

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**

5 (413)

**ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2015 ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2015 г.
SEPTEMBER – OCTOBER 2015**

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:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«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. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

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

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

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

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

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

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

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

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

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

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

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 5 – 9

UDC 622.74: 662.75; 665.775

**IR ANALYSIS OF THE LIQUID PRODUCT OBTAINED
BY EXTRACTION PROCESSING COAL****S. D. Fazylov¹, Zh. B. Satpayeva¹, O. A. Nurkenov¹, A. B. Tateyeva²,
G. K. Karipova¹, D. S. Issabekova¹, Zh. S. Akhmetkarimova¹**¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan,²Academician E. A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: iosu8990@mail.ru, satpaeva_zh@mail.ru, nurkenov_oral@mail.ru

Key words: coal, bitumen, extraction, properties, wax.

Abstract. The article describes the features of the composition, chemical and physico-chemical properties of some of the Karaganda coal basin and Maikuben coal as a raw material for deep technical-chemical processing. The extraction of coal of different brands benzene, benzene-alcohol solvent. Studies have shown that of all the samples studied carbon material, coal Maikuben and Kuu-Chek cuts very well undergo a process of extraction of bitumen materials with organic solvents. It is found that the extraction of coal studied most complete extraction of bitumen substances observed when using solvent system "alcohol-benzene". The analysis of the IR spectra obtained extractives of the studied coals. According to the spectral data bitumen of the alcohol-benzene bitumens enriched oxygen functional compounds, as evidenced by the presence of characteristic absorption bands of the carbon skeleton of aromatic and heterocyclic compounds in the respective spectral regions. Extraction with benzene leads to higher content of aromatic hydrocarbons obtained bitumens are mixtures of aliphatic and aromatic substances, said second overwhelmingly predominant. It is shown that in the long term, the correct choice of process conditions, they may be of interest as promising sources of bitumen products.

Coal is a valuable chemical-technological material with great chemical potential. Known processes for coal processing based on various destructive reactions that provide the product yield, but it loses much of valuable chemical compounds. Today many modern technologies for processing coal unprofitable and unable to compete with petrochemical manufacturers. Feature of the implementation of a new coal policy of Kazakhstan is the conversion of the coal industry of raw materials and energy in the deep processing of coal energy. Widespread coal in Kazakhstan, the high value of their organic part leads to conduct comprehensive scientific research to develop effective technologies for processing different coals. This policy is designed to ensure improvement of the competitiveness of coal production [1]. One of the most promising areas is the use of coal processing into liquid products, lignite waxes and sorption materials for different purposes [2-6].

One of the effective methods of processing coal is extraction with organic solvents. The extraction process is the dissolution of low molecular weight components (bitumen) located in the pores of the carbon material in the organic solvents and introducing in their place of the solvent molecules, i.e. the destruction of the supramolecular structure of coal [7, 8]. The quantity and composition of the solution passing into bitumen can vary within wide limits depending on the nature of the starting coal, the type of solvent and the conditions of preconditioning raw materials.

Important influence on the yield of bitumen is the nature of the solvent. To date, it investigated about 40 carbons extraction solvents. But summarizing the results obtained not only concluded that the yield of the extract in some cases increases with the boiling point of the solvent, probably due to thermal decomposition of coal bonds in the structure [7]. The authors of [9] give the following approximate ratios. If we take the activity of benzene extraction is unit, the petroleum ether - 0.42, gasoline - 0.83,

dichloroethane - 0.98, alcohol-benzene - 1.37. Rakovski [10] accentuate, depending on the ratio of the content in bitumen wax and resin amount is output in the bitumen extraction of peat from different solvents varies greatly. He points out that the poor solvent of bitumen is boiling hydrocarbons and fatty, such as petroleum ether. Bitumen better extracted aromatic hydrocarbons, such as benzene. Compared to gasoline and it is more soluble resin and wax. Ethyl alcohol is a good solvent of the resin bitumen and wax weaker. Therefore, the best bitumen solvents are mixed solvents such as alcohol-benzene[11, 12].

Bitumen fossil fuels can be divided into the wax and resin parts, which differ in their chemical composition and purpose of their use. Coal extracts are also of interest for structural studies.

Purpose is studying the extraction and the yield of liquid products from coal soluble by various organic solvents.

Experimental part

Research samples are subjected to some of the coal from the Karaganda coal basin and Maikuben: unenriched coal class mark coke oven section, "Kuu-Chekinsk"; unenriched coal gas fatty grade class section "Saryadyr"; grade coals coke fatty class mine "Kazakhstan" Shakhty cut and brown coals brand Maikuben coal basin.

In order to simplify the method in experiments with brown coal outputs extractable is measured not by a decrease in the organic mass of coal (WMD) of the sample, and by weight of substances that have fallen into the extracts. To the flask at reflux was placed 5 g of charcoal, pulverized and passed under a 0,2 mm sieve. Then add to 50 ml solvent (benzene, ethanol-benzene 1:1 2-propanol-benzene 1:1). The flask contents were refluxed for 4 hours on a magnetic stirrer at the boiling point of the solvent. Further, carbon residue from the extract filtered. The extract was subjected to evaporation and dried to constant weight and weighed. Thereby, the output value of the extract.

Infrared spectra sample coal and bituminous substances removed the instrument FT-IR spectrometer NIKOLET AVATAR-320 Fourier transformer in tablets with KBr in the range of 4000-450 cm⁻¹.

Results and discussion

It is known that coal different in different field's humidity, quantity and composition of minerals, and other characteristics. These technical analyses of coal samples under study are shown in Table 1. Technical analysis of coals on indicators made in accordance with GOST 11022-95 and GOST 27314-91.

Table 1 – Technical characteristics of samples investigated coals wt. %

Coal	A ^d	W _t	V ^{daf}	Calorific value Q _i ^r , kJ/kg	S (total)
Brand Coke cut "Kuu-Chekinsk"	37,53	2,57	26,33	19854 (4742)	0,38
Brand gas fat cut "Saryadyr"	35,47	5,11	34,01	18924 (4520)	0,59
Brand coke fatty cut "Kazakhstan"	26,31	5,56	29,9	8314 (5562)	0,68
Brandbrown cut "Maikuben"	16,8	7,3	48	7160 (5240)	0,82

As seen from Table 1, the studied coals differ significantly in their characteristics. Sample Kuu-Chekinsk grade coal Coke class has high ash content (Ad) 37,53% and humidity (Wa) 2,57%. Coal gas fat class brand Saryadyr cut different volatile components (Vdaf) 34,01%. Samples "Saryadyr" and "Kazakhstan" coal are close in their characteristics: moisture 5,11 and 5,56%, respectively. Maikuben coal differs it's sharply lower values of ash content (Ad) 16,8%, reflecting the benefit of higher organic mass and the prospects for bituminous materials.

