoi chim.* **1980**, № 9, 2527-2529 (in Russ.).

[6] Niazbaeva A.I., Nurakhmetov N.N., Erkasov R. Sh. *Westnik KazGU Serya chim.*, **1999**, 3, 28-30 (in Russ.).

НСЮ₄ – СУ – АМИДТЕР ЖҮЙЕЛЕРІНДЕГІ ФАЗАЛЫҚ ДИАГРАММАЛАР МЕН ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІКТЕР

М. Р. Танашева, О. Я. Сулейменова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: күй диаграмма, экстракциялық тепе-теңдік амид, экстракциялық белсенділік, үштік жүйе, экстрагент.

Аннотация. НСЮ₄ – су – амидтер жүйелеріндегі фазалық диаграммалар мен экстракциялық тепе-теңдіктер 298 К жағдайында зерделенді. Су – амид бинарлы қоспасына НСЮ₄ қышқылын енгізу су мен амидтің өзара ерігіштігінің жоғарлауына септігін тигізеді. Амид радикалдарының ұзаруына сай (ДБАА-дан ДООАА-ға дейін) қабатталу аумағы ұлғаяды. Зерделеніп отырға жүйелер үшін концентрациялық константалар есептелді. Алкил радикалдарының өсуі ДБАА→ДААА→ДААА; ДБАА→ДБПА→ДБГА; ДЭГА→ДБГА и ДААА→ДАПА қатарында амидтердің экстракциялау қабілеттіліктерін төмендетеді. Жүйелердегі экстракттердің ИҚ-, и УК-спектрлері қышқыл-су-амид жүйелеріндегі экстракцияланатын кешеннің түзілуі негізінен амид топтамаларындағы карбонил тобындағы оттектің атомы арқылы жүретінін көрсетті.

Поступила 11.11.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 37 – 43

THE HYDROPROCESSING TETRADECANE AND DIESEL OIL FRACTIONS ON THE MODIFIED ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS**B. Tuktin, M. Jedelhan, E. Jandarov, L.B. Shapovalova**

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

E-mail: ioce.kz@gmail.com

Keywords: tetradecane, zeolite, catalyst, diesel oil, the hydroprocessing.

Abstract. It was investigated the hydroprocessing of model compound (tetradecane) and diesel oil fractions on the modified zeolite containing catalysts. It was established greatest decrease the freezing temperature observed on the catalyst CGR-8. After hydrotreating diesel fraction on the catalyst CGR-8 diesel fuel pour point decreased from minus 27 to minus 58 ° C, the sulfur content is decreased from 0.141 to 0.061% , the yield of the liquid phase is equal to 91.1%.

УДК 541.128.665

ГИДРОПЕРЕРАБОТКА ТЕТРАДЕКАНА И ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**Б. Туктин, М. Жеделхан, Е. Жандаров, Л. Б. Шаповалова**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: тетрадекан, цеолит, дизельное топливо, катализатор, гидропереработка.

Аннотация. Исследован процесс гидропереработки модельного соединения (тетрадекан) и дизельной фракции нефти на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах группы КГИ. Установлено, что наибольшее снижение температуры застывания наблюдается на катализаторе КГИ-8. После гидропереработки дизельной фракции на катализаторе КГИ-8 температура застывания дизельного топлива понижается от минус 27 до минус 58°С, содержание серы на уменьшается от 0,141 до 0,061%, выход жидкой фазы равен 91,1%.

В настоящее время свыше 90% нефтехимических процессов осуществляют с использованием катализаторов. Дальнейшая интенсификация производства зависит от создания новых, более активных и селективных катализаторов. Разработка новых поколений катализаторов для процессов переработки углеводородного сырья необходима для создания новых прорывных технологий в этой области. Существующие промышленные катализаторы переработки нефтяных фракций в Казахстане и странах СНГ не удовлетворяют возросшим требованиям к качеству моторных топлив. Наблюдается постоянная тенденция ужесточения экологических характеристик моторных топлив. Согласно международным стандартам, требуется существенное ограничение содержания серы, ароматических и олефиновых углеводородов в дизельном топливе и бензине [1-5].

Для получения высококачественных моторных топлив из сернистых, парафинистых нефтей применяют каталитические процессы гидропереработки: гидроочистка, гидроизомеризация и гидрирование. Для увеличения объёма производства нефтепродуктов, расширения их ассортимента

и улучшения качества необходимы изменения существующей технологии переработки нефти с использованием высокоэффективных катализаторов. В связи с этим создание новых высокоэффективных катализаторов гидрооблагораживания дизельных фракции весьма актуально.

В данной работе представлены результаты исследования процесса гидропереработки тетрадекана и дизельной фракции нефти на модифицированные цеолитсодержащие катализаторы группы КГИ. Исследовано влияние природы компонентов активной фазы катализатора и условий проведения процесса на степень превращения сырья и основные характеристики получаемого обогороженного дизельного топлива (массовая доля серы, температура застывания и температура помутнения).

Экспериментальная часть

Модифицированные цеолитсодержащие катализаторы КГИ-1 (NiO-MoO₃-P₂O₅-M₂O₃/Al₂O₃-60% ZSM-5), КГИ-2 (CoO-MoO₃-P₂O₅-M₂O₃/Al₂O₃-ZSM-5), КГИ-3 (CoO-WO₃-P₂O₅-M₂O₃/Al₂O₃-ZSM-5), КГИ-8 (NiO-MoO₃-P₂O₅-M₂O₃/Al₂O₃-30% ZSM-5), КГИ-9 (NiO-MoO₃-P₂O₅-M₂O₃/Al₂O₃-30% ZSM-5), М = редкоземельный элемент, готовили пропиткой смеси гидроксида алюминия и цеолита водными растворами нитрата никеля (кобальта), парамолибдата аммония и введением модифицирующих добавок. После формования проводились сушка катализаторов при 150⁰С и прокаливание при 550⁰С в течение 5 часов. Катализаторы испытаны в процессах гидропереработки тетрадекана и дизельной фракции нефти на проточных установках со стационарным слоем катализатора при 320-400⁰С, давлении 0,8-3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

Угледородный состав продуктов реакции анализировали на хроматографах «Хроматэк-Кристалл», «Хром-5». Анализ содержания серы в исходном сырье и продуктах, определение температуры застывания и помутнения проводились в ТОО «Oilsert International» (г. Алматы).

Структура и состояние активных центров катализаторов исследованы с помощью электронной микроскопии в сочетании с дифракцией электронов на приборе Дрон-1.

Результаты и обсуждение

Тетрадекан является модельным углеводородом, представляющим собой алкан, входящий в состав дизельной фракции нефти. В связи с этим было изучено превращение тетрадекана на разработанных модифицированных цеолитсодержащих катализаторах при варьировании технологических параметров процесса

При переработке тетрадекана на катализаторах КГИ -1 (таблица 1) конверсия растет от 41,8 до 91,5 % при повышении температуры от 320 до 400⁰С. Выход жидких продуктов колеблется в пределах 50,5-78,7%. В продуктах обнаружены алканы (43,2-72,2%), изоалканы (до 27,7%), олефины (до 4,2%), ароматические и нафтеновые углеводороды (до 20,3 и 6,1% соответственно).

Таблица 1 – Гиропереработка тетрадекана на КГИ-1 при 0,8 МПа

Продукты в жидкой фазе, %	Т, °С			
	320	350	380	400
Парафины	72,2	53,3	50,1	43,2
Изо- алканы	14,4	20,1	25,1	27,7
Олефины	3,1	3,7	4,2	3,9
Ароматические углеводороды	7,5	20,3	14,5	20,1
Нафтеновые углеводороды	2,8	2,6	6,1	5,1
Выход газовой фазы	21,3	30,0	30,7	49,5
Выход жидкой фазы	78,7	70,0	69,3	50,5
Конверсия	41,8	75,4	87,8	91,5

Таблица 2 – Гидропереработка тетрадекана на КГИ-2 при 0,8 МПа

Продукты в жидкой фазе, %	Т, °С			
	320	350	380	400
Парафины	74,2	66,5	57,1	50,2
Изо- алканы	12,9	14,1	17,4	22,3
Олефины	2,9	3,2	3,7	2,8
Ароматические углеводороды	5,5	11,8	17,3	18,3
Нафтенновые углеводороды	4,5	4,4	4,5	6,4
Выход газовой фазы	7,7	12,0	36,7	55,9
Выход жидкой фазы	92,3	88,0	63,3	44,1
Конверсия	41,2	48,7	71,5	74,5

При гидропереработке н-тетрадекана на катализаторе КГИ-2 с повышением температуры от 320 до 400°С степень его конверсии возрастает от 41,2 до 74,5% (таблица 2). С ростом температуры выход жидкой фазы снижается с 92,3 до 44,1%.

На катализаторе КГИ-2 при 320°С основными продуктами являются изоалканы (12,9), н-алканы (74,2), ароматические углеводороды (5,5), олефины (2,9), нафтенновые углеводороды (4,5%). С повышением температуры до 400°С происходит рост выхода изоалканов и ароматических углеводородов до 22,3 и 18,3 % соответственно. Содержание олефиновых и нафтенновых углеводородов меняется незначительно. При этом в составе продуктов реакции увеличивается выход легких C₁-C₄ углеводородов с 7,7 до 55,9%, что связано с усилением реакции гидрокрекинга тетрадекана.

При гидропереработке тетрадекана наибольший выход изоалканов наблюдается на катализаторах КГИ-3, КГИ-8 при 400°С (таблицы 3, 4). На катализаторе КГИ-3 с ростом температуры при P=0,8 МПа происходит резкое увеличение выхода изо-алканов с 16,0 до 36,3%. В отличие от КГИ-1 и КГИ-2 на катализаторе КГИ-3 в этих условиях конверсия тетрадекана выше. Качественный состав образующихся соединений аналогичен наблюдаемому на КГИ-1, а количественный состав определяется природой модифицирующей добавки.

При превращении тетрадекана на катализаторе КГИ-9, приготовленным ступенчатым методом, в продуктах реакции обнаружены C₄-C₁₄-изоалканы, C₁-C₁₄ н-алканы, ароматические и нафтенновые углеводороды (таблица 5). В отличие от других разработанных катализаторов, при проведении процесса на КГИ-9 в продуктах реакции олефиновые углеводороды образуются в небольших количествах. С ростом температуры процесса от 320 до 400°С происходит увеличение конверсии тетрадекана от 38,8 до 83,4%, изоалканов – с 13,4 до 30,5%, ароматических углеводородов – от 6,2 до 19,2%, содержание нафтеннов составляет 3,0-2,3%. При повышении температуры значительно увеличивается выход газообразных углеводородов. Наибольшее количество C₁-C₄-углеводородов (43,4%) обнаружено при гидропереработке при 400°С.

Таблица 3 – Гидропереработка тетрадекана на КГИ-3 при 0,8 МПа

Продукты в жидкой фазе, %	Т, °С			
	320	350	380	400
Парафины	66,9	63,2	58,6	47,7
Изо-алканы	16,0	23,8	27,3	36,3
Олефины	2,7	3,3	3,7	4,0
Ароматические углеводороды	5,1	5,7	6,9	6,3
Нафтенновые углеводороды	9,3	4,0	3,5	5,7
Выход газовой фазы	7,5	13,3	18,7	25,5
Выход жидкой фазы	92,5	86,7	81,3	74,5
Конверсия	54,3	56,8	74,0	92,0

Таблица 4 – Гидропереработка тетрадекана на КГИ-8 при 3,0 МПа

Продукты в жидкой фазе, %	Т, °С			
	320	350	380	400
Парафины	75,0	60,8	50,1	37,4
Изо-алканы	17,1	24,2	28,5	37,7
Олефины	2,2	2,5	2,9	2,6
Ароматические углеводороды	3,7	8,9	14,8	15,7
Нафтенновые углеводороды	2,0	3,6	3,7	6,6
Выход газовой фазы	12,0	27,0	39,0	49,0
Выход жидкой фазы	88,0	73,0	61,0	51,0
Конверсия	35,0	37,0	71,0	84,0

Таблица 5 – Гидропереработка тетрадекана на КГИ-9 при 3,0 МПа

Продукты в жидкой фазе, %	Т, °С			
	320	350	380	400
Парафины	76,9	68,4	52,8	46,8
Изо-алканы	13,4	18,7	26,9	30,5
Олефины	0,5	0,7	0,9	1,2
Ароматические углеводороды	6,2	8,9	16,4	19,2
Нафтенновые углеводороды	3,0	3,3	3,0	2,3
Выход газовой фазы	13,8	16,9	34,7	43,4
Выход жидкой фазы	86,2	83,1	65,3	56,6
Конверсия	38,8	55,6	72,3	83,4

В целом, для всех изученных катализаторов с ростом температуры реакции степень конверсии тетрадекана возрастает. При этом повышается содержание C_1 - C_4 -алканов. Анализ результатов, полученных при превращении тетрадекана, свидетельствуют о том, что разработанные модифицированные цеолитсодержащие катализаторы КГИ-1, КГИ-2, КГИ-3, КГИ-8, КГИ-9 проявляют полифункциональные свойства и одновременно проводят реакции изомеризации n -алканов, дегидрирования, дегидроциклизации с получением ароматических углеводородов.

Катализаторы КГИ-3, КГИ-8 испытаны в процессе гидропереработки дизельной фракции нефти (таблица 6). С ростом температуры процесса до 400°С содержание серы на катализаторе КГИ-8 уменьшается от 0,141 до 0,061%, на КГИ-3 – до 0,08%.

Таблица 6 – Гидроочистка и гидроизомеризация дизельной фракции на катализаторах КГИ-3 и КГИ-8 при 3,0 МПа

Катализатор	Температура процесса, °С	Массовая доля серы, %	Температура застывания, °С	Температура помутнения, °С	Выход, %
Исходная дизельная фракция		0,141	- 27	–	
КГИ-3	380	0,07		–	91,7
	400	0,08	- 55		89,3
КГИ-8	320	0,109	- 45	- 40	96,8
	350	0,098	- 54	- 48	94,5
	380	0,061	- 55	- 52	92,5
	400	0,059	- 58	- 58	91,1

Температура застывания дизельной фракции после ее гидропереработки на катализаторах КГИ-3 и КГИ-8 снизилась на 18-31°С по сравнению с исходным сырьем. Наибольшее снижение

температуры застывания наблюдается на катализаторе КГИ-8. После гидропереработки дизельной фракции при 400°C на этом катализаторе температура застывания дизельного топлива понижается до минус 58°C, выход жидкой фазы равен 91,1%. Изучение процесса гидропереработки дизельной фракции на катализаторах КГИ показало, что одновременно протекают реакции гидроочистки, гидроизомеризации и гидрокрекинга. Например, после гидропереработки дизельной фракции нефти на катализаторе КГИ-3 при 400°C содержание серы снижается от 0,141 до 0,075%, а температура застывания меняется от минус 27 до минус 55°. На катализаторе КГИ-8 уже при 380°C содержание серы уменьшается с 0,141 до 0,070%, температура застывания снижается от минус 27 до минус 55°C.

Исходная дизельная фракция характеризуется большим содержанием н-алканов, которые застывают при более высоких температурах, по сравнению с их разветвленными аналогами. При гидропереработке дизельных фракций на полифункциональных катализаторах КГИ в результате реакции гидроизомеризации н-алканов и частичного гидрокрекинга высокомолекулярных углеводородов температура застывания понижается до минус 58°C. Степень гидрокрекинга сырья до C₁-C₄-углеводородов невелика и составляет 3,2-8,9%. Остаточное содержание серы при 400°C составляет 0,08-0,059%. Зимние сорта дизельного топлива, полученные при переработке дизельной фракции нефти на катализаторах КГИ, имеют температуры застывания минус 45-58°C и являются экологически чистыми. Присутствие изоалканов и ограниченное содержание ароматических и олефиновых углеводородов положительно влияет на качество дизельного топлива – снижается температура застывания и помутнения, дымность и др

Физико-химические характеристики новых цеолитсодержащих алюмооксидных катализаторов группы КГИ (КГИ-1, КГИ-2, КГИ-3, КГИ-8, КГИ-9), модифицированных металлами с переменной валентностью (никель, кобальт, вольфрам, цирконий) и фосфором, исследованы с помощью комплекса физико-химических методов: электронная микроскопия, БЭТ (таблица 7).