The use of mechanical processing of coal is one of the stages of their preparation for processing. A mechanical activation substance occurs during intense dispersion of the processed material. There occurs

it dispersion and accumulation of activation energy. Mechanical activation can be considered as coal grinding, which increases the specific surface area by reducing the geometrical dimensions of the particles and opening previously inaccessible pore [13, 14]. It should also be borne in mind that under intense mechanical action on the coals along with dispersing their activation occurs, accompanied by significant structural changes WMD. Therefore, we carried out the preliminary mechanical activation of coal in the plate mill ML-1 to the size of 0,2-0,1 mm.

Extraction was performed bitumen such as benzene solvents, a mixture of ethanol and benzene (1:1) with 2-propanol and benzene (1:1). Originally the effect of organic solvents on the yield of resinous substances studied on the example of raw coal of mark "Coke" cut class "Kuu-Chekinsk." It was found that the best bituminous substances extracted coal, aromatic hydrocarbons (e.g., benzene, toluene), and the use of low-boiling hydrocarbons and fatty (petroleum ether, etc.) are incomplete extraction of coal tar substances.

Out extract bituminous substances increases with the boiling point of the extracting, possibly due to thermally cleavage of the carbon in the structure [15-20]. Benzene, compared with gasoline, and better dissolves the resin and wax. Ethyl alcohol is a good solvent of the resin bitumen, wax and bad. Good extraction properties are toluene and xylene, though they are high-boiling solvents (b.p.>1000C). Therefore, the most the best solvents for the extraction of bitumen were mixed solvents, such as benzene, ethanol, benzene-2-propanol (among the studied solvents). The most optimal ratio of these solvents is: 2:1 and 1:1. However, according to the results on the degree of extractability bituminous substances also affect the origin of the carbon material. For example, the solvent system "isopropyl alcohol, benzene" poorly extracted (for only 0,4%) of bituminous coal tar Maikuben incision and from coals Kuu- Chekinsk section extraction was maximal (2,4%). In this connection, in the study of bituminous materials bitumen is also necessary to examine the content of waxes, resins, acid number, the number of etheric, saponification number, iodine number, and the melting point. Sometimes it is necessary to additionally install an ash content, the carbon content and hydrogen content of waxes and oils in the composition derived wax materials i.e. depending on the type of the solvent varies not only the output of bitumen, but also for their properties.

Table 2 – Dependence of bituminous resin on the nature of the solvent

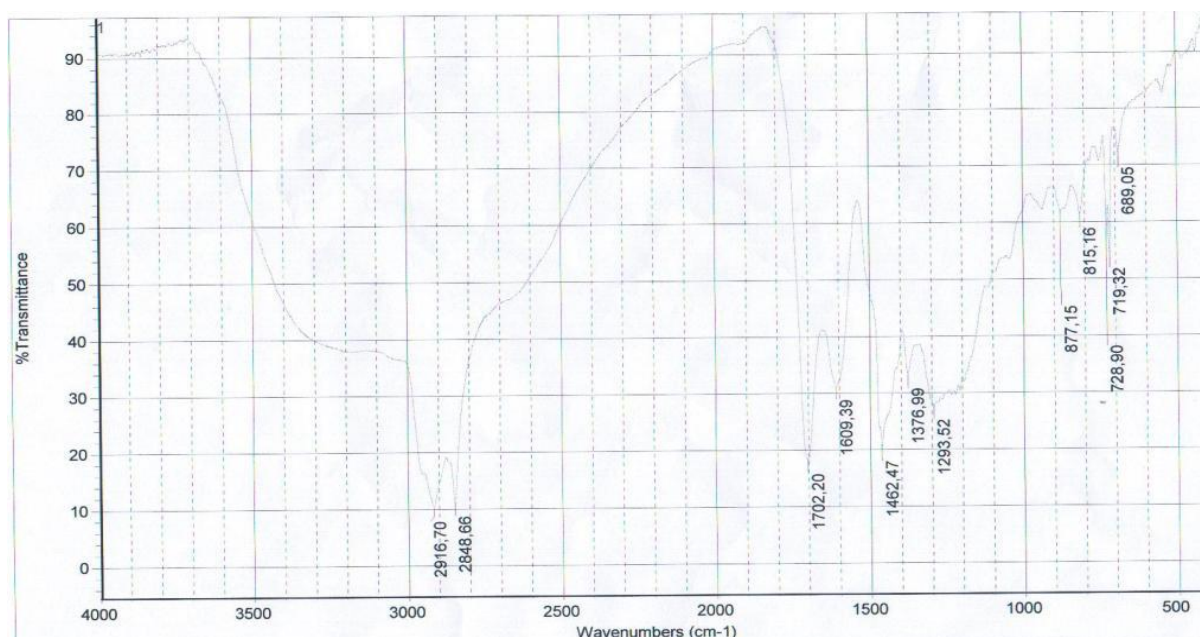
Solvent	Coal brand coke cut "Kuu-Chekinsk"	Coal brand gas fat cut "Saryadyr"	Coal brand coke fatty cut "Kazakhstan"	Coal brand brown cut "Maikuben"
	Out extract, %			
Benzene	1,0	0,2	0,2	1,0
Ethanol-benzene 1: 1	0,4	0,2	0,2	2,4
2-propanol-benzene 1: 1	2,4	0,2	0,2	0,4

As can be seen from Table 2, the output of bitumen varies not only depending on the type of solvent and the nature of the coal. Resin components of bitumen produced from coal samples Maikuben concentrated mainly in alcohol-benzene extract.

The obtained IR spectrum of the benzene-alcohol extract is shown in Fig. The IR spectra of the benzene extracts bitumen's presence of strong absorption bands in the region 1290-1609 cm^{-1} indicate the nature of the aromatic components of the extract. According to the spectral data bitumen's enriched oxygen functional compounds, as evidenced by the presence of absorption bands of the carbon skeleton of aromatic and heterocyclic compounds in the 1340-1500 cm^{-1} . Which exhibits strong absorption bands associated with non-planar deformation vibrations of C-H deformation vibrations and cycle. Medium-intensive absorption band at about 1609 cm^{-1} may belong to both the aromatic structure and double C=C bond. Having the average intensity of the band at 1462 cm^{-1} can also confirm the presence of the benzene ring. The broad band at 3500-3600 cm^{-1} indicates the valence vibrations of the hydroxyl group.

The spectra are shown bifurcated bitumen coals band at 2916-2848 cm^{-1} , indicating the stretching vibrations of the aliphatic group (CH_2) and (CH_3). There is a common absorption band at 1702 cm^{-1} corresponding to oscillations group (C=O) in the ester group $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}$. The presence of poorly soluble bands from 1050 to 1300 cm^{-1} shows different CO bond.

Alcohol-benzene extracts of other coal mines produce similar IR spectra.



IR ethanol-benzene extract Maikuben brown coal of class

By analyzing the spectral picture as a whole, it must be concluded that the spectrum is the range of bitumen mixture of aliphatic and aromatic substances, and the second is dominated overwhelmingly. IR spectra insoluble solid residues Maikuben coal (and others as well), after extraction, are given less information.

Conclusion. Thus, studies have shown that of all the samples studied carbon material, Maikuben and Kuu-Chekinsk coals cuts very well undergo a process of extraction of bituminous materials with organic solvents. To increase the yield of extractable coal material in terms of the experiments, it is necessary to examine the influence of various physical and chemical (e.g., wave) and chemical methods of influencing the structural degradation of the carbon material.

In the future, if properly selected, the process, they may be of interest as a promising source of bituminous products. Further studies Maikuben and Kuu-Chekinsk coals are of interest in obtaining practically important materials.

REFERENCES

- [1] Resolution of the Government of the Republic of Kazakhstan dated June 28, 2014 number 724. Approve the concept development of fuel and energy complex of the Republic of Kazakhstan before 2030. (in Russ).
- [2] Golovin G.S., Maloletnev A.S. Complex processing of coal and it's using improved the efficiency. M: STC "Track", 2007. 292p. (in Russ).
- [3] Krichko A.A., Lebedev V.V., Farberov I.L. Non-fuel use of coal. M.: Nedra, 1978. 215 p. (in Russ).
- [4] Kuznetsov P.N. *Solid fuel chemistry*, **2013**, 6, 19-23 (in Russ).
- [5] Perederiy M.A. *Solid fuel chemistry*, **2000**, 1, 35-44 (in Russ).
- [6] Wilson K.L. Coal-bridge to the future. M.: Nedra, 1985. 262 p (in Russ).
- [7] Antoniuk S.N., Kravchenko V.V., Fedorova G.A., Tomilenko A.S., Luneva T.G., Fedorov A.M. *Herald MSUFCT*, **2014**, 9, 1, 53-58 (in Russ).
- [8] Gyulmaliev A.M., Golovin G.S. Theoretical Foundations of Chemistry of coal. M.: MGU, 2003, 359-374 p(in Russ).
- [9] Sasim A.S., Belkevich P.I. *Transactions institute peat NAS of Belarus*, **1957**, 4, 209-216 (in Russ).
- [10] Rakovsky V.E. General Chemical Engineering peat. M.:L: Gosenergoizdat, 1949, 363 p(in Russ).
- [11] Aronov S.G., Nesterenko L.L. Chemistry of solid fuels. Kharkov: Kharkov State University Publishing House, 1960. 371 p(in Russ).
- [12] Zharova M.N., Serova N.B. *Solid fuel chemistry*, **1975**, 6, 21-30 (in Russ).
- [13] Polubentsev A.V., Proydakov A.G., Kuznetsova L.A. *Chemistry for sustainable impact*, **1999**, 7, 203-217 (in Russ).
- [14] Hrenkova T.M. Mechano-chemical activation of coal. M.: Nedra, 1993. 176 p (in Russ).
- [15] KairbekovZh.K., EshovaZh.T., Akbaeva D.N. *VIII International Conference Beremzhanov Congress on Chemistry and Technology*, **2014**, 245-249 (in Russ).

- [16] Rode V.V., Zharov M.N., Kostyuk V.A. *Solid fuel chemistry*, 1974, 6, 105-118 (in Russ).
[17] Lipovich V.G. *Chemistry and processing of coal*. M.: *Chemistry*, 1988. 336 p (in Russ).
[18] Albright L.F., Goldebi A.R. *Alkylation. Investigations and industrial design process*. M.: *Chemistry*, 1982. 324 p (in Russ).
[19] Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Kolesnikova S.M. *Chemistry for Sustainable Development*, 2010, 18, 283 (in Russ).
[20] Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Chumakov V.G., Moiseeva G.A. *Mater. Res. Innovations*, 2000, 3, 340 (in Russ).

ИК-АНАЛИЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ

С. Д. Фазылов¹, Ж. Б. Сатпаева¹, О. А. Нуркенов¹, А. Б. Татеева²,
Г. Ж. Карипова¹, Д. С. Исабекова¹, Ж. С. Ахметкаримова¹

¹Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан,

²Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Казахстан

Ключевые слова: уголь, битум, экстракция, свойства, воск.

Аннотация. В статье рассмотрены особенности состава, химических и физико-химических свойств некоторых углей Карагандинского и Майкубенского угольных бассейнов как сырья для глубокой химической переработки. Изучена экстракция углей разных марок бензолным, бензолно-спиртовыми растворителями. Проведенные исследования показали, что из всех изученных образцов угольного материала угли Майкубинского и Куу-Чекинского разрезов достаточно хорошо подвергаются процессу экстракции битуминозных веществ органическими растворителями. Установлено, что при экстракции изучаемых углей наиболее полное извлечение битуминозных веществ наблюдается при использовании системы растворителей «спирт-бензол». Проведен анализ ИК-спектров полученных экстрактивных веществ из изучаемых углей. Согласно спектральным данным спирто-бензолные битумоиды обогащены кислородсодержащими функциональными соединениями, что подтверждается наличием характеристических полос поглощения углеродного скелета для ароматических и гетероциклических соединений в соответствующих областях спектров. Экстракция бензолом приводит к повышению содержания ароматических углеводородов, полученные битумоиды представляют собой смеси алифатических и ароматических веществ, причем вторые преобладают в подавляющей степени. Показано, что в перспективе, при правильном выборе режима технологического процесса, они могут представлять интерес как источники перспективных битуминозных продуктов.

КӨМІРДІ ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ҚАЙТАӨНДЕУ ЖОЛЫМЕН АЛЫНҒАН СҮЙЫҚ ӨНІМДЕРІНІҢ ИҚ-АНАЛИЗИ

С. Д. Фазылов¹, Ж. Б. Сәтбаева¹, О. А. Нұркенов¹, А. Б. Тәтеева²,
Г. К. Кәріпова¹, Д. С. Исабекова¹, Ж. С. Ахметкәрімова¹

¹Қазақстан Республикасының Органикалық синтез және көмірхимия институты,

²Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті

Тірек сөздер: көмір, битум, экстракция, қасиеттер, балауыз.

Аннотация. Мақалада терең техномиялық қайтаөндеу үшін шикізат болып табылатын Қарағанды мен Майкубен көмір бассейндерінің құрамының және физико-химиялық қасиеттерінің ерекшеліктері қарастырылған. Маркалары әр түрлі көмірдің бензолмен, спиртті-бензол еріткіштерімен экстракциясы зерттелген. Жүргізілген зерттеулер бойынша, барлық зерттелген көмір үлгілерінен Майкубен мен Кушоқы көмірлері, битуминозды заттарды органикалық еріткіштермен экстракциялау үрдісіне жақсы талдауға алынады. Зерттелген көмірлердің экстракциясы кезінде, битуминозды заттардың толық бөлініп алуы, «спирт-бензол» еріткіштер қоспасын қолданғанда анықталды. Зерттелінген көмірлерден алынған экстрактивті заттардың ИҚ-анализі жүргізілді. Спектралды мәліметтер бойынша спиртті-бензолды битумоидтар оттеққұрамды функ-ционалды қосылыстармен бай, бұл көмір қаңқасының ароматтық және гетероциклдік қосылыстар үшін, өзіне тән жұтылу аймағымен түсіндіріледі. Бензолмен экстракциялау ароматтық көмірсутектердің құрамының көбеюіне әкеледі. Алынған битумоидтар алифаттық және ароматтық заттардың қоспасынан құралған, соның ішінде екіншісі басымырақ. Технологиялық үрдістің дұрыс тәртібін қолданған жағдайда, болашақта битуминозды заттарды алуда шикізат көзі ретінде қызығушылықты тудырады.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 10 – 15

THE HYDROTREATING OF GAZOLINE AND DIESEL OIL FRACTIONS ON MODIFIED ZEOLITE CATALYSTS KGO

B. T. Tuktin, E. K. Zhandarov, L. B. Shapovalova

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

E-mail: ioce.kz@gmail.com

Keywords: catalyst, hydrotreating, gasoline, diesel fuel, sulfur.