Таблица 7 – Состав катализаторов и способ их приготовления

Катализатор	Состав	Способ приготовления	S, м ² /г
КГИ-1	Ni-Mo-P-M/Al ₂ O ₃ +60%ZSM	Совместная пропитка	323,6
КГИ-2	Co-Mo-P-M/Al ₂ O ₃ +60%ZSM	То же	335,2
КГИ-3	W-Co-P-M/Al ₂ O ₃ +60%ZSM	«	277,0
КГИ-8	Ni-Mo-P-M/Al ₂ O ₃ +30%ZSM	«	294,5
КГИ-6	Co-Mo-P-M/Al ₂ O ₃ +30%ZSM	«	272,5
КГИ-7	Co-W-Zr/Al ₂ O ₃ +30%ZSM	«	258,3
КГИ-9	Ni-Mo-P-M/Al ₂ O ₃ +30%ZSM	Ступенчатая пропитка	145,6

С помощью метода БЭТ показано, что удельная поверхность катализаторов группы КГИ колеблется в пределах 272,5–335,2 м²/г, за исключением катализатора КГИ-9. Величина его поверхности наименьшая – 145,6 м²/г.

Природа компонентов сложных полиметаллических катализаторов гидропереработки углеводородов оказывает существенное влияние на дисперсность и состояние активных центров. На поверхности Co-Mo-P-M/Al₂O₃+60%ZSM катализатора (где М = редкоземельный элемент) преобладают образования с d ≈ 4,0-6,0 нм, состоящие из AlM₃, Co₂O₃, Co₂SiO₃, M₆O₁₁ (рисунок 1).

Кобальт образует на поверхности единичные структуры металлического Co⁰ с d ≈ 2,5 нм. Кроме того обнаружены: скопления (d ≈ 15,0 нм) мелких (d ≈ 2,5 нм) частиц CoSi, CoSi₂, MoPCo₂; частицы пластинчатого типа (d ≈ 15,0 нм), состоящие из MoPCo₂Si, CoO, Mo₃Si; полупрозрачные структуры (d ≈ 2,5 нм) MoO(OH)₂, Co₂O₃, MoP₂, Co₃Al₃Si₄, SiP₂O₇; скопления частиц с d ≈ 6,0-10,0 нм, в состав которых входят MP, MoO₃, Mo₃Si.

С применением электронной микроскопии исследован Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+30%ZSM, синтезированный путем одновременной (КГИ-8) и ступенчатой (КГИ-9) пропиткой. Установлено, что на поверхности катализатора КГИ-8 преобладают высокодисперсные структуры AlNi, Ni₂O₃, Mo₃O₅, Mo₅Si₃ с d ≤ 2,0 нм. Имеются равномерно расположенные небольшие скопления частиц

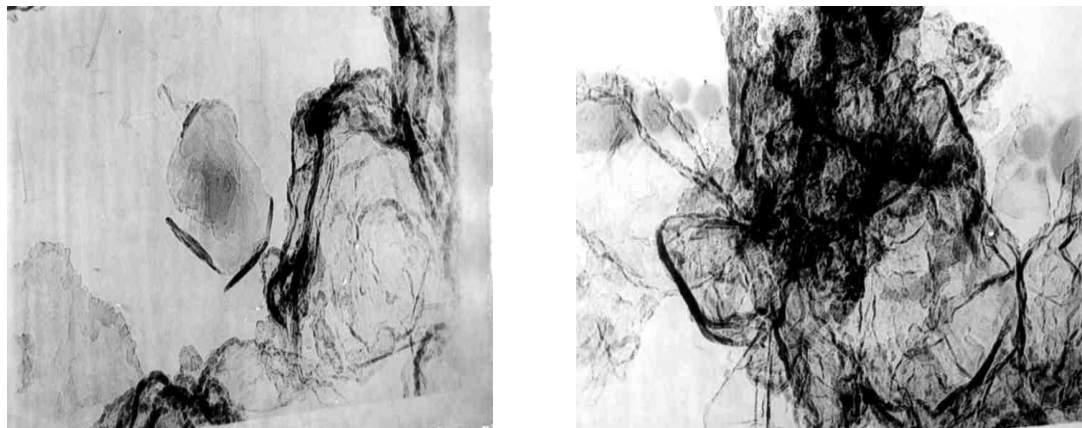


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки Co-Mo-P-M/Al₂O₃+ZSM (КГИ-2), приготовленного совместной пропиткой

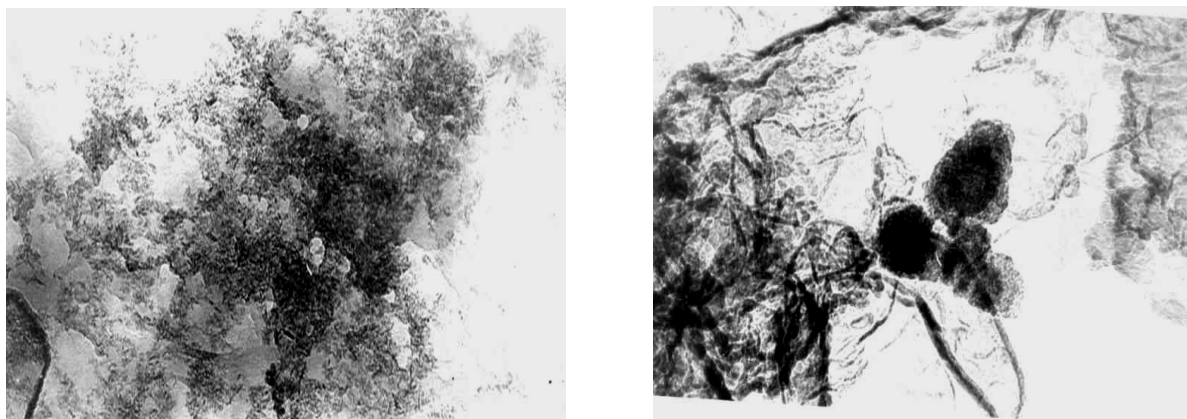


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+30%ZSM (КГИ-8), приготовленного совместной пропиткой

MoNiSi, Ni₂O₃, MoSi₂, M₆O₁₁ с $d \gg 6,0-10,0$ нм. Кроме того, окисленные состояния никеля Ni₂O₃ образуют единичные островки, размер которых колеблется от 5,0 до 10,0 нм (рисунок 2).

Поверхность катализатора КГИ-9, приготовленного методом ступенчатой пропитки, более неоднородна по сравнению с КГИ-8 (рисунок 3).

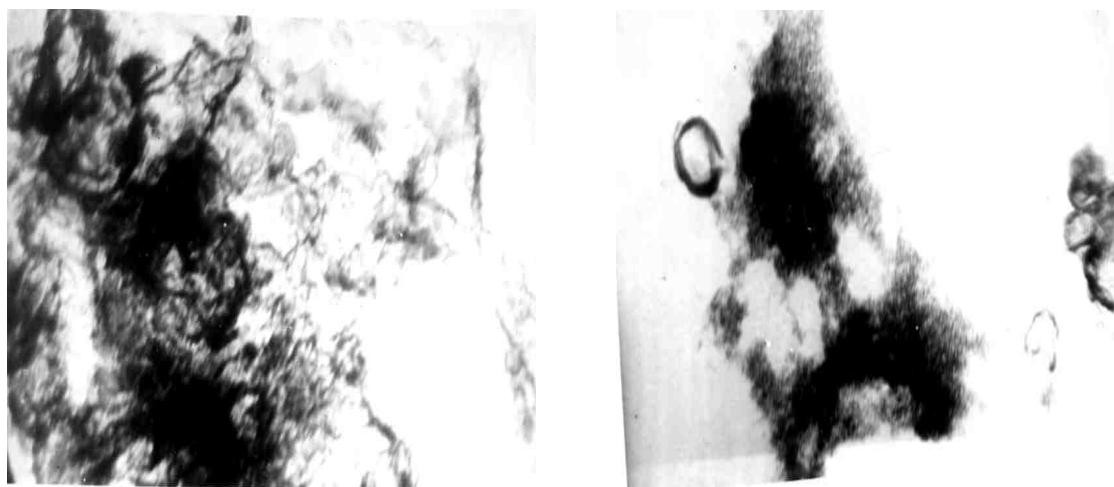


Рисунок 3 – Электронно-микроскопические снимки Ni-Mo-P-M/ Al₂O₃+ZSM (КГИ-9), приготовленного методом ступенчатой пропитки.

Так, обнаружены плотные крупные агрегаты, по краю которых располагаются частицы с $d \approx 10,0-15,0$ нм, состоящие $\text{Mo}_5\text{O}_7(\text{OH})_2$, MoO_3 , NiMoO_4 , NiOOH , AlM_3 , MP и M^0 (где M = редкоземельный элемент), MoNiP , Ni_2O_3 . Имеются многочисленные рыхлые образования с $d = 3,0-5,0$ нм, идентифицированные как смесь фаз Mo_3O_5 , Mo_5Si_3 , M_6O_{11} , Al_3Ni , Ni_2O_3 , MP_2 и скопления частиц с $d = 3,5-4,0$ нм, состоящие из AlNi_2Si и Mo_3O_5

Необходимо отметить, что исследования методом электронной микроскопии показали, что частицы на поверхности катализаторов КГИ являются высокодисперсными. В зависимости от природы металла-модификатора, количества вводимого цеолита и способа приготовления их размер колеблется от 2,0 до 10,0-20,0 нм. Для всех катализаторов группы КГИ характерно внедрение металлов-модификаторов в структуру матрицы с образованием AlM_3 , CoSi , CoSi_2 , MoPCo_2Si , $\text{Co}_3\text{Al}_3\text{Si}_4$, Mo_3Si , Co_2Si , Mo_5Si_3 , AlNi , MoNiSi , MoSi_2 , AlNi_2Si , AlCo_2Zr , $\text{W}(\text{Si},\text{Al})_2$ и др. Эти структуры могут функционировать как льюисовские кислотные центры. А фосфорсодержащие центры SiP_2 , MP_2 , MoNiP , MP и Co_2P также являются достаточно сильными кислотными центрами [6] Модифицирование катализаторов приводит к образованию высокодисперсных гетероядерных кластеров сложного состава, активных в реакциях гидроочистки и гидроизомеризации дизельных фракции нефти [2, 7].

Таким образом, модифицирование металлами с переменной валентностью позволяет регулировать гидроизомеризующую, гидрообессеривающую и гидрокрекирующую активность катализаторов при гидропереработке дизельной фракции нефти и дает возможность получать малосернистое низкосажающее дизельное топливо.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л. Новые катализаторы гидрооблагораживания нефтяных фракций и опыт их эксплуатации // Катализ в промышленности. – 2003. – № 2. – С. 30-36.
- [2] Нефедов Б.К. Технологии и катализаторы глубокой гидроочистки моторных топлив для обеспечения требований нового стандарта Евро-4 // Катализ в промышленности. – 2003. – № 2. – С. 20-27.
- [3] Ирисова К.Н., Талисман Е.Л., Смирнов В.К. Проблемы производства дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – № 1-2. – С. 21-24.
- [4] Зуйков А.В., Чернышева Е.А., Хавкин В.А. Особенности гидрирования полициклических ароматических углеводородов в условиях получения низкосернистого дизельного топлива процессом гидроочистки // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 5. – С. 23-27.
- [5] Файрузов Д.Х., Файрузов Р.Х., Ситдикова А.В., Баулин О.А., Рахимов М.Н. Производство сверхмалосернистого дизельного топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 6. – С. 12-18.
- [6] Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. – Новосибирск: Наука, 1992. – 225 с.
- [7] Стахеев А.Ю., Ткаченко О.П. Структура металлнанесенных катализаторов по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журнал физической химии. – 1998. – № 2. – С. 2118-2128.

REFERENCES

- [1] Smirnov V.K., Irisova K.N., Talisman E.L. *Catalysis in industry*. **2003**, 2, 30-36 (in Russ).
- [2] Nefedov B.K. *Catalysis in Industry*. **2003**, 2, 20-27 (in Russ).
- [3] Irisova K.N., Talisman E.L., Smirnov V.K. *Chemistry and technology of fuels and oils*. **2003**, 1-2, 21-24 (in Russ).
- [4] Zuykov A.V., Chernyshev E.A., Khavkin V.A. *Refining and Petrochemicals*. **2012**, 5, 23-27 (in Russ).
- [5] Fairuz D.H., Fairuz A.D., Sidiqova A.V., Baulin O.A., Rakhimov M.N. *Refining and Petrochemicals*. **2009**, 6, 12-18 (in Russ).
- [6] Paukshtis E.A. *Infrared spectroscopy in heterogeneous acid-base catalysis*. *Novosibirsk: Nauka*, **1992**, 225 (in Russ).
- [7] Staheev A., Tkachenko O.P. *Journal of Physical Chemistry*. **1998**, 2, 2118-2128 (in Russ).

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ И ТЕТРАДЕКАНЫ

Б. Туктин, М. Жеделхан, Е. Жандаров, Л. Б. Шаповалова

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

Тірек сөздер: тетрадекан, цеолит, катализатор, дизель отыны, гидроочистка.

Аннотация. КГИ тобындағы модифицированые цеолитовые катализаторы дизельной фракции и тетрадекан гидроочистка процесінде зерттелді. КГИ-8 катализаторында кату температурасының төмендеуі ең көп мөлшерде анықталды. Дизель фракциясын КГИ-8 катализаторында гидроочисткадан кейін дизель отынының кату температурасы минус 27°С-тан минус 58°С-қа дейін төмендеді, күкірттің мөлшері 0,141%-дан 0,061%-ға дейін төмендеді, сұйық фазаның шығымдылығы 91,1%.

Поступила 11.11.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 44 – 48

ELECTROCHEMICAL WAY OF RECEIVING SULFIDE OF ZINC

A. B. Bayeshov, A. E. Konurbayev, M. T. Sarbayeva

JSC, D. V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail:

Key words: electrolysis, polarization, concentration, luminescence, zinc sulfide.

Abstract. In this scientific work in the first it is investigated process of electrolysis in sodium hydroxide of anode electrodes of zinc and it is gray - graphite cathodic electrodes. Isledovano influence of such parameters, as, current protnost, concentration of solution and temperature of electrolyte. Results of research showed on formation of sulfide of zinc.

УДК 541.13

МЫРЫШ СУЛЬФИДІН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН АЛУ

A. B. Баешов, A. E. Қоңырбаев, M. T. Сарбаева

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

Тірек сөздер: электролиз, поляризация, концентрация, люминесценттік қабілет, мырыш сульфиді.

Аннотация. Бұл ғылыми еңбекте алғаш рет натрий гидроксиді ерітіндісінде мырыш аноды және күкірт-графит катоды электродтарын қолданып, гальваностатикалық жағдайда электролиз жүргізілген. Мырыш электродының электрохимиялық қасиеттеріне әртүрлі параметрлердің: ток тығыздығы, ерітінді концентрациясы және электролит температурасының әсері зерттелінді. Зерттеу нәтижелері мырыш сульфидінің түзілетіндігі көрсетілді.

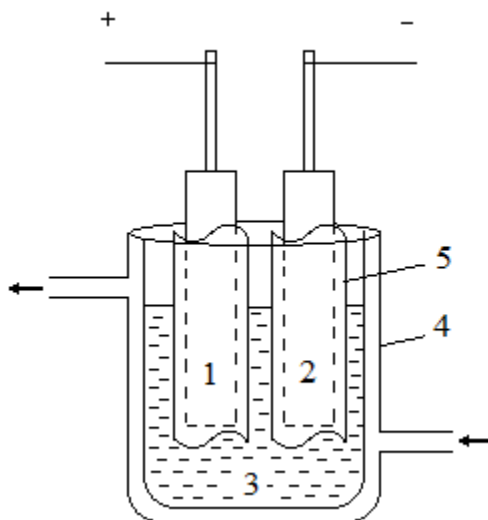
Мырыш сульфиді – ZnS люминесценттік қабілетке ие, бұл қасиеттінің болуына құрамында өте аз мөлшерде металл күйіндегі мыс (жасыл түсті шағылысу), кадмий және күмістің (көк түсті шағылысу) болуы жеткілікті [1]. Осы қасиеттеріне орай мырыш сульфиді түрлі өндіріс салаларында және әртүрлі бағытта қолданыс тауып келеді. Атап айтсақ, түрлі-түсті киноскоп өндірісінде, рентген трубкаларында, шағылмалы бағдарларда және т.б. Жартылай өткізгіштік қасиеті негізінде, жартылай өткізгішті лазерлерде де жиі қолданады. Өндірісте алынған мырыш сульфиді өте таза және жоғары сапалы бола бермейді. Сондықтан 100% -ды тазалықпен мырыш сульфидін алу үшін әдетте электрохимиялық әдіс қолданылды. Әдетте бұл әдіспен алынған металл тұздарының тазалығы жоғары болатындықтан химиялық реактив ретінде де пайдалануға болады.

Мырыш сульфиді ақ түсті ұнтақ. Суда ерімейді, ал ылғалды ауада мырыш сульфатына дейін тотықсызданады [2].

Мырыш сульфидін өндірісте күкіртті сутек газын мырыш тұздарынан өткізу арқылы алады. Дәл осындай қосылысты, мырыш және күкірт ұнтақтарының қоспасына соққы толқындарымен әсер ету арқылы алуға да болады. Ал табиғатта мырыш сульфиді сфалерит және вюрцит минералдары түрінде кездеседі. Мырыш сульфидінің негізгі шикізат көзі болып осы сфалерит болып табылады [3].

Тәжірибелер сыйымдылығы 200 мл термостатталған электролизерде, ерітіндіні араластырусыз 60 °С температурада жүргізілді (1-сурет). Электролит – NaOH ерітіндісі. Электродтар ретінде –

тазалығы 99,98% болатын мырыш және (50:50 қатынасындағы) күкірт-графиттен тұртын композициялы электрод қолданылды [4]. Күкірт-графит және мырыш электродтары тығыз тоқылған арнайы мата қапшыққа салынды. Түзеткіштен алынатын ток мөлшері лабораториялық трансформатор (ЛАТР) арқылы реттеліп отырды. Электролиз ұзақтығы – 3,0 сағат. Металл электродының салмағының өзгеруіне және ерітіндідегі түзілген тұнбаның мөлшеріне қарап, олардың ток бойынша шығымдары есептелінді.



1-сурет – Мырыш сульфидін алуға арналған қондырғының құрылысы:
1 – мырыш электроды; 2 – күкірт-графит композициялы электроды (S:C = 50:50);
3 – электролит (NaOH); 4 – термостатталған электролизер; 5 – арнайы жасалған мата қапшық (диафрагма)

Анодта мырыш электроды тотығып Zn^{2+} иондарын түзе ерітіндіге өтеді:



Ал, катодта күкірт тотықсызданып, полисульфид иондарын түзе ерітіндіге өтеді:



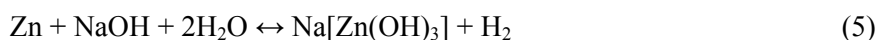
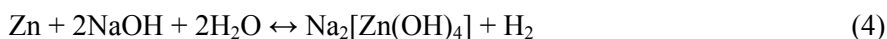
Нәтижесінде, мырыштың катиондары сульфид аниондарымен ерітінді көлемінде әрекеттесіп, мырыш сульфиді қосылысы түзіледі:



Концентрациясы жоғары сілтілі ерітінділерде мырыш иондары сілтілі ортадағы гидроксид-иондарымен қосылып, цинкаты қосылыстар түзілуі мүмкін: $Na[Zn(OH)_3]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$.

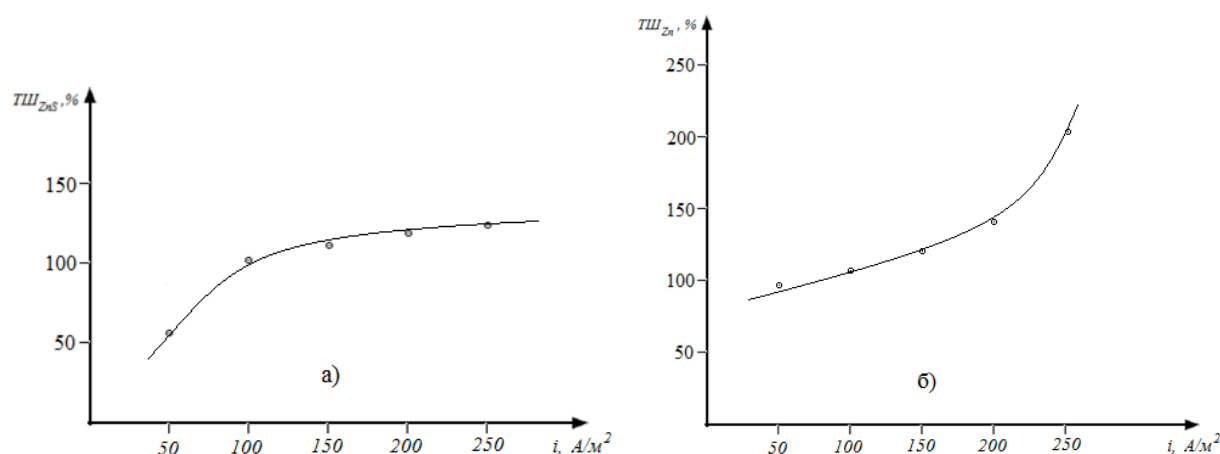
Мырыш сульфиді тұнбаның түзілуіне (а) және мырыш электродының (б) еруінің ток бойынша шығымдарына электродтағы ток тығыздығының әсері $50-250 \text{ A/m}^2$ аралығында зерттелінді (2-сурет). Тізбектен өткен токтың тығыздығы артқан сайын мырыш сульфидінің түзілуінің және мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымнан жоғарылағанын байқауға болады.

Мырыш электродынан 100% жоғары ток бойынша шығыммен еруі, мырыш электродының химиялық (4) және (5) реакциялары бойынша да еруімен түсіндіріледі. Мысалы, мырыш электроды натрий гидроксидінің концентрациясына байланысты төменгі реакциялар бойынша NaOH-мен әрекеттесе алады:

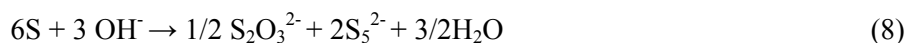


Сілтілі ерітіндіде күкірт, сілті концентрацияларына байланысты төменгі химиялық реакциялар нәтижесінде әрекеттеседі [6]:





2-сурет – Мырыш сульфидінің (а) түзілуінің және электродтың еруінің (б) ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері:
 $C_{\text{NaOH}} = 2,5\text{M}$; $\tau = 3,0\text{ сaғ}$; $t = 60\text{ }^\circ\text{C}$



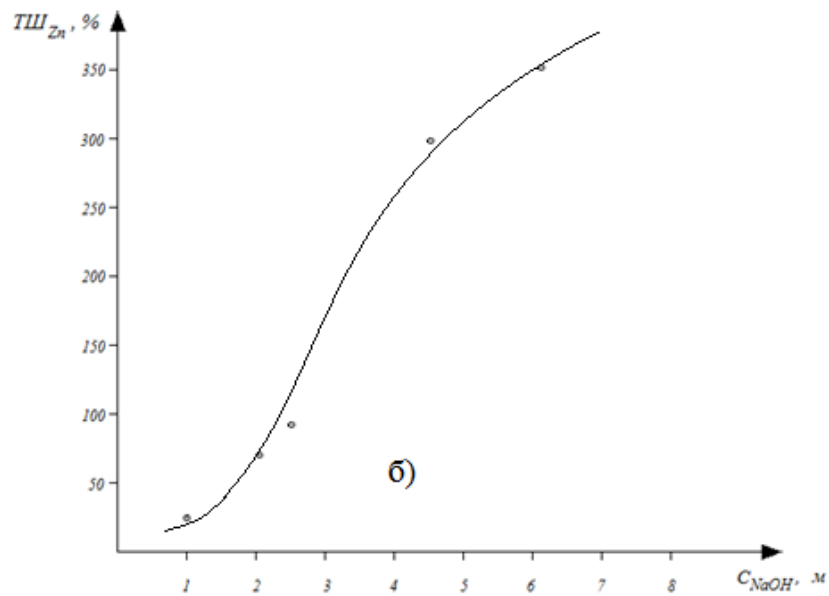
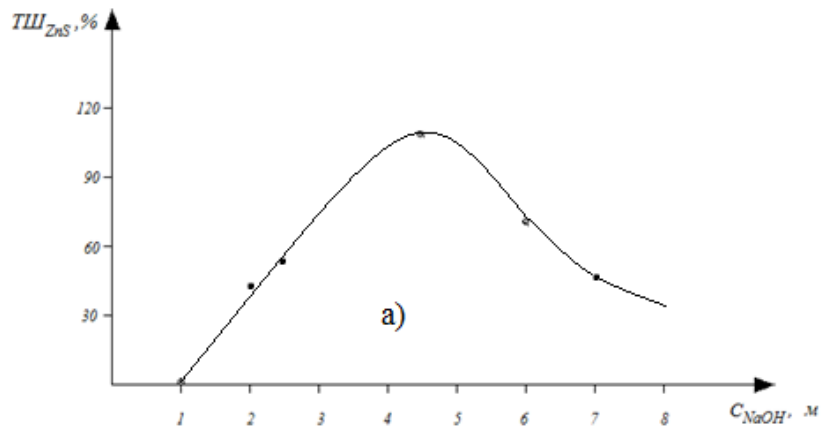
$\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ және $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ цинкат комплекстерінің тұрақсыздық константасының мәндері сәйкесінше $4,3 \cdot 10^{-15}$, $4,3 \cdot 10^{-16}$ -ға тең, ал мырыш сульфидінің ерігіштік көбейтіндісінің мәні $7,4 \cdot 10^{-27}$ [7], сол себепті мырыш цинкаты құрамындағы мырыш ионы күкірт сульфиді және полисульфид иондарымен әрекеттесіп, мырыш сульфиді түзіледі.

Натрий гидроксидінің концентрациясы артқан сайын ZnS тұнбаның түзілуінің ток бойынша шығымы (а) алғашқыда жоғарылап, сонан соң аздап төмендейді. Бұл құбылысты, мырыш цинкаты оксокомплекстерінің түзілуімен байланысты деп түсіндіруге болады. Шамасы мырыш цинкаты оксокомплексдердің түзілуі, мырыштың активтілігін төмендетіп, оның сульфидінің түзілу жылдамдығын төмендетеді. Ал мырыштың цинкатты комплексінің түзілуі оның еру жылдамдығын, демек еруінің ток бойынша шығымын жоғарылатады. Сол себепті металдың еруінің ток бойынша шығымы (б) 350%-ға дейін жетеді.

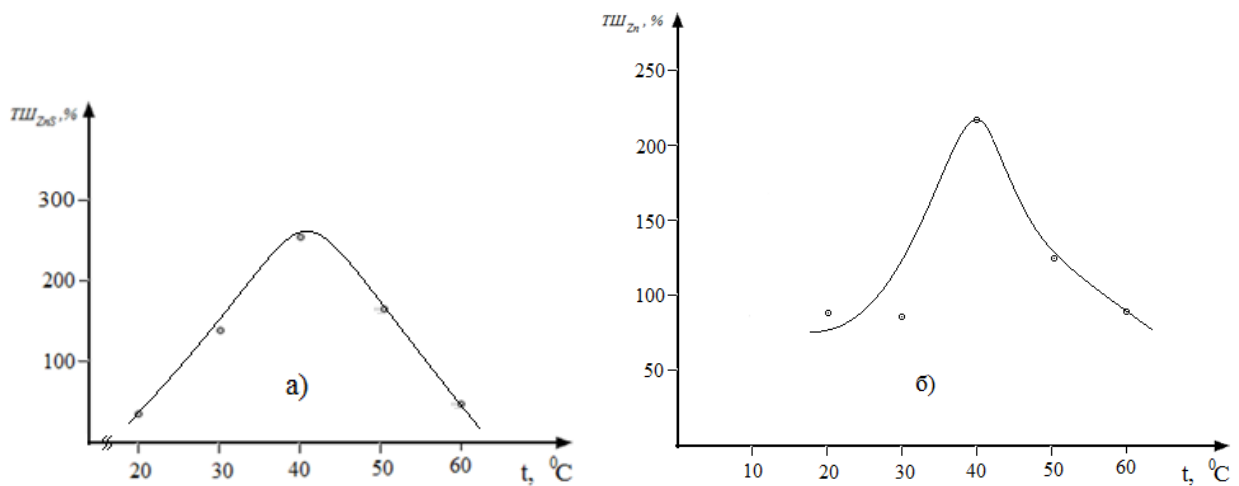
Мырыш және композициялы күкірт-графит электродтарын натрий гидроксидінің сулы ерітіндісінде поляризациялағанда: мырыш сульфидінің ZnS түзілуінің және мырыштың еруінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері $20\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$ аралығында қарастырылды (4-сурет). Электролит температурасының артуымен, ZnS түзілуі мен мырыштың еруінің ток бойынша шығымы алғашқыда артып, соңынан төмендейді. Шамасы, бұл кезде ерітіндідегі разрядталған иондардың диффузиялық қозғалысының артуы, мырыш электродының өз сульфиді қабатымен толық қаптауының нәтижесінде деп жорамалдауға болады. одан басқа температура жоғарылаған сайын сутегі және оттегі газдарының бөліну аса кернеулігінің төмендейтіндігін де ескеру керек.

Ерітіндідегі түзілген тұнбаны сүзіп, жуып-шайғаннан соң, жабық ыдыста кептірілген ақ түсті ұнтақты рентгено фазалық анализбен анықтағанда, зерттеу нәтижелері, ZnS қосылысының түзілетіндігін көрсетті (сурет-5).

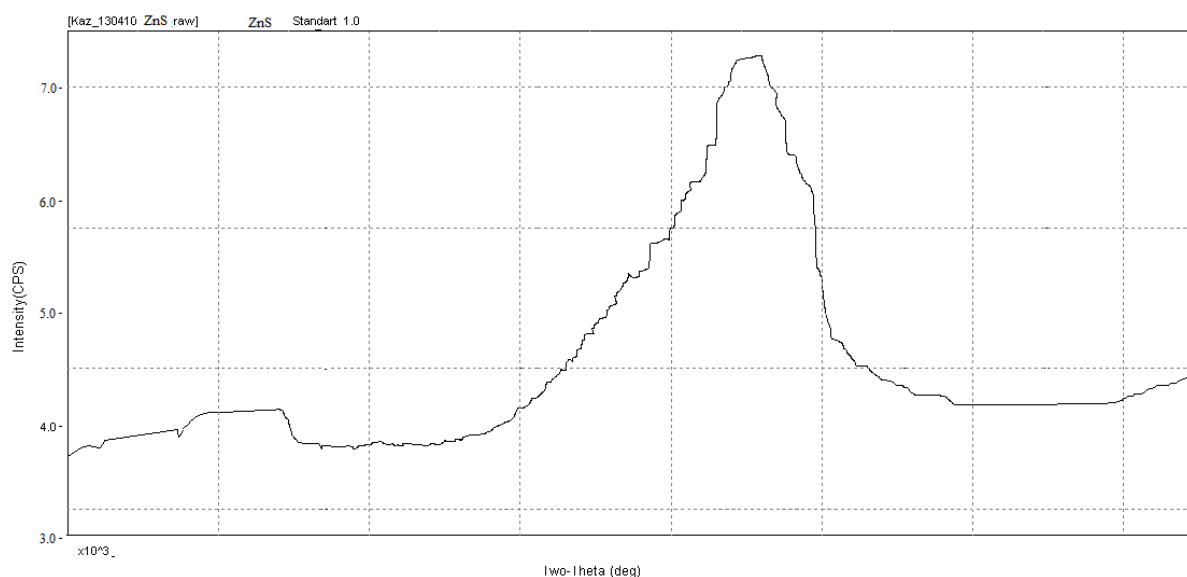
Барлық рефлексер мырыштың (II) сульфидінің фазаларына сәйкес: 3.12_x ; 1.90_5 ; 1.63_4 ; (ASTM 39-1363) 3.00A^0 ; $1,85\text{A}^0$; 1.63A^0 .