Abstract. In this paper are presented the results of a study of the catalytic hydrotreating of straight-run gasoline and diesel fractions on new aluomonikel (cobalt) molybdenum catalyst, modified by the addition of ZSM-5, phosphorus and REE (the catalysts KGO). The research of hydrotreating process of straight-run gasoline and diesel oil fractions in flowing a high-pressure with a bed reactor at temperatures 320-400°C, a pressure of 3.0 -4.0 MPa and feed space velocity 2 h⁻¹. Using BET method showed that the specific surface area catalysts KGO -1, KGO 2 and KGO -3 is 241.8, 254.8 and 242.0 m² / g, respectively. The high-octane gasoline was obtained using a catalyst KGO-2. The catalyst KGO-3 has the highest hydrotreating ability: the sulfur content in gasoline is ennobled 0.0005%. It is shown that the pour point of the diesel fuel is lowered to -63.6 and -53.5 respectively by using catalysts KGO-2 and KGO-3. The cloud point of the diesel fuel has a close limits. The analysis of the results was shows that the most high hydrotreating activity in the processing of both gasoline and diesel fraction has catalyst KGO-3/

УДК 541.128.665

ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ БЕНЗИНОВОЙ И ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИЙ НЕФТИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ КГО

Б. Т. Туктин, Е. К. Жандаров, Л. Б. Шаповалова

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

Ключевые слова: катализатор, гидроочистка, бензин, дизельное топливо, сера.

Аннотация. В работе приведены результаты исследования каталитического гидрооблагораживания прямогонной бензиновой и дизельной фракций на новых алюмоникель(кобальт)молибденовых катализаторах, модифицированных добавками ZSM-5, фосфора и РЗЭ (катализаторы КГО). Исследование процессов гидропереработки прямогонного бензина и дизельной фракций нефти в проточной установке высокого давления со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400°C, давлении 3,0 -4,0 МПа и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. С помощью метода БЭТ было показано, что величина удельной поверхности катализаторов КГО-1, КГО-2 и КГО-3 равна 241,8, 254,8 и 242,0 м²/г соответственно. Установлено, что размер пор катализаторы КГО-1, КГО-2 и КГО-3 колеблется преимущественно в пределах 2,0-3,0 нм. На катализаторе КГО-2 получен бензин с высоким октановым числом. Катализатор КГО-3 обладает наиболее высокой гидрообессеривающей способностью. При температуре 400°C содержание серы в облагороженном бензине составляет 0,0005%. Установлено, что на катализаторах КГО-2 и КГО-3 температура застывания дизельного топлива снижается до -63,6 и -53,5°C соответственно. В близких пределах меняется температура помутнения дизельной фракции. Анализ полученных результатов показывает, что наиболее высокой гидрообессеривающей активностью при переработке как бензиновой, так и дизельной фракции обладает катализатор КГО-3.

В нефтеперерабатывающей промышленности для получения высококачественных дизельных топлив все более широко применяются процессы гидроочистки и гидроизомеризации. В результате гидроочистки удаляются соединения серы, азота, непредельные углеводороды, повышается термическая стабильность, снижается коррозионная активность топлив, уменьшается образование осадка при хранении, улучшается цвет и запах моторного топлива. В настоящее время имеет место тенденция ужесточения требований к составу моторных топлив, недостаточно высокое качество которых является одной из причин загрязнения окружающей среды, поэтому основное внимание многих нефтеперерабатывающих заводов сосредоточено на увеличении глубины гидрообессеривания. В связи с этим для производства качественных моторных топлив на современном этапе большое значение приобретают каталитические процессы глубокой гидропереработки нефтяных фракций [1-5].

Практическая реализация этого направления связана с созданием новых полифункциональных катализаторов, способных эффективно в одну стадию осуществлять глубокую гидропереработку бензиновых и дизельных фракций. Весьма перспективны в этом плане катализаторы на основе высококремнеземистых цеолитов, активность и селективность которых определяется уникальными кислотно-основными и молекулярно-ситовыми свойствами. Одним из возможных способов регулирования каталитических свойств является введение в состав катализатора элементов с переменной валентностью и использование цеолитов в качестве модификаторов. Эффективность процессов гидроочистки, в основном, определяется свойствами применяемых катализаторов. Существующие катализаторы гидроочистки не удовлетворяют возросшим требованиям к качеству моторных топлив. Для проведения глубокой гидроочистки различных фракций нефти необходимо применение новых эффективных катализаторов и технологий. В различных странах мира проводится активный поиск и разработка новых катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций и усовершенствуется технология производства моторных топлив. При этом больше внимание уделяется разработке катализатора гидроочистки для определенного вида нефтепродукта [1-8].

В данной работе приведены результаты исследования каталитического гидрооблагораживания прямогонной бензиновой и дизельной фракций на новых алюмоникель(кобальт)молибденовых катализаторах, модифицированных добавками ZSM-5, фосфора и PЗЭ (катализаторы КГО).

Экспериментальная часть

Были разработаны новые модифицированные цеолитсодержащие катализаторы КГО, модифицированные введением металлов с переменной валентностью. Катализаторы готовили пропиткой смеси гидроксида алюминия и цеолита ZSM водными растворами нитрата никеля (кобальта), парамолибдата аммония и введением модифицирующих добавок. После формования проводилась сушка катализаторов при 150⁰С и прокаливание при 550⁰С в течение 5 часов.

Синтезированы новые цеолитсодержащие модифицированные катализаторы для процесса гидрооблагораживания бензиновой и дизельной фракций нефти.

CoO-MoO₃- PЗЭ₂O₃-P₂O₅-Al₂O₃-ZSM (КГО-1);

NiO-MoO₃- PЗЭ₂O₃-P₂O₅- Al₂O₃-ZSM-HY (КГО-2);

NiO-MoO₃- PЗЭ₂O₃-P₂O₅- Al₂O₃-ZSM (КГО-3).