3-сурет – Мырыш сульфидінің түзілуінің (а) және мырыштың еруінің (б) ток бойынша шығымына натрий гидроксиді концентрациясының әсері:
 $i = 50 \text{ A/m}^2$; $\tau = 3,0 \text{ сағ}$; $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$



4-сурет – Мырыш сульфидінің түзілуінің (а) және мырыштың еруінің (б) ток бойынша шығымына электролиз уақытының әсері: $C_{NaOH} = 2,5 \text{ M}$; $i = 50 \text{ A/m}^2$; $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$



5-сурет – Электролиз нәтижесінде түзілген қосылыстың рентгено фазалық анализ (РФА) нәтижесі

Сонымен, жүргізілген ғылыми жұмыста алғаш рет, натрий гидроксиді ерітіндісінде мырыш аноды және күкірт-графит катоды электродтарын қолданып, гальваностатикалық жағдайда электролиз жүргізгенде мырыш сульфидінің түзілетіндігі анықталды. Бұл зерттеу нәтижелері негізінде таза мырыш сульфидін алуға болатындығы көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия: учебник. – М.: Высшая школа, 2000. – 592 с.
- [2] Горбунов А.И. и др. Теоретические основы общей химии: учебник. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. – 777 с.
- [3] Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. – 2nd ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. – 1340 p.
- [4] Башов А., Конурбаев А., Иванов Н. Способ изготовления сераграфитового композиционного электрода // Иннов. патент РК № 28116, бюл. № 2, 2014.
- [6] Справочник химии. – Т. 3. – М.-Л.: Химия, 1964. – 1205 с.
- [7] Башов А., Жданов С.Н., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. – Алматы: Ғылым, 1997. – 160 с.

REFERENCES

- [1] Karapetyants M.H., Drakin S.I. Obshaya i neorganicheskaya himiya. M.: 2000. P. 592 (in Russ).
- [2] Gorbunov A.I. Teoreticheskie osnovi obshey himii. M., 2004. P/ 777 (in Russ).
- [3] Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. 1998. P. 1340 (in Engl).
- [4] Bayeshov A., Konurbayev A., Ivanov N. Sposob izgotovleniya seragrafitovy kompozisionnogo elektroda. Patent RK N 28116, bulletin N 2, 2014 (in Russ).
- [6] Spravochnik himii. M-L., 1964. P. 1205 (in Russ).
- [7] Bashov A., Zhdanov S.N., Tulebayev A.K. i dr. Electrohimiya seri i eyo soedinenii. Almaty, 1997. P. 160 (in Russ).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА

А. Б. Башов, А. Е. Конурбаев, М. Т. Сарбаева

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

Ключевые слова: электролиз, поляризация, концентрация, люминесценция, сульфид цинка.

Аннотация. Впервые показано, что при поляризации цинкового анода и сера-графитового композиционного электрода и проведении электролиза в щелочном водном растворе формируется осадок сульфида цинка. Исследовано влияние таких параметров, как, плотность тока, концентрация раствора и температура электролита на образование сульфида цинка.

Поступила 12.11.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 49 – 54

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF LEAD ELECTRODE
IN WATER CHROMIUM SOLUTIONS****G. T. Sarbayeva¹, K. T. Sarbayeva¹, A. B. Bayeshov², E. J. Tuleshova¹**¹H. A. Yassawe International Kazakh-Turkish University, Turkestan, Kazakhstan²JSC, D. V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

Key words: plumbum, polarization curves, equilibrium potential, electrode, «cathode-anode», «anode-cathode».

Abstract. To synthesize the lead chromate was investigated the electrochemical behavior of the lead electrode. The nature of the electrode processes occurring in the lead electrode in a solution of chromate was examine with construction the potentiodynamic polarization curves in various conditions.

УДК 541.13

**ҚОРҒАСЫН ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ СУЛЫ ХРОМАТ
ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТИ****Г. Т. Сарбаева¹, Қ. Т. Сарбаева¹, Ә. Б. Баешов², Э. Ж. Тулешова¹**¹Қ. А. Ясауи атындағы Халықаралық Қазақ-Түрік университеті, Түркістан, Қазақстан,²«Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қорғасын, поляризациялық қисық, тепе-теңдік потенциалы, электрод, «котод-анод», «анод-катод».

Аннотация. Қорғасын хроматын синтездеу мақсатында қорғасын электродының сулы хроматты ерітінділердегі электрохимиялық қасиеті зерттелінді. Хромат ерітіндісінде қорғасын электродында жүретін электродтық процестердің табиғаты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісімен түрлі жағдайларда зерттелді.

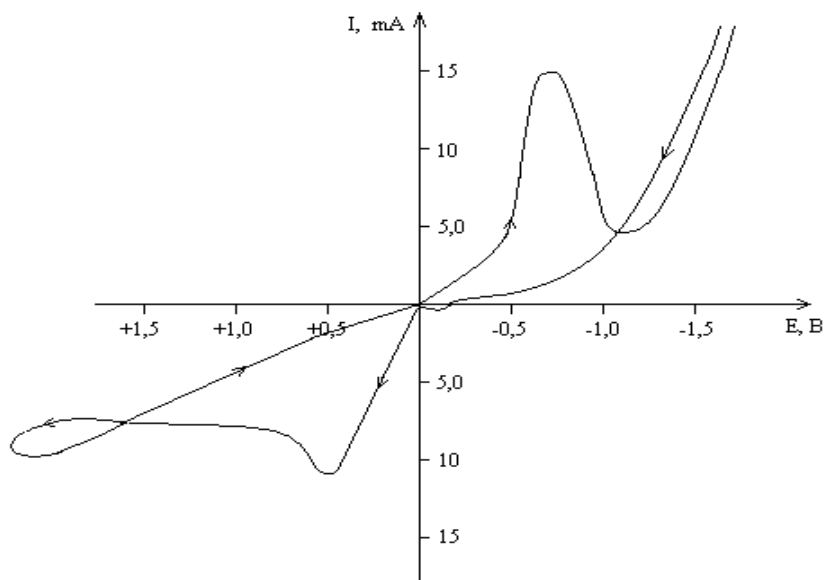
Қазіргі кезде түсті металдардың бейорганикалық қосылыстарын синтездеуде тұрақты және өндірістік жиіліктегі айнымалы токтар электролизі қолданылып тиімді нәтижелер беріп, өндірістерде кеңінен қолданылып келеді [1]. Электрохимиялық әдістер арқылы қалдықсыз технологияны жасау және оны жетілдіру шаралары бірқатар экологиялық мәселені шешудің де тиімді әдісі болып отыр. Жүргізілген ғылыми жұмыстардың нәтижелері көптеген металдардың тұздарын алудың қарапайым тәсілдерін жасаудың тиімді мүмкіндіктерін көрсетеді [2].

Электролиз арқылы әртүрлі металдардың бейорганикалық қосылыстарын алу әдісінің бірқатар артықшылықтары бар екендігі белгілі [3]. Осыған байланысты ұсынылып отырған ғылыми зерттеу жұмысының мақсаты қалдықсыз технологияны жүзеге асыру мақсатында, электролиз процесі арқылы металл қалдықтарынан олардың маңызы бар бейорганикалық қосылыстарын алу мүмкіншіліктерін анықтау болды.

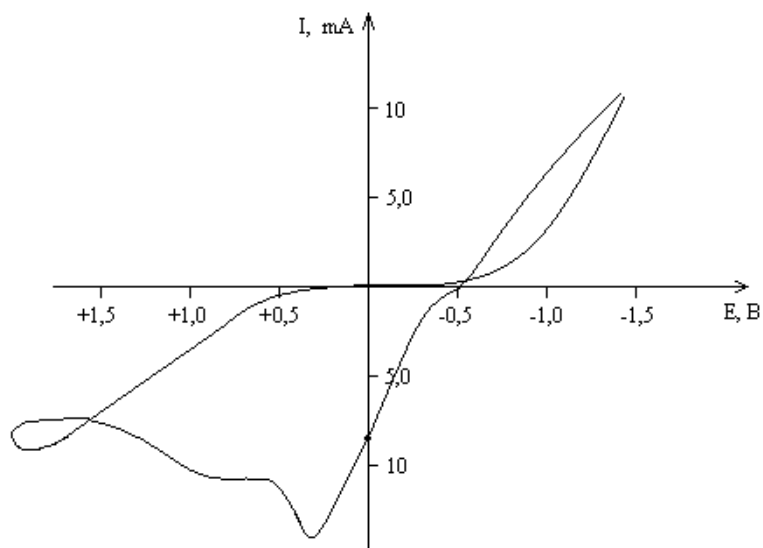
Электрохимиялық зерттеулер СВА-1В герметикалық ұяшықты потенциостатта 25 °С температурада жүргізілді. Жұмысшы электроды ретінде тазалығы 99,98% болатын қорғасын сымы пайдаланылды. Электролит – әртүрлі концентрациядағы сірке қышқылы мен калий нитраты қатысында K_2CrO_4 ерітіндісі (100 г/л).

Қорғасын теріс потенциалға ие металл болғандықтан, сутегі иондарымен әрекеттесіп, қосымша металл иондары және сутегі газы түзіле алады. Хромат ерітіндісінде қорғасын электродында жүретін электродтық процестердің табиғатын потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісімен зерттеу түрлі жағдайларда жүргізілді.

$K_2CrO_4 + CH_3COOH + KNO_3$ ерітінділер қоспасында анод-катод және катод-анод бағытында түсірілген потенциодинамикалық циклды поляризациялық қисықтар 1-суретте (а, б-қисықтар) көрсетілген.



а)

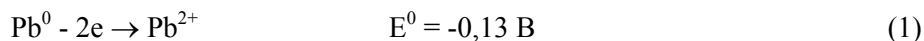


б)

1-сурет – Қорғасын электродында $K_2CrO_4 + CH_3COOH + KNO_3$ ерітінділер қоспасында түсірілген анод-катод (а) және катод-анод (б) потенциодинамикалық циклды поляризациялық қисықтар.

$K_2CrO_4 = 0,25н$, $CH_3COOH = 1,0н$; $KNO_3 = 1,0н$
 $t = 25^0C$, $v = 10 мВ/с$

Қорғасын электродын ерітіндіге салып, потенциал бағытын анодтық аймаққа бағыттағанда анод-катод циклдык вольтамперограммада $E = -0,46 - 0,5В$ потенциалдар аралығында ток максимумы тіркеледі (1 а-сурет), бұл жағдай қорғасын электродының активті еруіне сәйкес қорғасын (II) иондарының түзілуімен байланысты:

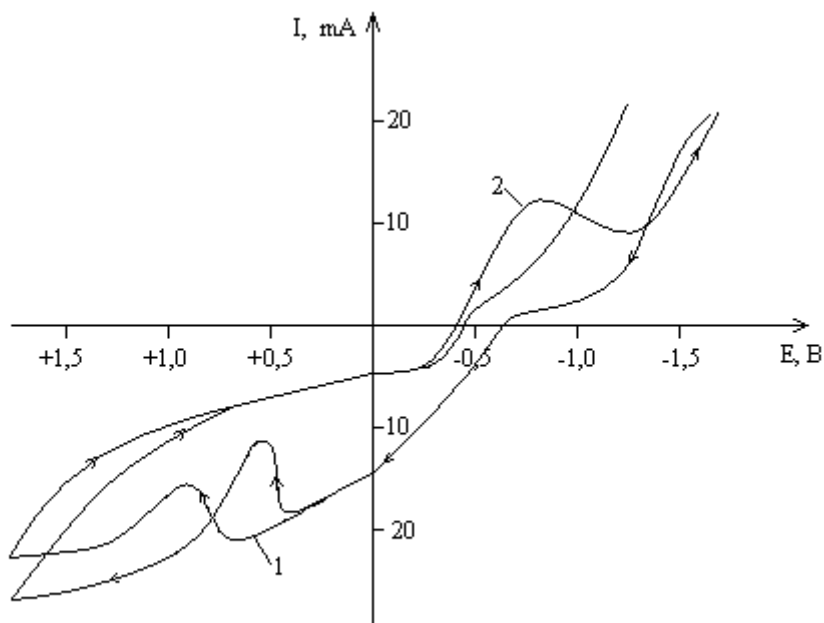


Онан әрі жоғары анодтық потенциалдар аймағында, электрод бетінде қиын еритін сары түсті қосылыстың – $PbCrO_4$ түзілетінін байқауға болады. Бұл жағдай қорғасын электродының бетін экрандап, нәтижесінде ток мәні төмендейді. Аталған процесс электрод бетінде үнемі жүретіндіктен «плюс» 2,0 вольтқа дейін оттегінің бөлінуі байқалмайды. Оттегі газы электрод бетінде PbO_2 түзілгеннен кейін ғана бөлінетіндігі әдебиеттен белгілі [4].

Потенциал бағытын катодтық аймаққа өзгерткенде «минус» 0,5В потенциал аралығында катодтық максимум пайда болады, бұл анодтық процесс кезінде түзілген өнімдердің тотықсыздануына сәйкес келеді. Ал потенциал «минус» 1,0В-теріс потенциалдарда полярограммада сутегі иондарының тотықсыздану тогы тіркеледі.

Катод-анод поляризациялық қисығында, потенциал мәнін теріс потенциалдар жағына ығыстырғанда, полярограммада қорғасын бетіндегі қосылыстардың (PbO , $CrSO_4$ және т.б.) және сутегі иондарының разрядталу тогы тіркеледі. Қорғасын потенциалын катодтан анод жаққа қарай ығыстырғанда «минус» 0,5В потенциалынан бастап қорғасын электродының ионизациялану реакциясы (1-реакция) жүре бастайды. Қорғасын хроматының түзілуіне байланысты полярограммада екінші толқын тіркеледі (1 б-сурет).

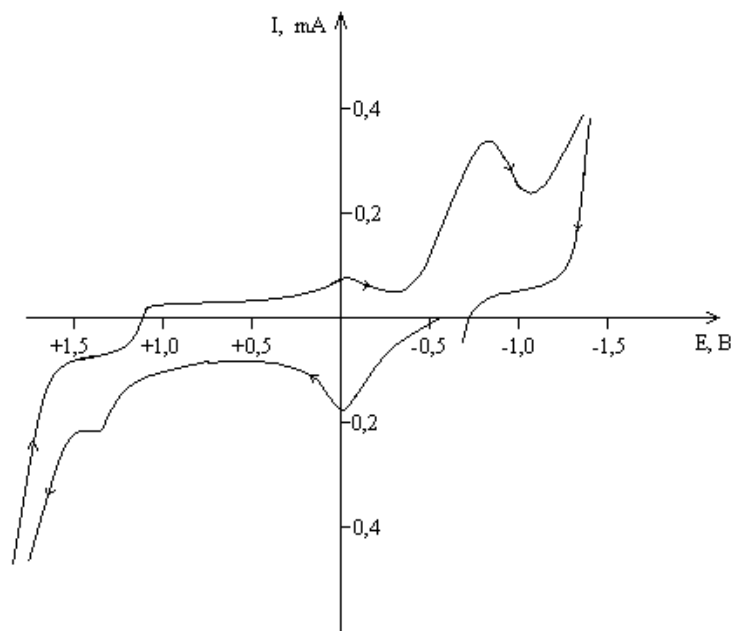
2-суреттен көрініп тұрғандай, анод-катод полярограммасы жоғары потенциал беру жылдамдығында (200 мВ/с) түсірілгенде қорғасынның еру максимум тогының мәні өседі. Қорғасынның еру максимумы мәні потенциалының өсуі және анодтық аймаққа ығысуы байқалады. Потенциалдың берілуін жоғары жылдамдықпен өзгерткенде катодтық процесс кезінде анодтық өнімдер тотықсызданып үлгермейтіндігін байқауға болады.



2-сурет – Қорғасын электродында $K_2CrO_4 + CH_3COOH + KNO_3$ ерітінділер қоспасында түсірілген циклды поляризациялық қисықтар: 1 – анод-катод бағыты; 2 – катод-анод бағыты.

$$K_2CrO_4=0,25 \text{ н, } CH_3COOH=1,0 \text{ н, } KNO_3=1,0 \text{ н, } t=25 \text{ } ^\circ\text{C, } v=200 \text{ мВ/с}$$

Зерттеу жұмыстарының барысында қорғасын электродының электрохимиялық қасиеті таза калий дихроматы (K_2CrO_7) ерітіндісінде зерттелінді. Калий дихроматы ерітіндісінде түсірілген қорғасынның циклды поляризациялық қисығында анодтық аймақта бастапқы сәтте анод максимум тогы байқалады (3-сурет). Оның мәні «плюс» 1,0 В потенциалына дейін өзгермейді деуге болады.