Исследование процессов гидропереработки прямогонного бензина и дизельной фракций нефти в проточной установке высокого давления со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400⁰С, давлении 3,0 -4,0 МПа и объемной скорости подачи сырья 2ч⁻¹. Углеводородный состав продуктов реакции анализировали на хроматографах «Хроматэк-Кристалл» и «Хром-5». Анализ содержания серы в исходном сырье и продуктах проводился в ТОО «OilsertInternational» (г. Ал-маты).

Результаты и обсуждение

На синтезированных новых модифицированных цеолитсодержащих катализаторах группы КГО проведено исследование гидропереработки прямогонного бензина и дизельной фракций нефти. С помощью метода БЭТ было показано, что величина удельной поверхности катализаторов КГО-1, КГО-2 и КГО-3 равна 241,8, 254,8 и 242,0 м²/г соответственно. Установлено, что размер пор катализаторы КГО-1, КГО-2 и КГО-3 колеблется преимущественно в пределах 2,0-3,0 нм.

В таблице 1 приведены результаты, полученные при гидропереработке прямогонного бензина на катализаторе КГО-1. Исследования показали, что в интервале температур 320-400⁰С максимальное содержание изоалканов в получаемом катализате наблюдается при 320 и 350⁰С и равно 39,8-39,2 %. При переходе к более высоким температурам выход изоалканов снижается до 31,9% при 400⁰С. Количество ароматических углеводородов в этом интервале температур растет от 17,4 до 34,1%. Тогда как выход нафтеновых углеводородов уменьшается от 22,8 до 19,7%. Содержание олефиновых углеводородов невелико(0,7-1,6%). Выход облагороженного бензина с ростом температуры от 320 до 400⁰С уменьшается от 42,0 до 30,0%.Октановое число облагораженного бензина, повышается по исследовательскому методу от 81,1 до 86,9 и по моторному методу от 66,9 до 70,1. Содержание серы в катализате с ростом температуры до 400⁰С снизилось с 0,037 до 0,0007%.

Таблица 1 – Влияние температуры на процесс гидропереработки бензина на катализаторе КГО-1 при Р=4,0 МПа, V=2,0 ч⁻¹

Продукты, %	Исходный бензин	320 ⁰ С	350 ⁰ С	380 ⁰ С	400 ⁰ С
Парафины C ₅ -C ₆	34,2	19,0	17,6	19,2	12,9
Изо-алканы	35,2	39,8	39,2	32,7	31,9
Ароматические углеводороды	6,5	17,4	20,9	27,9	34,1
Нафтеновых углеводороды	21,6	22,8	20,6	19,5	19,7
Олефины	2,5	0,9	1,6	0,7	1,3
Выход газовой фазы		25,0	40,0	50,0	60,0
Выход жидкой фазы		75,0	60,0	50,0	40,0
Содержание серы	0,037	–	0,0011	–	0,0007
Октановое число по исследовательскому методу	77,1	81,1	83,9	84,7	86,9
Октановое число по моторному методу	53,5	66,9	68,9	69,6	70,1

При гидропереработке прямогонного бензина на катализаторе КГО-2 при температуре 320⁰С содержание изоалканов в получаемом катализате растет по сравнению с исходным сырьем от 32,6 до 41,9% (таблица 2). Однако с повышением температуры от 320 до 400⁰С содержание как изоалканов, так и нафтеновых углеводородов, снижается от 41,9 до 34,2% и от 26,3 до 22,3% соответственно. Количество ароматических углеводородов растет от 7,3 до 20,9%. содержание олефинов в катализате составляет 3,6-3,9%. Выход жидкой фазы с ростом температуры с 320 до 400⁰С меняется от 85,0 до 55,0%.Октановое число облагороженного бензина, увеличивается с повышением температуры процесса в интервале 320-400⁰С: по исследовательскому методу от 81,9 до 87,0 и моторному методу от 63,2 до 68,9, при этом содержание серы снизилось 0,037 до 0,0012%.

Таблица 2 – Влияние температуры на процесс гидрооблагораживания бензина на катализаторе КГО-2 при Р=4,0 МПа, V=2,0 ч⁻¹

Продукты, %	Исходный бензин	320 ⁰ С	350 ⁰ С	380 ⁰ С	400 ⁰ С
Парафины C ₅ -C ₆	33,4	20,8	19,9	20,0	18,9
Изо-алканы	32,6	41,9	38,6	35,5	34,2
Ароматические углеводороды	2,8	7,3	13,2	15,9	20,9
Нафтеновых углеводороды	28,2	26,3	24,6	24,7	22,3
Олефины	2,9	3,6	3,7	3,9	3,7
Выход газовой фазы	–	15,0	36,0	39,0	45,0
Выход жидкой фазы	–	85,0	65,0	61,0	55,0
Содержание серы	0,037	–	–	0,0014	0,0012
Октановое число по исследовательскому методу	76,3	81,9	83,4	83,8	87,0
Октановое число по моторному методу	57,2	63,2	66,7	65,5	68,9

В этих же условиях в процессе гидрооблагораживания прямогонного бензина на катализаторе КГО-3 при варьировании температуры от 320 до 400°C содержание изоалканов и нафтеновых углеводородов снижается от 38,3 до 30,5% и от 27,9 до 26,6% соответственно. Количество ароматических углеводородов меняется от 12,9 до 16,6%, содержание олефинов в катализате колеблется в пределах 3,0-4,9%. Выход жидкой фазы при температуре 400°C составляет 56,0 %.

Катализатор КГО-3 обладает наиболее высокой гидрообессеривающей способностью: при 400°C содержание серы в облагороженном бензине составляет 0,0005%. Октановое число облагороженного бензина, увеличивается с повышением температуры процесса в интервале по исследовательскому методу от 78,1 до 86,4 и моторному методу от 61,9 до 66,2 (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние температуры на процесс гидрооблагораживания бензина на катализаторе КГО-3 при P=4 МПа, V=2,0 ч⁻¹

Продукты, %	Исходный бензин	320°C	350°C	380°C	400°C
Парафины C ₃ -C ₆	34,2	16,9	19,6	19,2	23,1
Изо-алканы	35,2	38,3	35,8	33,8	30,5
Олефины	6,5	4,0	3,8	4,9	3,0
Ароматические углеводороды	21,6	12,9	15,4	20,2	16,8
Нафтеновых углеводороды	2,5	27,9	25,4	21,9	26,6
Выход газовой фазы		14	30	40	44
Выход жидкой фазы		86	70	60	56
Содержание серы	0,037	–	0,0044	0,0009	0,0005
Октановое число по исследовательскому методу	77,1	78,1	79,5	82,5	86,4
Октановое число по моторному методу	53,5	61,9	61,9	66,0	66,2

Среди эксплуатационных характеристик среднестиллятных топлив значительное значение имеют показатели, характеризующие их низкотемпературные свойства: температура застывания, помутнения, предельной фильтруемости. Наиболее рациональным способом улучшения низкотемпературных характеристик среднестиллятных фракций с минимальными потерями на газообразование является применение процесса гидроизомеризации.