3-сурет – K_2CrO_7 ерітіндісінде түсірілген қорғасын электродының циклды анод-катод бағытындағы поляризациялық қисығы.

$K_2CrO_7=0,25$ н., $t=25$ °C, $v = 10$ мВ/с

Онан әрі оттегі бөлінер алдында поляризациялық қисықта «плюс» 1,25В потенциалында екінші толқын пайда болады. Толқынның пайда болуы, PbO_2 түзілуімен байланысты деп жорамалдауға болады:



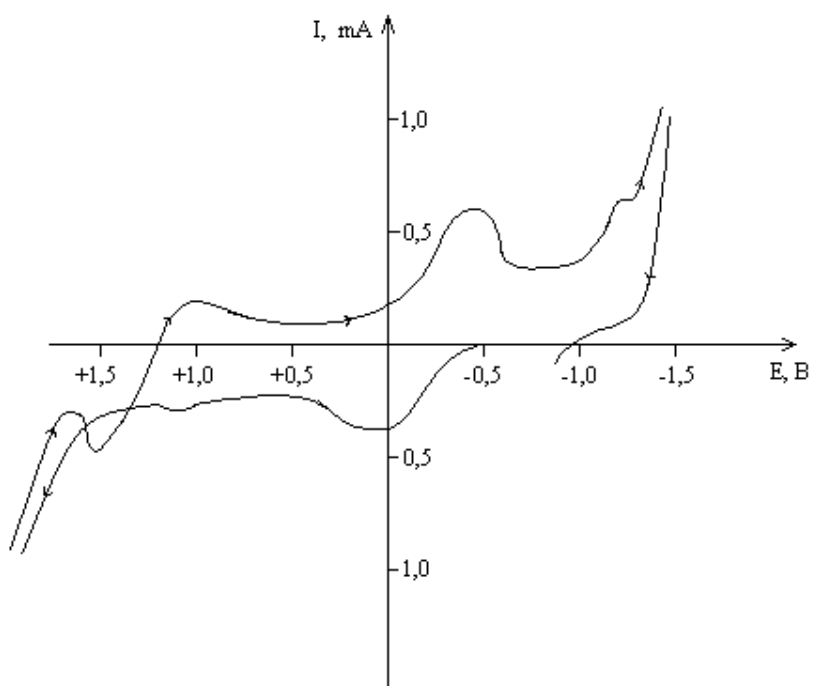
Қисықтың кері қайтқан жолында үш максимум биігі байқалады, бұл анодтық процесс нәтижесінде түзілген өнімдердің тотықсыздануымен байланысты.

4-суретте $K_2Cr_2O_7$ ерітіндісінде түсірілген потенциодинамикалық қисықтар келтірілген. Потенциалды анодтық аймаққа өзгерткенде «минус» 0,5В кезінде максимум тогы байқалады, бұл қорғасынның активті тотығуына сәйкес келеді. Онан әрі, активті еру аймағынан кейін электродтың пассивтенуі орын алады.

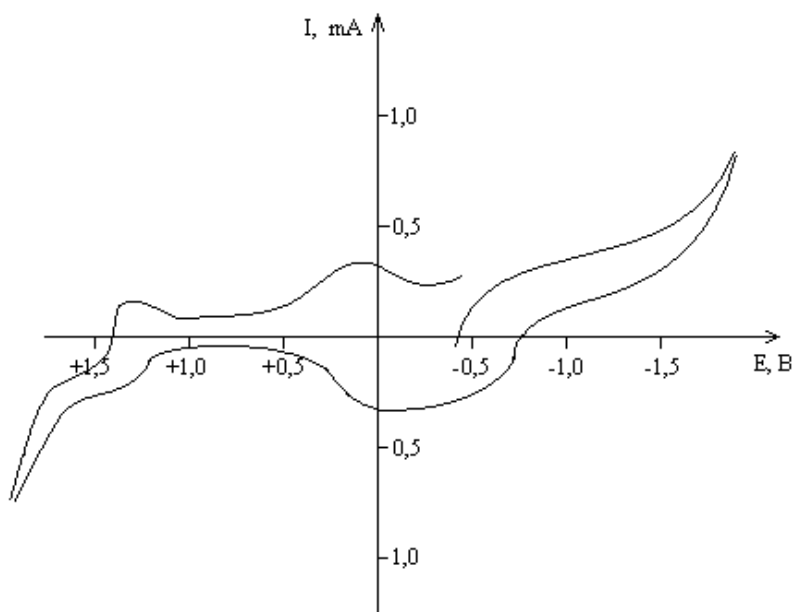
Қорғасын потенциалын анодтық аймаққа ығыстырғанда тағы да екі толқын пайда болады, олар қорғасын оксидтерінің түзілуіне сәйкес келеді.

Потенциалдың кері қайтқан бағытында қисықта түзілген оксидтер мен қиын еритін қосылыстардың тотықсыздану процестері жүретінін көруге болады.

Циклды потенциодинамикалық қисықтар металдың кезектесе анод және катод қызметін атқаратын жағдайларын, яғни айнымалы токпен поляризациялаған кезіндегі процестерді түсіндіруге мүмкіншілік туғызады. Сондықтан зерттелінетін ерітінділерде электродтарға берілетін потенциал жылдамдықтарында циклді поляризациялық қисықтар түсірудің маңызы зор.



a)



б)

4-сурет – $K_2Cr_2O_7$ ерітіндісінде түсірілген қорғасын электродының анод-катод (а) және катод-анод (б) циклды поляризациялық қисықтар

$$K_2Cr_2O_7 = 0,25н, t = 25^{\circ}C, v = 10 \text{ мВ/с}$$

Қорыта айтқанда, хроматы ерітінділерінде қорғасын электродтарын поляризациялағанда электрохимиялық қасиеті циклді поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелінді. Электродта жүретін реакциялардың механизмдері туралы жорамалдар жасалды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Баяшов А.Б. Электрохимиялық реакциялар және олардың өндірістік проблемаларды шешу мүмкіншіліктері // Тр. V межд. научно-практ. конф. «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии». – Алматы: КБТУ, 2013. – Т. 1. – С. 4-10.
- [2] Сарбаева Г.Т., Баяшов А.Б., Сарбаева К.Т. Эффективность применения переменного тока. Красноярск // В журн. «В мире научных открытий». – 2010. – № 4(10). – Ч. 15.
- [3] Баяшов А.Б. Электрохимический синтез неорганических соединений // Нац. Доклад НАН РК за 2011 год. – Астана–Алматы, 2011. – Т. 8.
- [4] Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. – 315с.

REFERENCES

- [1] Bayeshov A.B. Almaty. KBTU. 2013, 1. 4-10. (in Kaz).
- [2] Sarbayeva G.T., Bayeshov A.B., Sarbayeva K.T. Krasnoyarsk. 2010, 4 (10). 15. (in Russ).
- [3] Bayeshov A.B. 2011, Astana–Almaty. 8 (in Russ).
- [4] Dunaev Y.D. Alma-Ata: 1978, 315.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА
В ВОДНЫХ ХРОМАТНЫХ РАСТВОРАХ

Г. Т. Сарбаева¹, К. Т. Сарбаева¹, А. Б. Баяшов², Э. Ж. Тулешова¹

¹Международный Казахско-Турецкий университет им. Х. А. Ясави, Туркестан, Казахстан

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

Ключевые слова: свинец, поляризационные кривые, равновесный потенциал, электрод, «катод-анод», «анод-катод».

Аннотация. С целью синтеза хромата свинца было исследовано электрохимическое поведение свинцового электрода. Изучена природа электродных процессов, происходящих в свинцовом электроде в растворе хромата построением потенциодинамически циклических поляризационных кривых в различных условиях.

Поступила 11.11.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 55 – 61

**THE INVESTIGATION OF INFLUENCE OF THE HIGH-SILICA
ZEOLITE ON THE PROPERTIES Mo/Al₂O₃+ZSM CATALYST
IN NON-OXIDATIVE METHANE CONVERSION****B. Tuktin, L. B. Shapovalova, R. I. Egizbaeva, A. S. Tenizbaeva**

The D. V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: ioce.kz@gmail.com

Key words: methane, zeolite, catalyst, benzene.

Abstract. It was investigated the non-oxidative methane conversion on molybdenum-containing catalysts deposited on Al₂O₃ and modified with zeolite ZSM. It was studied the effect of the quantity of zeolite-modifier, temperature and the reaction duration on the degree of conversion of methane and the composition of the formed compounds.

УДК 541.128.13;665.644.26; 665.658.62

**ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО
ЦЕОЛИТА НА СВОЙСТВА Mo/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРА
В ПРОЦЕССЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА****Б. Туктин, Л. Б. Шаповалова, Р. И. Егизбаева, А. С. Тенизбаева**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: метан, цеолит, бензол, катализатор.

Аннотация. Исследован процесс неокислительной конверсии метана на молибденсодержащих катализаторах, нанесенных на Al₂O₃ и модифицированных цеолитом ZSM. Изучалось влияние количества цеолита-модификатора, температуры и продолжительности проведения реакции на степень превращения метана и состав образующихся соединений.

До настоящего времени природный газ используется в качестве сырья лишь в небольшом числе технологических процессов. Все процессы получения продуктов нефтехимии из природного газа характеризуются высокими энергетическими и материальными затратами. Эти процессы сложны и, зачастую, малорентабельны вследствие большого количества стадий и низкого выхода целевого продукта. Существенные осложнения вызывает наличие серосодержащих соединений в углеводородном сырье и товарной продукции. Для эффективного использования углеводородных газов в качестве сырья нефтехимического синтеза необходимы новые способы их переработки и катализаторы.

Ароматические углеводороды, в особенности бензол, толуол, этилбензол и ксилолы, являются важными химическими продуктами массового производства в нефтехимической промышленности. В настоящее время ароматические соединения получают, в основном, из фракций нефти, используя процесс каталитического реформинга. Однако, по мере того, как мировые запасы нефти уменьшаются, возрастает потребность альтернативных источников ароматических углеводородов.

Одним возможным альтернативным источником получения ароматических углеводородов служит метан, который является основным компонентом природного газа и биогаза. Начиная с 90-х годов прошлого века, проводятся исследования по прямому преобразованию CH_4 в бензол. Ароматизация метана является частью более широкой проблемы ароматизации алканов. Ароматизация n-алканов имеет двойную цель: получение высокооктанового жидкого топлива и отдельных ароматических углеводородов для нефтехимического синтеза [1-4].

В данной работе исследован процесс неокислительной конверсии метана на молибденсодержащих катализаторах, нанесенных на Al_2O_3 и модифицированных цеолитом ZSM. Изучалось влияние количества цеолита-модификатора, температуры и продолжительности проведения реакции на степень превращения метана и состав образующихся соединений.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили методом пропитки Al_2O_3 +ZSM композиции водным раствором азотнокислых соли молибдена последующей сушкой и прокаливанием при 550°C в течение 5 ч.

Были приготовлены следующие составы катализаторов:

1. $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ +70% ZSM (катализатор КПМ-2)
2. $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ +50% ZSM катализатор КПМ-6)
3. $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ + 60% ZSM (катализатор КПМ-7)

Процесс неокислительной конверсии метана и природного газа проводили в установке проточного типа при варьировании температуры в пределах $600 - 800^\circ\text{C}$ и $P = 0,1$ МПа, соотношение метан : аргон = 1 : 1; природный газ : аргон = 1:1. Состав природного газа: метан- 88,4%, этан – 8,5%, пропан + пропилен – 2,6%, изобутан + бутан – остальное.

Состав исходных и образующихся соединений анализировали на хроматографе ЛХМ-8, колонка $350 \cdot 0,5$ см, заполненная фазой полисорб -1 + 15% ПЭГ- 20 000.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены данные о влиянии температуры и продолжительности проведения процесса на степень превращения и состав образующихся соединений при неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на катализаторе $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ +50% ZSM (КПМ -6). Установлено, что при температурах $<600^\circ\text{C}$ катализатор не активен. При повышении температуры до 600°C наблюдается увеличение степени превращения метана.

При $t = 600^\circ\text{C}$ в течение 75 минут от начала реакции ($\tau = 75$ мин) конверсия метана на катализаторе КПМ-6 равна 20,7%, в следовых количествах образуется бензол. По мере увеличения времени протекания реакции конверсия метана незначительно снижается, выход бензола увеличивается: при $\tau = 180$ мин, конверсия $\text{CH}_4 = 19,3\%$, количество бензола – 1,2 %. С увеличением времени продолжительности реакции до $\tau = 300$ мин конверсия метана понижается до 12,7%, выход бензола – 20,4%. Однако через час ($\tau = 360$ мин) при практически неизменной степени конверсии метана (12,1%) количество образующегося бензола снижается до 15,4%. Кроме того, в интервале 240-360 мин в катализате обнаружены следовые количество толуола, т.е. имеет место период разработки (индукционный период), во время которого формируются поверхностные центры катализатора для активации молекул метана и образования ароматических соединений.

При 650°C , также как и при 600°C , в течение длительного времени ($\tau = 120$ мин) наблюдается поглощение метана, снижающееся от 27,3% ($\tau = 30$ мин) до 16, 2 % ($\tau = 120$ мин). В этих условиях наблюдается образование водорода, СО и следовых количеств бензола. При $t=650^\circ\text{C}$ бензол (7,1%) появляется через 180 мин от начала реакции, (конверсия метана = 18,3%). При $\tau = 340$ мин конверсия метана снижается до 12,9 % , количество образующегося бензола составляет 26,5%. При дальнейшем продолжении опыта катализатор сохраняет стабильную активность: при $\tau=760$ мин конверсия $\text{CH}_4 - 12,3\%$, содержание бензола равно 25,7%, толуола – следы.

При $t=700^\circ\text{C}$ бензол (5,4%) появляется через 240 мин при конверсии метана 15,2%. При $\tau = 300$ мин конверсия метана повышается до 19,2%, не меняясь длительное время: 20,0% при $\tau = 720$ мин. Выход бензола в этих условиях колеблется в пределах 19,2 -31,6%. При $\tau = 960$ мин конверсия CH_4

Таблица 1 – Неокислительная конверсия метана на Mo/Al₂O₃+ZSM (50%) - катализаторе (КПМ-6)

Температура, °С	τ, мин	Конверсия метана, %	Выход продуктов, %		
			бензол	толуол	ксилолы
600	75	20,7	–	–	–
	120	18,6	сл	–	–
	180	19,3	1,2	–	–
	240	13,0	13,5	сл	–
	300	12,7	20,4	сл	–
	360	12,1	15,4	сл	–
650	30	27,3	–	–	–
	120	16,2	–	–	–
	180	18,3	7,1	сл	–
	240	12,2	21,5	сл	–
	300	10,4	22,9	сл	–
	340	12,9	26,5	сл	–
	580	13,5	25,3	сл	–
	640	12,5	24,5	сл	–
700	30	39,5	–	–	–
	240	15,2	5,4	–	–
	300	19,9	19,2	–	–
	360	19,9	31,5	сл	–
	540	10,9	29,4	сл	–
	600	10,5	35,5	сл	–
	660	19,2	34,9	сл	–
	720	20,0	31,6	сл	сл
	780	10,8	34,7	сл	сл
	840	15,5	33,2	сл	сл
	900	11,1	29,7	сл	сл
	960	11,7	26,0	сл	сл
800	75	21,9	–	–	–
	120	15,7	7,4	сл	–
	180	12,3	7,1	сл	–
	240	12,7	8,6	сл	–
	300	13,2	7,0	сл	–
	360	12,4	5,0	сл	–
	390	12,0	5,8	сл	сл
	420	13,7	5,6	сл	сл
	480	14,7	3,4	сл	сл
	540	14,3	3,1	сл	сл

снижается до 11,7 %, содержание бензола равно 26,0%, толуола – следы. Необходимо отметить, что увеличение количества бензола при неизменной конверсии метана происходит за счет C_x- и C_xH_y-фрагментов, образующихся в первые моменты контакта метана с поверхностью катализатора [5-7].