Были проведены испытания катализаторов КГО-1, КГО-2 и КГО-3 в процессе гидропереработки дизельной фракции нефти (таблица 4). С ростом температуры процесса до 400°C содержание серы на катализаторе КГО-1 уменьшается от 0,141 до 0,0683%, на КГО-2 и КГО-3 – до 0,0429 и 0,0336% соответственно

Таблица 4 – Гидроочистка и гидроизомеризация дизельной фракции нефти

Катализатор	Температура процесса, °C	Массовая доля серы, %	Температура застывания, °C	Температура помутнения, °C	Выход, %
Исходная дизельная фракция		0,141	-27,0	–	
КГО-1	320	–	-62,2	-54,1	100,0
	350	0,0773	-65,0	-65,0	98,0
	380	–	-65,0	-65,0	90,0
	400	0,0683	-65,0	-65,0	86,0
КГО-2	320	0,0652	-62,2	-54,1	100,0
	350	0,0550	-63,8	-51,7	98,0
	380	0,0501	-63,6	-52,8	90,0
	400	0,0429	–	-44,7	88,0
КГО-3	320	–	-53,9	-53,2	100,0
	350	0,0189	-43,4	-42,2	98,0
	380	0,0332	-51,4	-49,6	91,0
	400	0,0336	-53,3	-50,3	87,0

В результате гидропереработки дизельной фракции на катализаторе КГО-1 температура застывания понижается от $-27,0^{\circ}\text{C}$ до $-65,0^{\circ}\text{C}$ после переработки при $350-400^{\circ}\text{C}$. В этих же условиях на катализаторах КГО-2 и КГО-3 температура застывания снижается до $-63,6$ и $-53,5^{\circ}\text{C}$ соответственно. В близких пределах меняется температура помутнения дизельной фракции.

Выход гидрооблагороженного дизельного топлива при 320°C на всех исследованных катализаторах равен 100%. С ростом температуры переработки наблюдается некоторое снижение выхода.

Анализ полученных результатов показывает, что наиболее высокой гидрообессеривающей активностью при переработке как бензиновой, так и дизельной фракции обладает катализатор КГО-3. На катализаторе КГО-2 получен бензин с наиболее высокими октановым числом. Наиболее низкая температура застывания получаемого дизельного топлива характерна для катализатора КГО-1.

Таким образом, разработаны и синтезированы модифицированные цеолитсодержащие катализаторы гидрооблагораживания КГО нефтяных фракций, которые в одну стадию проводят гидроочистку, гидроизомеризацию и гидрокрекинг при переработке бензиновой и дизельной фракций и позволяют получать малосернистый, высокооктановый бензин и с высоким выходом малосернистое низкозастывающее дизельное топливо, соответствующее международным стандартам.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. - М.: Химия, 1987.- 224 с.
- [2] Toru Takatsuka, Shin-ichi Inoue, Yukitaka Wada. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil //Catalysis Today. - 1997. - Vol.39. - P.69-75.
- [3] Озеренко А.А., Заманов В.В. Нано-технология глубокой переработки нефти //Нефтепереработка и нефтехимия. - 2007.- № 3. - С. 28-32.
- [4] Рустанов М.И., Абад-Заде Х.И., Пириев Н.Н., Гадтров Г.Х., Мухтарова Г.С., Ибрагимов Р.Г. Разработка технологии и комплексной схемы для получения экологически чистого бензина и дизельного топлива из казахстанской нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. - № 10. - С. 8-13.
- [5] Егоров О.И., Чигаркина О.А., Баймуханов А.С. Нефтегазовый комплекс Казахстана: проблемы развития и эффективного функционирования. - Алматы, 2003. - 536 с.
- [6] Барсуков О.В., Талисман Б.Л., Насиров Р.К. О перспективных катализаторах гидроочистки нефтяных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996, № 9, с.14-21.
- [7] Нефедов Б.К. Технологии и катализаторы глубокой гидроочистки моторных топлив для обеспечения требований нового стандарта Евро-4 // Катализ в промышленности. 2003. №2. С.2027
- [8] 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.
- [9] Кашин О.Н., Ермоленко А.Д., Фирсова Т.Г., Рудин М.Г. Проблемы производства высококачественных бензинов и дизельных топлив //Нефтепереработка и нефтехимия. - 2005. - № 5. - С. 32-38.
- [10] Зуйков А.В., Чернышева Е.А., Хавкин В.А., Особенности гидрирование полициклических ароматических углеводородов в условиях получения низкосернистого дизельного топлива процессом гидроочистки // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2012. - № 5 С. 23-27
- [11] Файрузов Д.Х., Файрузов Р.Х., Ситдикова А.В., Баулин О.А., Рахимов М.Н. Производства сверхмалосернистого дизельного топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. - № 6 С. 12-18
- [12] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Жандаров Е.К., Жеделхан М.Ж. Гидро- и безводородное облагораживание прямогонной бензиновой фракции на катализаторе КГИ-12 // Нефтехимия и нефтепереработка. - 2014. - № 10. - С.37-39
- [13] Batailla F., Lemberon J.L. Advantages and Disadvantages of Acidic Solids as Supports of Hydrotreating Catalysts //Abstracts. Europacat-V. -Limerick, 2001.- Book 1. - 10p.
- [14] WangDanhong, QianWeihua, Ishihana Atsushi, Kabe Toshiaki. Elucidation of sulfidation state and hydrodesulfurization mechanism on Mo/TiO₂ catalyst using ³⁵S radioisotope tracer methods //Appl.Catal.A. - 2002. - № 1-2. -P. 191-199
- [15] Bataille F., Lemberon J.-L., Michaud Ph., Perot G., Vrinat M., KasztelanSlavik. Alkyldibenzothiopheneshydrodesulfurization-promotor effect, reactivity and reaction mechanism //J.Catal. - 2000. - Vol.191, № 2. - P.409-442.
- [16] Klicpera T., Zdazil M. Preparation of high-activity MgO-supported Co-Mo and Ni-Mo sulfidehydrodesulfurization catalysts //J.catal. - 2002. - Vol.206, № 2. - P. 314-320.
- [17] Lecrenay E., Sakanishi K., Mochida I. Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and Ni-Mo catalysts: Activity and reaction scheme //J.Catal.Today. - 1997. - Vol.39. - P.13-20
- [18] Looij van F., Laan van der P., Stork W.H.J., DiCamillo D.J., Swain J. Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel //J.Appl.Cat.A: General. - 1998. - Vol.170. - P.1-12.
- [19] Алиев Р.Р., Елишин А.И., Резниченко И.Д. Проблемы и критерии выбора катализаторов для гидроочистки нефтяных фракций //Химия и технология топлив и масел. - 2001. - № 12. - С. 16-18.
- [20] Величкина Л.М., Госсен Л.П. Области применения новых катализаторов ресурсосберегающих и экологически чистых технологий в нефтепереработке и нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2005. - № 3 - С. 31-37.