Данные, представленные в таблице 1, показывают, что при t_{оп}=800⁰С длительность индукционного периода сокращается: уже при τ=120 мин конверсия CH₄ = 15,7%, в продуктах реакции обнаружено 7,4% бензола. С течением времени конверсия метана снижается и течение τ =180-480 мин колеблется в пределах 12,3- 14,7%. Следует отметить, при 800⁰С образуется значительно меньше бензола, чем при более низких температурах. Его выход не превышает 8,6%

($\tau = 240$ мин) и понижается до 3,1% при $\tau = 540$ мин. Необходимо отметить, что при 800°C наблюдается значительное зауглероживание поверхности Mo/Al₂O₃+50% ZSM катализатора (КПМ -6).

В равных условиях (700°C) индукционный период на Mo/Al₂O₃+60% ZSM (катализатор КПМ -7) продолжается ≈ 300 мин, тогда как на КПМ-6 – 240 мин (таблицы 1 и 2). По окончании индукционного периода степень конверсии метана на (Mo/Al₂O₃+60% ZSM катализаторе при $t=700^{\circ}\text{C}$ медленно растет от 18,8 ($\tau=360$ мин) до 24,0% ($\tau=1380$ мин), наблюдается увеличение количества бензола от 19,7 до 37,1%. Спустя 1440 минут конверсия CH₄ составляет 20,0%, но при этом количество бензола в катализате практически не меняется – 36,7%. В течение следующих 5 часов ($\tau=1740$ мин) конверсия CH₄ остается постоянной, но количество бензола несколько уменьшается– 34,7% (таблица 2). Кроме бензола на катализаторе КПМ-7 при 700°C ($\tau = 600$ мин) появляются его алкилпроизводные толуол (0,9-3,0%) и ксилолы (следовые количества).

Таблица 2 – Неокислительная конверсия метана на Mo/Al₂O₃+ZSM (60%) катализаторе (КПМ-7)

Температура, °C	τ , мин	Конверсия метана, %	Выход продуктов, %		
			бензол	толуол	ксилолы
700	30	21,0			
	300	19,0			
	360	18,8	19,7		
	420	18,8	32,9		
	480	18,2	38,2		
	540	18,8	37,8		
	600	18,1	38,4	0,9	
	660	18,7	41,0	1,0	
	720	19,4	40,6	0,9	
	780	19,8	38,8	1,1	
	840	20,9	38,9	1,5	сл
	900	19,6	38,1	1,7	сл
	960	20,3	39,0	1,7	сл
	1020	20,1	37,8	1,6	сл
	1080	20,0	36,3	1,5	сл
	1140	22,6	36,9	1,6	сл
	1200	22,3	36,9	1,5	сл
	1260	23,7	36,9	1,8	сл
	1320	24,7	37,1	1,6	сл
	1380	24,0	37,1	1,3	сл
1440	20,0	36,7	1,7	сл	
1500	18,1	36,5	1,7	сл	
1560	18,0	36,1	1,7	сл	
1620	19,0	34,7	1,2	сл	
1680	19,0	32,0	2,6	сл	
1740	20,5	34,7	3,0	сл	
800	30	21,8	–		
	75	20,4	33,0	сл	
	120	19,4	33,5	сл	
	180	19,5	38,3	сл	
	240	19,3	38,2	сл	
	300	14,7	32,8	0,7	
	360	18,8	33,1	0,7	сл
	420	8,8	24,7	0,7	сл
	480	9,3	23,3	0,7	сл

При 800°C продолжительность индукционного периода в процессе неокислительной конверсии метана на катализаторе КПМ-7 сокращается до 75 мин. При $\tau = 75$ мин конверсия метана составляет 20,4, выход бензола – 33,0 %. Через 8 часов от начала реакции ($\tau = 480$ мин) конверсия метана и количество образующегося бензола существенно понижаются до 9,3 и 23,3% соответственно.

Исследование процесса неокислительной конверсии метана на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 70\% \text{ ZSM}$ (катализатор КПМ-2) показало, что повышение содержания цеолита в составе катализатора до 70% сопровождается значительным увеличением длительности индукционного периода (таблица 3).

Таблица 3 – Неокислительная конверсия метана на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ (70%) катализаторе (КПМ-2)

Температура, °C	τ , мин	Конверсия метана, %	Выход продуктов, %		
			бензол	толуол	ксилолы
800	30	14,2			
	75	19,9			
	180	12,4	3,3		
	240	14,4	13,6		
	420	16,5	21,5		
	480	27,8	42,1		
	540	17,5	40,7		
	600	19,5	37,1	0,6	
	630	19,5	37,2	2,8	сл
	675	22,4	40,6	2,5	сл
	720	30,0	43,6	0,7	сл
	780	29,8	48,2	0,9	сл
	840	29,9	46,2	0,8	сл
	900	22,0	40,0	0,7	сл
	960	22,0	34,9	0,7	сл
	1080	18,7	38,1	1,1	сл
	1140	17,8	36,8	0,7	сл
	1200	16,9	36,8	0,9	сл
	1260	8,8	35,5	1,2	сл
1320	4,0	29,4	1,8	сл	
1380	6,0	29,1	1,1	сл	

Так, при температурах $\leq 700^\circ\text{C}$ индукционный период продолжается более 6 часов и при продолжении опыта катализатор практически не активен. С повышением температуры опыта до 800°C продолжительность индукционного периода существенно сокращается – до 180 мин. Конверсия метана на катализаторе КПМ-2 при 800°C растет по мере увеличения длительности опыта и достигает максимального значения (30,0%) при $\tau = 720$ мин, практически не меняясь до $\tau = 840$ мин. В этих условиях выход бензол составляет 43,6-48,2%, толуола – 0,7-0,9%. При дальнейшем продолжении опыта активность катализатора понижается: при $\tau = 1380$ мин конверсия CH_4 – 6,0%, содержание бензола равно 29,1% толуола – 1,1 %.

Таким образом, анализ результатов, полученных при исследовании неокислительной конверсии метана на катализаторах КПМ-2, КПМ-5 и КПМ-7 показывает, что процесс имеет определенной индукционный период, длительность которого зависит как от концентрации цеолита в составе катализатора, так и от температуры проведения процесса.

Наличие индукционного периода в процессе неокислительной конверсии метана отмечается многими исследователями [8-14] и нами [15,16]. С одной стороны, во время индукционного периода под воздействием реакционной среды формируется поверхность катализатора, т.е. устанавливается определенное окислительно-восстановительное равновесие компонентов активной фазы, стабилизируется структура и дисперсность центров, обеспечивающих активацию метана.

С другой стороны, при хемосорбции метана на активных центрах катализатора имеет место диссоциация его молекулы с образованием углерода и C_xH_y -фрагментов. Причем, как показано в работах [8-13], углерод на поверхности молибденосодержащих катализаторов существует в двух формах, одна из которых блокирует кислотные центры в каналах цеолита, другая –восстанавливает кластеры молибдена и, в основном, локализуется на внешней поверхности цеолита.

Следует отметить, что образующиеся на катализаторе углеродистые структуры обладают невысокой степенью поликонденсации, как это отмечается в [12]. Поэтому имеет место полное их удаление в процессе окислительной регенерации катализатора, проводимой нами при $550^{\circ}C$ в потоке воздуха. В этих условиях не происходит разрушение кристаллической структуры цеолита.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // *Catalysis Today*. – 2000. – Vol. 63. P. 165-174.
- [2] Skutil L., Taniewski M. Some technological aspects of methane aromatization (direct and via oxidative coupling) // *Fuel Processing Technology*. – 2006. – Vol. 87. – P. 511-521.
- [3] Choudhary T.V., Aksoyly E., Goodman D.W. Nonoxidative Activation of Methane // *Catalysis reviews*. – 2003. – Vol. 45, N 1. – P. 151-203.
- [4] Госсен Л.П., Величкина Л.М. Экологические проблемы использования нефтегазовых запасов и получения высококачественных нефтепродуктов // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52, № 2. – С. 154-158.
- [5] Szoke A., Solymosi F. Selective oxidation of methane to benzene over $K_2MoO_4/ZSM-5$ catalysts // *Appl. Catal. A-Gen*. – 1996. – Vol. 142. – P. 361-374.
- [6] Solymosi F., Cserenyi J., Szoke A., Bansagi T., Oszko A. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts // *J. Catal.* – 1997. – Vol. 165. – P. 150-161.
- [7] Solymosi F., Bugyi L., Oszko A., Horvath I. Generation and reactions of CH_2 and C_2H_5 species on $Mo_2C/Mo(111)$ surface // *J. Catal.* – 1999. – Vol. 185. – P. 160-169.
- [8] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. Study on the induction period of methane aromatization over $Mo/HZSM-5$: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit // *Catal. Lett.* – 1999. – Vol. 57. – P. 95-102.
- [9] Weckhuysen B.V., Dingjun Wang Rosynek M.P., Jack H. Lunsford J.H. Catalytic Conversion of Methane into Aromatic Hydrocarbons over Iron Oxide Loaded ZSM-5 Zeolites // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1997. – Vol. 36, N 2. – P. 55-62.
- [10] Мамонов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // *Успехи химии*. – 2013. – Vol. 82, N 6. – P. 567-585.
- [11] Восмериков А.В., Ечевский Г.В., Корибицына Л.Л., Барбашин Я.Е. Деактивация Мо-содержащих цеолитов в процессе неокислительной конверсии метана // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т. 46, № 5. – С. 769-772.
- [12] Шетиан Лю, Линшенг Ванг, Рюнтиро Ониси, Масару Ишикава. Дегидроароматизация метана в бензол и нафталин на бифункциональном катализаторе $Mo/HZSM-5$ в присутствии добавок CO/CO_2 // *Кинетика и катализ*. – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 148-160.
- [13] Исмагилов З.Р., Матус Б.В., Керженцев М.А., Цикоза Л.Т., Исмагилов И.З. Конверсия метана в ценные продукты в присутствии наноструктурированных $Mo/ZSM-5$ - катализаторов // *Нефтехимия*. – 2011. – Т. 51, № 3. – С. 186-198.
- [14] Шетиан Лю, Линшенг Ванг, Рюнтиро Ониси, Масару Ишикава. Дегидроароматизация метана в бензол и нафталин на бифункциональном катализаторе $Mo/HZSM-5$ в присутствии добавок CO/CO_2 // *Кинетика и катализ*. – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 148-160.
- [15] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Комашко Л.В. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на монометаллических молибденосодержащих катализаторах // *Известия НАН РК. Серия химия и технология*. – 2013. – № 6. – С. 40-45.
- [16] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Шаповалов А.А. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на Mo/Al_2O_3 и $Mo-Co/Al_2O_3$ катализаторах, промотированных цеолитом ZSM // *Известия НАН РК. Серия химия и технология*. – 2013. – № 6. – С. 46-51.

REFERENCES

- [1] Lunsford J.H. *Catalysis Today*. 2000. Vol. 63. P. 165-174.
- [2] Skutil A., Taniewski M. *Fuel Processing Technology*. 2006. Vol. 87. P. 511-521.
- [3] Choudhary T.V., Aksoyly E., Goodman D.W. *Catalysis reviews*. 2003. Vol. 45, N 1. P. 151-203.
- [4] Gossen L.P., Velichkina L.M. Ecological problems of oil and gas reserves and producing high-quality products. *Neftehimiya*. 2012. T. 52, N 2. S. 154-158 (in Russ).
- [5] Szoke A., Solymosi F. *Appl. Catal. A-Gen*. 1996. Vol. 142. P. 361-374.
- [6] Solymosi F., Cserenyi J., Szoke A., Bansagi T., Oszko A. *J. Catal.* 1997. Vol. 165. P. 150-161.
- [7] Solymosi F., Bugyi L., Oszko A., Horvath I. *J. Catal.* 1999. Vol. 185. P. 160-169.
- [8] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. Study on the induction period of methane aromatization over $Mo/HZSM-5$: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit // *Catal. Lett.* 1999. Vol. 57. P. 95-102.
- [9] Weckhuysen B.V., Dingjun Wang, Rosynek M.P., Lunsford J.H. *Catalytic Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. Vol. 36, N 2. P. 55-62.

- [10] Mamonov N.A., Fadeev E.V., Grigoriev D.A., Mikhailov M.N., Kusing L.M. // RUSS CHEM. 2013. Vol. 82, N 6. P. 567-585. (in Russ).
- [11] Vosmerikov A.V., Echevsky G.V., Korobitsina L.L., Barbashin J.E. Kinetics and Catalysis. 2005. Vol. 46, N 5. C. 769-772. (in Russ).
- [12] Shetian Liu, Wang Linsheng, Ryuntiro Onishi, Masaru Ishikawa Kinetics and Catalysis. 2000. Vol. 41, N 1. C. 148-160.
- [13] Ismagilov Z.R., Matus B.V., Kerzhentsev M.A., Tsikoza L.T., Ismagilov I.Z. Petrochemicals. 2011. Vol. 51, N 3. C. 186-198. (in Russ).
- [14] Shetian Liu, Wang Linsheng, Ryuntiro Onishi, Masaru Ishikawa. Kinetics and Catalysis. 2000. Vol. 41, N 1. C. 148-160. (in Russ).
- [15] Tuktin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Komashko L.V. Proceedings of National Academy of Sciences of Kazakhstan. A series of chimia and technology. 2013. N 6. S. 40-45. (in Russ).
- [16] Tuktin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Shapovalov A.A. Proceedings of National Academy of Sciences of Kazakhstan. A series of chemistry and technology. 2013. N 6. S. 46-51 (in Russ).

**МЕТАНДЫ ТОТЫҚТЫРМАЙ КОНВЕРСИЯЛАУ ПРОЦЕСІНДЕ
ЖОҒАРЫ КРЕМНЕЗЕМДІ ЦЕОЛИТТІҢ Mo/A₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ
ҚАСИЕТІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Б. Туктин, Л. Б. Шаповалова, Р. И. Егизбаева, А. А. Тенизбаева

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

Тірек сөздер: метан, цеолит, бензол, катализатор.

Аннотация. Метанды тотықтырмай конверсиялау процесі молибденқұрамды Al₂O₃ отырғызылған және ZSM цеолитімен модифицирленген катализаторлар зерттелді. Температура мен жүргізу уақытында цеолит-модификаторының мөлшерінің әсері зерттелді.

Поступила 11.11.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 62 – 67

HYDROGENATION OF TEREPHTALONITRILE IN THE SOLVENTS WITH DIFFERENT NATURE UNDER THE HYDROGEN PRESSURE

T. S. Abildin, E. A. Aubakirov, J. Kh. Tashmuhambetova, N. K. Zhakirova

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: ohtn@mail.ru

Key words: terephthalonitrile, p-xylylendiamine, amins, catalyst, hydrogenation, synthesis.

Abstract. Hydrogenation of terephthalonitrile in the solvents with different nature under the hydrogen pressure on Ni-Nb (5% Nb) catalyst was systematically studied. It has been shown that testing solvents are arranged by the decreasing of hydrogenation rate in following series:

Aliphaticalcohol(C₁-C₄) +NH₃>25% NH₄OH>0,1n NaOH> H₂O

The sequence in the arrangement of solvents is the same by the yield of p-xylylendiamine (p-XDA) and dissolving of terephthalonitrile. The yield of p-xylylendiamine in aliphatic alcohol in the presence of ammonia reaches 96-98%. Hydrogenation kinetic curves of terephthalonitrile are illustrated in the presence of 25% NH₄OH, 0,1n NaOH and H₂O.

УДК 541.128:547.239:661.18:661.717.3

ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛДІ ТАБИҒАТЫ ӘРТҮРЛІ ЕРІТКІШТЕРДЕ СУТЕК ҚЫСЫМЫНДА ГИДРЛЕУ

T. S. Әбілдин, E. A. Әубәкіров, Ж. X. Ташмухамбетова, Н. Қ. Жакирова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: терефталонитрил, п-ксилилендиамин, нитрилдер, аминдер, катализатор, гидрлеу, синтез.

Аннотация. Терефталонитрилді сутек қысымында Ni-Nb (5 % Nb) катализаторында табиғаты әртүрлі еріткіштерде гидрлеуде зерттелген еріткіштер бастапқы гидрлену жылдамдықтарының төмендеуі бойынша келесі ретпен орналасадының анықталды:

Алифатты спирттер (C₁-C₄) +NH₃>25% NH₄OH>0,1n NaOH> H₂O

п-Ксилилендиаминнің шығымы бойынша және терефталонитрилдің ерігіштігі бойынша еріткіштердің осы орналасу реттілігі сақталады. Алифатты спирттерде аммиак қатысында п-ксилилендиаминнің шығымы 97-98 % құрайды. Терефталонитрилдің 25% NH₄OH, 0,1n NaOH және H₂O (дист.) қатысындағы гидрлену кинетикалық қисықтары келтірілген.

Кіріспе. Еріткіш табиғатының терефталонитрилдің гидрлену кинетикасы мен механизміне әсері турасындағы мәселе әдебиетте тым аз жарияланған. Бізбен терефталонитрилдің гидрлену кинетикасы мен мақсаты өнімнің шығымына еріткіш табиғатының әсерін зерттеуде еріткіштер ретінде – алифаттық спирттер (метанол, этанол, пропанол, бутанол), диоксан, аммиакты су (~ 25 % NH₃), NaOH-тың сулы ерітіндісі және су (дистилденген) қолданылды.

Еріткіштерде нитрилдерді гидрлеуде реакция жылдамдығына және бағытына еріткіш табиғаты мен сутек қысымы айтарлықтай әсер етеді [1-6]. Еріткіш жылу қайтаруда және бастапқы компоненттер мен реакция өнімдерінің адсорбциялануын реттеу үшін қызмет етумен қатар, олардың белсенді түрлерінің бетке үнемі өндірілу жылдамдығына әсер етеді [2, 6, 7].

Нитрилдерді катализдік қанықтандыру процесінде сутек қысымын пайдалану кезінде де реакция аралық өнімдердің өзараәрекеттесуі бірге жүруі мүмкін. Аралық сатылардың және аралық өнімдердің сипаты, талғамдық және гидрлену тереңділігі гидрлену реакциясы мен аралық қосылыстардың әрекеттесу жылдамдықтарының ара қатынасына байланысы. Ароматты динитрилдердің гидрленуі бойынша әдебиет мәліметтері көрсеткендей, жақсы нәтижелерге алифаттық спирттерде аммиактың қатысында жетуге болады [1, 3]. Майлыароматты және алифатты динитрилдер, потоциометрлік өлшемдер көрсеткендей, кезкелген бейтарап еріткіштерде беттен сутекті мейлінше тез алады [4, 6]. Дегенмен, сутектің жаңару жылдамдығы үлкен дәрежеде еріткіштің табиғатына және сутек қысымына байланысты. Майлыароматты динитрилдер спирттерде өте аз ериді және суда тіптен ерімейді. Бірақ, мына фактіге жүгінсек, фталонитрилдердің ерігіштігі, мысалы, метанолда 298 К температурада аммиактың қатынасында біршама артады, таза метанолмен салыстырғанда ал температураны 328 К дейін көтергенде тағы екі есеге артады.

Эксперименттік бөлім

Изобарлық–изотермиялық режимде сұйық фазада ($C_2H_5OH + NH_3$) сутек қысымында табиғаты әртүрлі нитрилдерді (β -ДОПН-ді, ацетонитрилді, стеаронитрилді, бензонитрилді және терефталонитрилді) гидрлеу процесін зерттеу барысында никель негізіндегі промоторланған катализаторлардың ішінде Nb (5 % Nb) катализаторының белсенділігі мен біріншілік аминдердің шығымы да Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының қатысында жоғары болғандықтан [9], мұнан былайғы зерттеулерге Ni-Nb (5% Nb) катализаторы қолданылды. еріткіштер ретінде аммиак қатысында алифатты спирттер (C_1-C_4), аммиакты су (~ 25 % NH_3), NaOH-тың сулы ерітіндісі және су (дисстиленген) пайдаланылды.

Изофталонитрилді және изофтало- мен терефталонитрилдің қоспасын сәйкес м-, п-ксилилендиаминдерге дейін катализдік гидрлеу изобарлық-изотермиялық режимде жоғары қысымдық кинетикалық қондырғыда (ЖҚК), уақыт бірлігінде сутектің жұмсалуды қадағалай отырып іске асырылады. Реактор тоттанбайтын болаттан жоңылған каталитикалық «утка» – «үйрек». Реакциялық ыдыстың көлемі – 0,15 л, бір жақтық тербелу жылдамдығы 600–700 терб/мин. Гидрлеу газдық фазадан сутектің жұтылуы тоқтағанша жүргізіледі. Гидрлеу өнімдерін талдауда газды-сұйықтық хроматография, потенциометрлік титрлеу және ИҚ, Фурье-спектроскопия қолданылады [6, 9-11].

Зерттеу нәтижелері

Сұйық фазада нитрилдік ($C\equiv N$) топты аминдік (NH_2) топқа дейін сутекпен катализдік қанықтыру параллелді-кезекті өтетін реакциялардың күрделі процесі. Сутектенудің талғамдылығы мен тереңділігі гидрлену реакцияларының жылдамдықтарының қатынасымен, аралық қосылыстардың әрекеттесуімен және катализатордың, еріткіштің, гидрленетін қосылыстың табиғатымен, тәжірибе жүргізу жағдайымен байланысты [3,6], реакция жылдамдығы мен мақсатты өнімнің шығымы өз шыңдарына жетеді сонда, қашан әрекеттесуші заттар катализатор бетінде стехиометрлік ара қатынасқа жақын болғанда [2, 6, 9-11].

Терефталонитрилдің төменгі алифаттық спирттерде Ni-Nb (5% Nb) катализаторының қатысында гидрленуінің эксперименттік мәліметтерін талдаудан көретініміз [6, 12], жоғарыда айтылғандай әрекеттесетін заттардың катализатор бетіндегі қолайлы ара қатынасы біздің тәжірибелерде спирттік ортада нитрил:аммиак = 1:3 ара қатынасында байқалады. Реакция барысында катализатор бетінде динамикалық тепе-теңдік орнайды да, ол процестің шектілену сатысын анықтайды. Аммиакты – спирттік ерітінділерде гидрлену жылдамдығының өсуі және п-ксилилендиаминнің шығымының көбеюі (97–98 %) реакцияның альдиминдік механизммен өтетіндігін айтады [3, 6, 9-13].

Терефталонитрилдің әртүрлі алифаттық спирттерде 4,0 МПа және 333 К гидрлену жылдамдықтарын салыстырудан шығатыны, зерттелген еріткіштер реакция жылдамдығының төмендеуі бойынша келесі қатарға орналасады [6, 12]: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{NH}_3 > \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{NH}_3$. Мақсаты өнімнің шығымы бойынша осы жүйелілік сақталады, яғни қолданылған спирттердің молекулалық массаларының жоғарылауымен п-ксилилендиаминнің (п-КДА) шығымы, осы берілген жағдайларда, аздапта болса төмендейді және барлық зерттелген спирттік ерітінділерде (C₁-C₄) терефталонитрилдің гидрленуі уақыт бойынша төмендейтін жылдамдықпен өтеді [6, 12]. Кинетикалық қисықтардың түрі реакция өнімдерінің катализатор бетіне үлкен шамада адсорбцияланатын процеске тән [2].

Көптеген жағдайларда ерітінділердегі гидрлену жылдамдығы сутек қысымына пропорционалды болады тек белгілі шекке дейін. Сутек қысымының жоғарылауымен оның газ-сұйық бөліну шекарасынан өту жылдамдығы мен сұйықта сутектің ерігіштігі артады. Қысымды одан әрі көтергенімен жылдамдықты өзгертпейтін қысымның шекті шамасы гидрленетін қосылыс пен еріткіш табиғатына және температураға байланысты [3, 5, 6].

Бізбен терефталонитрилді Ni-Nb катализаторларында метанолда, 333 К, аммиактың қатысында гидрлеуде сутек қысымы 1,0 ден 7,0 МПа дейін өзгертілді. Динитрилдің өлшендісі 1000 см³ H₂ жұтылуына эквивалентті. Сутек қысымын 4,0 МПа дейін көтеру барысында реакция жылдамдығы сәйкес өседі, алайда қысымды бұл шамадан тыс көтергенде реакция жылдамдығы іс жүзінде өзгермейді. Сутектің шекті қысымында реакция катализатордың беті сутекпен барынша жабылған жағдайда өтеді және шектілеуші саты – субстратты белсендіру. Бұл мынаны білдіреді, шекті шамадан жоғарғы қысымда реакцияның механизмі ауысуымен байланысты реакцияның шектілену сатысы өзгереді [3, 5, 6].

Ұсынылған Ni-Nb катализаторының қатысында әртүрлі еріткіштердегі сутек қысымының реакция жылдамдығы мен мақсатты өнімнің шығымына әсері бойынша салыстырмалы мәліметтер 1-кестеде келтірілген. Сутек қысымы 1,0 ден 7,0 МПа дейін берілді. Сутек қысымы 1,0 ден 7,0 МПа дейін жоғарылауымен реакцияның бастапқы метанол үшін жылдамдығы 95 тен 363 см³H₂/мин дейін, бутанол үшін 83 тен 299 см³ H₂/мин дейін сәйкес өседі, ал этанол мен пропанол үшін жылдамдық мәндері жоғарыда көрсетілген шамалардың аралығынан орын алады (1-кесте).

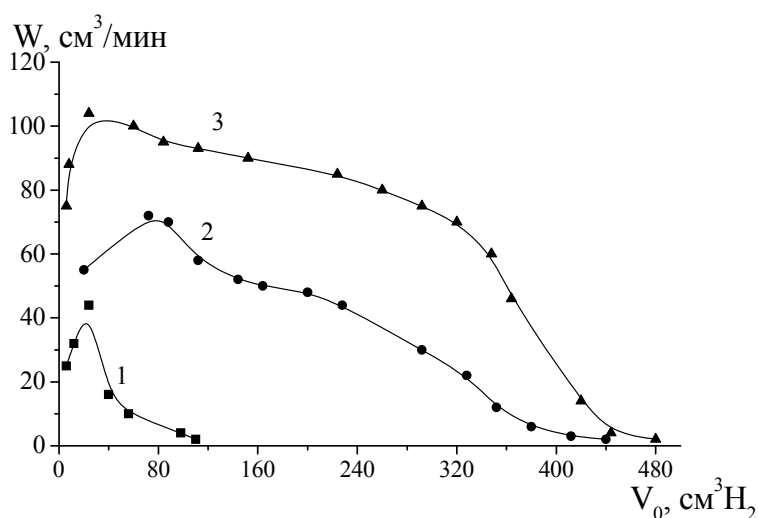
1-кесте – Терефталонитрилді Ni-Nb катализаторларында әртүрлі қысымда және спирттерде гидрлеу (нитрил:аммиак = 1:3, г/г)

Р _{H₂} , МПа	Бастапқы жылдамдық, см ³ /мин	п-КДА шығымы, %	Реакция ұзақтығы, мин
Метанол			
1,0	95	85-89	80
2,0	192	91-93	60
3,0	308	96-97	41
4,0	360	97-98	32
5,0	362	97-98	26
6,0	362	96-97	24
7,0	362	95-96	21
Этанол			
4,0	343	97-98	41
Пропанол			
4,5	319	96-97	48
Бутанол			
1,0	83	79-81	130
2,0	158	85-88	98
3,0	246	91-95	67
4,0	287	96-97	53
5,0	298	97-98	44
6,0	299	96-97	40
7,0	299	95-96	40

Атап өту керек, спирттің молекулалық салмағының өсуімен бірге тәжірибенің ұзақтығы да артады, оның бір себебі терефталонитрилдің спиртте ерігіштігінің төмендеуімен байланысты болуы мүмкін [6, 8].

Қысымға байланысты эксперименттік мәліметтердің негізінде анықтағанымыз, біріншіден: сутек қысымын 1,0 ден 5,0 МПа дейін жоғарылатқанда п-ксилилендиаминнің (п-КДА) шығымы 80-нен 97–98 % дейін өсетіндігі, екіншіден: сутектің шекті қысымының шамасы ($P_{H_2}^0$) спирттің молекулалық салмағының өсуімен 1,0 МПа-ға көтерілетіндігі, ($P_{H_2}^0$ метанолдікі 4,0 МПа, $P_{H_2}^0$ бутанолдікі 5,0 МПа), үшіншіден: реакцияның бастапқы жылдамдығының анағұрлым көтерілетіндігі (1,5–2,0 есеге) 1,0–2,0 МПа аралығында байқалатындығы, ал реакцияның жалпы жылдамдығы қысым шекті мәніне жеткенше 3-4 есеге жоғарылайды [6, 12].

Бізбен терефталонитрилді ~25 % NH_4OH пен $NaOH$ сулы ерітінділерінде және дистилденген суда гидрлеудегі алынған нәтижелер төмендегідей (сурет). Жүргізу жағдайлары спирттегімен ұқсас [12].



Терефталонитрилді ($A_{4H_2} = 500 \text{ см}^3 \text{H}_2$) Ni-Nb (5 % Nb) катализаторында (0,5 г), 333 К, 4,0 МПа, әртүрлі сулы ерітінділерде гидрлеу: 1 – H_2O (дист.); 2 – 0,1н $NaOH$; 3 – 25% NH_4OH

Терефталонитрилдің сулы ерітінділеріндегі гидрлену кинетикалық қисықтарынан мәлім болатыны, әрбір қисық (сурет, 1–3 қисықтар) реакция басында доға тәріздес түрде болады, бәлкім мынаған байланысты, сулы ерітіндіде бастапқы динитрил тым шамалы ериді, ал диаминдердің реакциялық ортада көбеюінің барысында динитрилдің реакция өніміндегі ерігіштігінің артуы жылдамдықтың өсуіне мүмкіндік туғызады. Сутектің жұтылу барысында реакция жылдамдығының төмендеуі концентрациялық факторымен және катализатор бетінің улануымен де байланысты болуы мүмкін. Кинетикалық қисықтарды салыстыру көрсеткендей, терефталонитрил аммиакты суда (3-қисық) бастапқы жылдамдығы сілтінің сулы ерітіндісіндегіге (2-қисық) қарағанда 2 есе артық жылдамдықпен гидрленеді және сутектің керекті мөлшерінің 50 % жұтылғанға дейін реакция жылдамдығы тұрақты дерлік, сутектің есептелінген мөлшерінің екінші 50 % біртіндеп төмендейтін жылдамдықпен жұтылады, мақсатты өнім – п-ксилилендиаминнің аммиакты судағы шығымы 77–80 %, ал 0,1н $NaOH$ қатысында – 70–72 %. Судағы тәжірибе іс жүзінде жүрмейді десекте болады (1-қисық). Негіздік ортада, әсіресе, аммиактың қатысында диамин шығымының өсуі Браунның альдиминдік механизмін жақтайды [3, 6, 10, 13].

Аммиакты судағы реакция жылдамдығына температураның әсері 313, 333 және 353 К және 3,0 МПа сутек қысымында зерттелді (2-кесте). Температураның 313 тен 333 К дейін көтерілуімен процестің жылдамдығы 3 есеге жоғарылап, процестің өту уақыты 1,66 есеге қысқарады, ал температураны 353 К дейін көтеріп процестің жылдамдығын 6 есе өсіруге болады, тәжірибе ұзақтығы 10–12 минутқа дейін 3 есе қысқарады.

2-кесте – Терефталонитрилдіаммиактың сулы ерітіндісінде (25 % NH_4OH) Ni-Nb(5%Nb) катализаторында әртүрлі температурада гидрлеу

Температура	Проц. ұзақтығы, мин	п-КДА шығымы, %	E^* , кДж/моль
313	35	76-78	43,2 35,15
333	21	78-80	
353	12	78-79	

Ескерту: E^* – байқалмалы белсендіру энергиясы, $A_{\text{H}_2} = 1000 \text{ см}^3 \text{ H}_2$, $P_{\text{H}_2} = 4,0 \text{ МПа}$, $q_{\text{кат}} = 0,5 \text{ г}$.