REFERENCES

- [1] Radchenko B.D., Nefedov B.K., Aliyev P.P. Industrial catalysts of hydrogenationrefining processes. *М.:Химия*, **1987**, S. 227. (in Russ)
- [2] Toru Takatsuka, Shin-ichiInoue, Yukitaka Wada. *Catalysis Today*. -**1997**, 39,69-75 (in Eng).
- [3] Ozerenko A.A., Zamanov V.V. *Neftepererabotkai Neftehimia*.**2007**, 3, 28-32. (in Russ).
- [4] Rustanov M.I., Abad-ZadeX.I., PiriyeV N.N., Gadtrov G.H., Mukhtarova G.S., Ibragimov R.G. *Neftepererabotka i Neftehimia*..**2009**, 10, 8-13. (in Russ).
- [5] Egorov O.I., Chigarkina O.A., Baimukanov A.S. Oil and gas complex of Kazakhstan: problems of development and effective functioning. *Almaty*,**2003**. - 536 p. (in Russ).
- [6] Barsukov O.V., TalismanB.L.,NasirovR.K.*Neftepererabotka i Neftehimia*.,1996,9,14-21. (in Russ).
- [7] NefedovB.K.*CatalizvPromishlennosty*.2003, 2, 20-27. (in Russ).
- [8].SmirnovV.K.,IrisovaK.N.,TalismanE.L.*Cataliz v Promishlennosty*.2003, 2, 30-36. (in Russ).
- [9] Kashin O.N., Ermolenko A.D., Firsova T.G., Rudin M.G.*Neftepererabotka i Neftehimia*. 2005,5, 32-38. (in Russ).
- [10] ZuikovA.V.,ChernyshevE.A.,KhavkinV.A.*Neftepererabotka i Neftehimia*.2012, 5, 23-27. (in Russ).
- [11] FairuzovD.H.,FairuzovA.D.,SitdikovaA.V.,BaulinO.A., RakhimovM.N.*Neftepererabotka i Neftehimia*..2009, 6, 12-18. (in Russ).
- [12] Tuktin B., Shapovalova L.B. Jandarov E.K.*Neftepererabotka i Neftehimia*..-2014,10, 37-39. (in Russ)
- [13] Bataille F., Lemberon J.L. Advantages and Disadvantages of Acidic Solids as Supports of Hydrootreating Catalysts.*Abstracts.Europacat-V*. -Limerick, **2001**, Book 1, 10 (in Eng).
- [14] Wang Danhong, QianWeihua, Ishihana Atsushi, Kabe Toshiaki.*Appl.Catal.A*.**2002**,1-2, 191-199 (in Eng).
- [15] Bataille F., Lemberon J.-L., Michaud Ph., PerotG., Vrinat M., Kasztelan S.. *J.Catal.* **2000**, 191, 2, 409-442 (in Eng).
- [16] Klicpera T., Zdazil M. *J.Catal.* **2002**. 206, 2, 314-320 (in Eng).
- [17] Lecrenay E., Sakanishi K., Mochida I. *J.Catal.Today*.**1997**, 39, 13-20
- [18] Looij van F., Laan van der P., Stork W.H.J., DiCamillo D.J., Swain J. *J.Appl.Cat.A: General*. **1998**. 170, 1-12 (in Eng).
- [19] Aliev R.R., Elishin A.I., Reznichenko I.D. *Himia i tehnologiatopliv i masel*.**2001**, 12, 16-18 (in Russ).
- [20] Velichkina L.M., Gossen L.P. *Neftepererabotka i Neftehimia*.**2005**, 3, 31-37 (in Russ).

**МУНАЙДЫҢ БЕНЗИН ЖӘНЕ ДИЗЕЛЬДІ ФРАКЦИЯСЫН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН
ЦЕОЛИТ ҚҰРАМДЫ КГО КАТАЛИЗАТОРЫНДА ГИДРОТАЗАЛАУ**

Б. Т. Туктин, Е. Қ. Жандаров, Л. Б. Шаповалова

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

Тірек сөздер: катализатор, гидротазалау, бензин, дизельді отын, күкірт.

Аннотация. Жұмыста ZSM-5, фосфор және сирек кездестетін металдармен модифицирленген жаңа алюминикель (кобальт) молибденді (КГО) катализаторындағы тура айдалған бензин мен дизельдік фракциясының каталитикалық гидротазалау зерттеулерінің нәтижелері ұсынылған. Тура айдалған бензин мен мұнайдың дизельді фракциясын ағымды кондырғыда, жоғары қысымда катализатордың тұрақты қабатында 320-400⁰С температурада, 3,0-4,0 МПа қысымда шикізаттың берілу жылдамдығы 2 сағ⁻¹-де гидроөңдеу процесі зерттелді. БЭТ әдісі арқылы КГО-1, КГО-2 және КГО-3 катализаторларының меншікті беттік аудандарының шамасы 241,8; 254,8 және 242,0 м²/г-ға тең екені көрсетілді. КГО-1, КГО-2 және КГО-3 катализаторларының саңылаулары 2,0-3,0 нм шамасында өзгеретіндігі анықталды. КГО-2 катализаторынан жоғары октанды бензиналынса, КГО-3 катализаторы өте жоғары гидрокүкіртсіздендіру қабілетіне ие. 400⁰С-та өңделген бензиннің құрамындағы күкірттің мөлшері 0,0005%-ті құрады. КГО-2 мен КГО-3 катализаторларындағы дизель отынының кату температурасы сәйкесінше -63,6 және -53,5⁰С-қа дейін төмендеді. Дизель отынының лайлану температурасы да бір-біріне жақын түрде өзгерді. Алынған нәтижелердің сараптамасы көрсеткендей, КГО-3 катализаторы бензинді және дизельді фракциясын өңдегенде өте жоғары гидрокүкіртсіздендіру белсенділігіне ие екені анықталды.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 16 – 22

**MODIFIED BY CHROMIUM AND BORON
ZEOLITE CONTAINING CATALYSTS
OF THE CONVERSION OF LIQUEFIED PETROLEUM GAS**

A. Zh. Kubasheva, B. Tuktin

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

E-mail: alma130467@mail.ru

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

Abstract. The catalytic and physicochemical properties of chromium and zeolite containing catalysts modified by boron for the conversion of the liquefied petroleum gas (LPG) to low olefins are investigated. Influence of boron concentration in the catalyst on the conversion of LPG and yield of olefins is studied. It is shown that the most high conversion of C₄ alkanes is received on the catalyst 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ and equal to 98-99% at temperature 600-630°C. The conversion of C₄ and total yield of the olefins are decreased with the increasing of the concentration of boron and reduction of specific surface of catalysts. The maximum yields of olefins are received over 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ with a greater specific surface (301.9 m²/g) and volume of pores 0,339 cm³/g. It was determined that at the increasing of volume velocity of LPG from 250 to 600 h⁻¹ the conversion of C₄ and yield of ethylene are decreased, but the yields of propylene and aromatic hydrocarbons are increased. The high yield of C₂-C₄ olefins (67,8%) is formed at the temperature of 630°C and optimal volume velocity of LPG - 400 h⁻¹. The acidic centers of catalysts by the method of TPD of ammonia are investigated.