Реакция жылдамдығының температураға қатысты өсуі бір жағынан динитрил мен сутектің белсенді молекулаларының мөлшеріне байланысты болуы мүмкін болса, екінші жағынан реакция өнімдерінің десорбциялану жылдамдығының артуымен де байланысты. Аррениус теңдігімен есептелінген байқалмалы белсендіру энергиясы 313–333 К аралығында 43,20 кДж/моль болса, ал 333–353 К аралығында 35,15 кДж/моль тең, яғни реакция сутек пен қанықпаған қосылыстың белсендірілуімен шектіленеді (2-кесте) [6, 12].

ИҚС әдісі бойынша гидрлену өнімдерін зерттеуде анықталғаны, соңғы өнімдерде (керекті сутектің барлығы жұтылғаннан кейін) спектрде $\text{C}\equiv\text{N}$ – тобына тән жұтылу жолақтары (валент. тербеліс. 2260–2221 см^{-1}) толығымен жоғалады, бұл динитрилдің толықтайын гидрленуін көрсетеді, ал 3440–3290 см^{-1} және 1600 см^{-1} аймақта NH_2 – топтың сәйкес валенттік және деформациялық тербелістерінің қарқынды жұтылу жолақтары шығады [6].

Қорытынды. Терефталонитрилді гидрлеу процесінде пәрменділікті арттыру үшін және ең жоғары шығыммен мақсатты өнім – п-ксилилендиаминді алу үшін қаңқалы никелді Nb металымен үстемелеп, гидрогендеу процесін сутек қысымында еріткіштерде және аммиактың қатысында жүргізу керек.

Сонымен, терефталонитрилді 4,0 МПа сутек қысымында 333 К температурада Ni-Nb (5% Nb) катализаторында гидрлеудегі алынатын мақсатты өнім шығымы аммиакты суда 77–80 % құраса, п-ксилилендиамин жоғары сандық (96–98%) шығыммен төменгі алифатты спирттерде аммиак қатысында (нитрил:аммиак = 1:3) түзіледі.

Еріткіштерде терефталонитрилдің ерігіштігі арытқансайын оның гидрлену жылдамдығы да және п-ксилилендиаминнің шығымыда өседі.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Фрейдлин Л.Х., Сладкова Т.А. Каталитическое восстановление динитрилов // Успехи химии. – 1964. – Т. 33, № 6. – С. 664-686.
- [2] Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 360 с.
- [3] Бижанов Ф.Б. Гидрирование фталонитрилов на скелетном кобальтовом катализаторе: Дис. ... канд. хим. наук: 02.035. – Алма-Ата: ИХН, 1962. – 155 с.
- [4] Волкова Л.Д. Гидрирование непредельных алифатических нитрилов с сопряженными связями в смешанных растворителях: Автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.15. – Алма-Ата: КазГУ, 1967. – 18 с.
- [5] Омаркулов Т.О., Сокольский Д.В. Гидрирование под давлением водорода. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 191 с.
- [6] Әбілдин Т.С. Алифатты және ароматты аминдерді сутекқысымында катализдік синтездеу: химия ғылымдарының докт. ... дис.: 02.00.15 – Алматы: ҚазҰУ, 2010. – 239 б.
- [7] Мурзин Д.Ю., Кулькова Н.В. Кинетика и механизм жидкофазного гидрирования // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36, № 1. – С. 70-76.
- [8] Щеглов Н.И., Сокольский Д.В., Андреева А.А., Куйдина В.П., Ельчищев П.Н. Получение диаминов и полиаминов каталитическим восстановлением циан-групп // Катализаторы жидкофазной гидрогенизации: Сб. науч. тр. / Ин-т хим. наук АН КазССР. – Алма-Ата: Наука, 1966. – Т. 14. – С. 167-191.
- [9] Алифатты және ароматты біріншілік аминдерді моно-, динитрилдерден катализдік синтездеу // ҚазҰУ Хабаршысы. Химия сериясы. – 2013. – № 3(71). – 76-82-бб.
- [10] Абильдин Т.С., Жубанов К.А., Бижан Н.Б. Механизм гидрирования β -децилоксипропионитрила // Журн. физико-химии. – 2004. – Т. 78, № 10. – С. 1758-1763.
- [11] Жубанов К.А., Абильдин Т.С., Бижанова Н.Б., Жубанов Б.А., Кравцова В.Д. п-Ксилендиамин и новые полиимиды на его основе // Журн. приклад. химии. – 2003. – Т. 76, вып. 8. – С. 1341-1345.
- [12] Әбілдин Т.С. Терефталонитрилді гидрлеудегі катализатор, еріткіш табиғатының, сутек қысымының және температураның әсерін зерттеу // ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы. – 2013. – № 3(399). – 53-61 бб.
- [13] Павленко Н.В., Трипольский А.М., Голодец Г.И. Реакционная способность алифатических нитрилов в реакции гидрирования на никелевом катализаторе // Кинетика и катализ. – 1988. – Т. 29, вып. 3. – С. 746-748.

REFERENCES

- [1] Freidlin L.H., Sladkova T.A. The catalytic reduction of dinitrile [Kataliticheskoe vosstanovlenie dinitrilov]. *Uspehi Himii*. 1964. T. 33, N 6. P. 664-686.
- [2] Sokolsky D.V. Hydrogenation in solutions. [Gidrirovaniye v rastvorakh]. Almaty: Nauka, 1979. 360 p.
- [3] Bijanov F.B. Hydrogenation phthalonitriles with skeletal (Raney) cobalt catalyst. [Gidrirovaniye ftalonitrilov na skeletnom kobaltovom katalizatore]: Dis. ... Candidate of Chem. Sciences: 02.035. Almaty: IPC, 1962. 155 p.
- [4] Volkova L.D. The hydrogenation of unsaturated aliphatic nitriles with conjugated bonds in mixed solvents. [Gidrirovaniye nepredelnykh alifaticeskikh nitrilov s sopryazhennymi svyazami v smeshannykh rastvoritelyakh]: synopsis. ... Candidate of Chem. Science: 02.00.15. Almaty: Kazakh National University named after Al-Farabi, 1967. 18 p.
- [5] Omarkulov T.O., Sokolsky D.V. Hydrogenation under hydrogen pressure. [Gidrirovaniye pod davleniem vodoroda]. Almaty: Nauka, 1986. 191 p.
- [6] Abildin T.S. Catalytic synthesis of aliphatic and aromatic amines under hydrogen pressure. [Alifatty zhane aromatty aminderi sutek kysymynda katalizdik sintezdeu]: Doctor of Chem. Science. ... Dis.: 02.00.15. Almaty: KazNU, 2010. 239 p.
- [7] Murzin D.Yu, Kulkova N.B. Kinetics and mechanisms of liquid phase hydrogenation. [Kinetika i mekhanizmy zhidkofaznogo gidrirovaniya] // *Kinetics and Catalysis*. 1995. T.36, Issue 1. P. 70-76.
- [8] Scheglov N.I., Sokolsky D.V., Andreev A.A., Kuydina V.P., Elchishev P.N. Obtaining of diamines and polyamines by catalytic reduction of cyano-groups. [Poluchenie diaminov i poliaminov kataliticheskim vosstanovleniem cian-grupp]. Liquid-phase hydrogenation catalysts: collection of scientific papers. Institute of Chemical Sciences of the Kazakh SSR. Almaty: Nauka, 1966. T.14. P. 167-191.
- [9] Abildin T.S. Catalytic synthesis of aliphatic and aromatic primary amines of mono-, dinitriles. *KazNU bulletin. Chem. Series*. 2013. N 3(71). P.76-82.
- [10] Abildin T.S., Zhubanov K.A., Bijan N.B. The mechanism of hydrogenation of β -detsiloksi propionitrila. [Mehанизm gidrirovaniya β -detsiloksi propionitrila]. *Mag. physical. chemistry*. 2004. T. 78, N 10. P. 1758-1763.
- [11] Zhubanov K.A., Abildin T.S., Bizhanova N.B., Zhubanov B.A., Kravtsova V.D. p-Xylylenediamine and Its New Polyimides. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003. Vol. 76, issue 8. P. 1341-1345.
- [12] Studying of influence of catalyst nature, solvent, hydrogen pressure and temperature by hydrogenation of terephthalonitrile. *News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology*. 2013. № 3(399). P. 53-61.
- [13] Pavlenko N.V., Tripolski A.M., Golodets G.I. Reactivity of aliphatic nitriles in a hydrogenation reaction with nickel catalyst. [Reakcionnaya sposobnost alifaticeskikh nitrilov v reakcii gidrirovaniya na nikel'evom katalizatore]. *Kinetics and Catalysis*. 1988. T. 29, Issue 3. P. 746-748.

ГИДРИРОВАНИЕ ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛА В РАЗЛИЧНЫХ ПО ПРИРОДЕ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Т. С. Абильдин, Е. А. Аубакиров, Ж. Х. Ташмухамбетова, Н. К. Жакирова

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

Ключевые слова: терефталонитрил, п-ксилилендиамин, нитрилы, амины, катализатор, гидрирование, синтез.

Аннотация. При гидрировании терефталонитрила в различных по природе растворителях под давлением водорода на Ni-Nb (5 % Nb) катализаторе установлено, что исследуемые растворители по уменьшению начальной скорости гидрирования располагаются в ряд:

Алифатический спирт (C_1-C_4) + $NH_3 > 25\% NH_4OH > 0,1n NaOH > H_2O$

По выходу п-ксилилендиамина (п-КДА) и по растворимости терефталонитрила последовательность расположения растворителей сохраняется. Выход п-ксилилендиамина в алифатических спиртах в присутствии аммиака составляет 96-98 %. Приведены кинетические кривые гидрирования терефталонитрила в присутствии 25% NH_4OH , 0,1n NaOH және H_2O (дист.).

Поступила 25.11.2014г.

МАЗМҰНЫ

<i>Баешов А.Б., Иванов Н.С., Мырзабеков Б.Э.</i> Композициялы күкірт-графит электродының анодты поляризациясы.....	3
<i>Кубашева А.Ж., Туктин Б., Комашко Л.В.</i> Төмен алкандарға айналу процесінде хром-молибден қондырылған катализаторлардың каталитикалық қасиеттерін зерттеу.....	7
<i>Оспанова А.Ж., Итқұлова Ш.С., Нұрмақанов Е.Е., Нұрғалиев Н.Н., Абдуллин А.М.</i> Fe-Құрамды катализаторда биогаздың синтез-газға конверсиясы.....	13
<i>Сүгүрбекова Г.К., Ахметов Н.К., Демеева Г.К., Серікбаев Б.А., Қамысбаев Д.Х.</i> Алтындыцианидпен сілтгіздендіру әдісін күкірт құрамдас қалдықтармен зерттеу.....	19
<i>Сүгүрбекова Г.К., Ахметов Н.К., Демеева Г.К., Серікбаев Б.А., Қамысбаев Д.Х.</i> Күкірт құрамдас қалдықтарды термогравиметриялық TGA және калориметриялық DSC әдістермен талдау.....	25
<i>Танашева М.Р., Сулейменова О.Я.</i> HClO_4 – су – амидтер жүйелеріндегі фазалық диаграммалар мен экстракциялық тепе-теңдіктер.....	30
<i>Туктин Б., Жеделхан М., Жандаров Е., Шаповалова Л.Б.</i> Модифицирленген цеолитқұрамды катализаторларда мұнайдың дизель фракциялары мен тетрадеканды гидроөңдеу.....	37
<i>Баешов А.Б., Қоңырбаев А.Е., Сарбаева М.Т.</i> Мырыш сульфидін электрохимиялық әдіспен алу.....	44
<i>Сарбаева Г.Т., Сарбаева Қ.Т., Баешов Ә.Б., Тулешова Э.Ж.</i> Қорғасын электродының сулы хромат ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті.....	49
<i>Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Тенизбаева А.А.</i> Метанды тотықтырмай конверсиялау процесінде жоғары кремнеземді цеолиттің $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторының қасиетіне әсерін зерттеу.....	55
<i>Әбілдин Т.С., Әубәкіров Е.А., Таимұхамбетова Ж.Х., Жакирова Н.Қ.</i> Терфталонитрилді табиғаты әртүрлі еріткіштерде сутек қысымында гидрлеу.....	62

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Баешов А.Б., Иванов Н.С., Мырзабеков Б.Э.</i> Анодная поляризация композиционного серо-графитового электрода.....	3
<i>Кубашева А.Ж., Туктин Б., Комашко Л.В.</i> Исследование каталитических свойств нанесенных хром-молибденовых катализаторов в процессе превращения низших алканов.....	7
<i>Оспанова А.Ж., Иткулова Ш.С., Нурмаканов Е.Е., Нурғалиев Н.Н., Абдуллин А.М.</i> Конверсия биогаза в синтез газ на Fe-содержащем катализаторе.....	13
<i>Сугурбекова Г., Демеуова Г., Шарафудинов А., Ахметов Н., Садиева Х.</i> Изучение процессов выщелачивания золота серусодержащими отходами.....	19
<i>Сугурбекова Г.К., Демеуова Г.К., Ахметов Н.К., Шарафудинов А.</i> Термогравиметрический TGA и калориметрический DSC анализ серы – отхода производства нефти.....	25
<i>Танашева М.Р., Сулейменова О.Я.</i> Фазовые диаграммы и экстракционные равновесия в системах HClO_4 – вода – амиды.....	30
<i>Туктин Б., Жеделхан М., Жандаров Е., Шаповалова Л.Б.</i> Гидропереработка тетрадекана и дизельных фракций нефти на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.....	37
<i>Баешов А.Б., Конурбаев А.Е., Сарбаева М.Т.</i> Электрохимический способ получения сульфида цинка.....	44
<i>Сарбаева Г.Т., Сарбаева К.Т., Баешов А.Б., Тулешиова Э.Ж.</i> Электрохимическое поведение свинцового электрода в водных хроматных растворах.....	49
<i>Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Тенизбаева А.С.</i> Исследования влияния высококремнеземистого цеолита на свойства $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора в процессе неокислительной конверсии метана.....	55
<i>Абильдин Т.С., Аубакиров Е.А., Таимухамбетова Ж.Х., Жакирова Н.К.</i> Гидрирование терефталонитрила в различных по природе растворителях под давлением водорода.....	62

CONTENTS

<i>Baeshov A.B., Ivanov N.S., Myrzabekov B.E.</i> Anodic polarization composite sulfur-graphite electrode.....	3
<i>Kubasheva A.Zh., Tuktyr B., Komashko L.V.</i> Investigation of catalytic properties of supported chromium-molybdenum catalysts of conversion of lowest alkanes.....	7
<i>Ospanova A.Z., Itkulova S.S., Nurmakhanov E.E., Nurgaliev N.N., Abdullin A.M.</i> Biogas conversion into syngas over Fe-containing supported catalyst.....	13
<i>Sugurbekova G., Demeuova G., Sharafudinov A., Akhmetov N., Sadieva H.</i> Investigating gold leaching process using sulfur containing waste.....	19
<i>Sugurbekova G., Demeuova G., Sharafudinov A., Akhmetov N., Sadieva H.</i> Thermogravimetric TGA and calorimetric DSC analysis of sulfur – waste from oil production.....	25
<i>Tanasheva M.R., Suleymenova O.Ya.</i> Phasal charts and extraction balance in the systems of HClO ₄ – water – amide.....	30
<i>Tuktin B., Jedelhan M., Jandarov E., Shapovalova L.B.</i> The hydroprocessing tetradecane and diesel oil fractions on the modified zeolite-containing catalysts.....	37
<i>Bayeshov A.B., Konurbayev A.E., Sarbayeva M.T.</i> Electrochemical way of receiving sulfide of zinc.....	44
<i>Sarbayeva G.T., Sarbayeva K.T., Bayeshov A.B., Tuleshova E.J.</i> Electrochemical behaviour of lead electrode in water chromium solutions.....	49
<i>Tuktin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Tenizbaeva A.S.</i> The investigation of influence of the high-silica zeolite on the properties Mo/Al ₂ O ₃ +ZSM catalyst in non-oxidative methane conversion.....	55
<i>Abildin T.S., Aubakirov E.A., Tashmuhambetova J.Kh., Zhakirova N.K.</i> Hydrogenation of terephthalonitrile in the solvents with different nature under the hydrogen pressure.....	62

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

chemistry-technology.kz

Редакторы: *М. С. Ахметова, Ж. М. Нургожина*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 25.11.2014.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
4,5 п.л. Тираж 300. Заказ 6.