УДК 541.128: 546.776

**ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ХРОМОМ И БОРОМ КАТАЛИЗАТОРЫ
ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ
СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА**

А. Ж. Кубашева, Б. Туктин

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

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

Аннотация. Исследованы каталитические и физико-химические свойства хром- и цеолитсодержащих катализаторов, модифицированных бором, в процессе переработки сжиженного нефтяного газа в низшие олефины. Изучено влияние концентрации бора на конверсию СНГ и выход олефинов. Найдено, что наиболее высокая конверсия C₄ алканов имеет место на 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ катализаторе и составляет 98-99% при 600-630°C. С увеличением концентрации бора и уменьшением удельной поверхности катализаторов снижаются конверсия C₄ и суммарный выход олефинов. На 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ с большей удельной поверхностью (301,9 м²/г) и объемом пор 0,339 см³/г получены максимальные выходы олефинов. Установлено, что при повышении объемной скорости подачи СНГ от 250 до 600 ч⁻¹ уменьшаются конверсия C₄ и выход этилена, но увеличиваются выходы пропилена и ароматических углеводородов. При температуре 630°C и оптимальной объемной скорости подачи СНГ 400 ч⁻¹ образуется 67,8 % C₂-C₄-олефинов. Методом ТПД аммиака исследованы кислотные центры катализаторов.

Легкие C_1 - C_4 алканы, являющиеся основными компонентами природных, попутных и нефтезаводских газов, могут быть превращены в олефиновые и ароматические углеводороды в присутствии катализаторов [1-4]. Однако значительная часть легких углеводородных газов используется в качестве технологического и бытового топлива или сжигается на факелах, нанося ощутимый вред экологической обстановке. Разработка эффективных каталитических способов производства низших олефинов из дешевых видов углеводородного сырья, таких как сжиженный нефтяной газ, является актуальной задачей. Непрерывно растущая потребность в низших олефинах стимулирует поиск и разработку новых селективных катализаторов или способов улучшения эксплуатационных свойств ранее разработанных систем [5-7]. Катализаторы, содержащие в качестве активного компонента кислородные соединения хрома, имеют большое промышленное значение и находят широкое применение в процессах органического синтеза [8, 9]. В процессе дегидрирования низших алканов в кипящем слое алюмохромового катализатора получают олефины C_3 - C_5 [10-14].

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили методом совместной пропитки смеси цеолита и гидроксида алюминия водными растворами азотнокислой соли хрома и борной кислоты с последующей сушкой, прокаливанием. В приготовленных образцах содержалось 30% HZSM-5 в децатионированной форме с соотношением $SiO_2/Al_2O_3 = 35$.

Синтезированные катализаторы испытывали в проточной установке при атмосферном давлении и при варьировании технологических параметров (температура реакции, объемная скорость подачи сырья). Загрузка катализатора – 5 см^3 . В качестве сырья использовали сжиженный нефтяной газ с добавлением паров воды. Состав исходных и образующихся соединений анализировали на хроматографе «Хром-5» с колонкой ($3,5 \times 0,003 \text{ м}$), заполненной окисью алюминия.

Результаты и обсуждение

Для усиления дегидрирующих функций катализаторов вводились различные концентрации бора [15-17]. Изучено влияние температуры процесса на степень конверсии C_4 алканов и выход олефинов при переработке СНГ [18-20]. Как видно из таблицы 1, на 5%В-Сг/ZSM+ Al_2O_3 при повышении температуры от 450 до 630°C конверсия C_4 увеличивается с 27,0 до 84,4%. С ростом температуры от 450 до 630°C выход этилена повышается от 4,1 до 28,4%, а выход пропилена - с 8,1 до 28,5%. Максимальный выход изобутилена равен 6,7%. Суммарный выход C_2 - C_4 олефинов с ростом температуры резко увеличивается и максимально равен 63,7% при 630°C. В присутствии цеолит-содержащего катализатора незначительно образуются ароматические углеводороды (3,1-5,3%).

Таблица 1 – Переработка СНГ на 5%В-Сг/ZSM+ Al_2O_3 при $W_{\text{СНГ}} = 400 \text{ ч}^{-1}$

$T_{\text{оп}}, ^\circ\text{C}$	Состав СНГ	450	500	550	600	630
Конверсия C_4 , %		27,0	44,5	51,9	61,0	84,4
Выход газообразных продуктов, %						
Метан		2,0	4,7	2,1	3,6	7,8
Этан		2,1	3,7	5,1	7,1	9,5
Этилен		4,1	6,5	13,4	20,2	28,4
Пропан	12,0	15,5	18,0	13,4	6,9	5,3
Пропилен		8,1	12,1	16,8	20,4	28,5
Изобутан	60,0	46,3	35,1	33,6	22,3	10,9
Н-бутан	28,0	17,9	13,7	8,7	12,0	2,8
Изобутилен		3,7	5,4	5,6	6,7	5,7
Бутилен		0,3	0,8	1,3	0,8	1,1
$\sum C_2$ - C_4 олефины		16,2	24,8	37,1	48,1	63,7
$S_{\text{олефинам}}$		60,0	55,7	71,5	80,2	75,5
Выход жидких продуктов, %						
Выход ArU		–	3,2	3,9	5,3	4,1

На 3%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ конверсия C₄ увеличивается с 29,3 до 88,6% при повышении температуры от 450 до 630°C, что несколько выше значений, полученных на предыдущем катализаторе. С ростом температуры от 450 до 630°C выход этилена и пропилена возрастает, их максимальные выходы равны 31,6 и 29,0% при 630°C соответственно (таблица 2). Суммарный выход C₂-C₄ олефинов с ростом температуры увеличивается и в максимуме равен 64,7% при 630°C. Выход ароматических соединений (АpУ) возрастает в 2 раза, их максимум составляет 10,6% при 630°C.

Таблица 2 – Переработка СНГ на 3%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ при 400 ч⁻¹

T _{оп} , °C	Исх. газ	450	500	550	600	630
Конверсия C ₄ , %		29,3	45,6	62,4	77,5	88,6
Выход газообразных продуктов, %						
Метан		2,2	8,9	3,9	8,0	12,6
Этан		1,0	4,7	7,5	11,9	9,7
Этилен		5,6	6,6	13,7	26,3	31,6
Пропан	12,0	16,5	24,2	16,6	6,1	3,0
Пропилен		8,0	4,7	17,6	23,1	29,0
Изобутан	60,0	40,8	34,8	22,1	15,4	8,7
Н-бутан	28,0	21,4	12,2	11,0	4,4	1,3
Изобутилен		4,2	3,1	7,0	3,5	4,1
Бутилен		0,3	0,8	0,6	1,4	–
ΣC ₂ -C ₄ олефины		18,1	15,2	38,9	54,3	64,7
S _{олефинам}		61,8	33,3	62,3	70,0	73,0
Выход жидких продуктов, %						
Выход ApУ		1,2	4,9	9,7	8,8	10,6

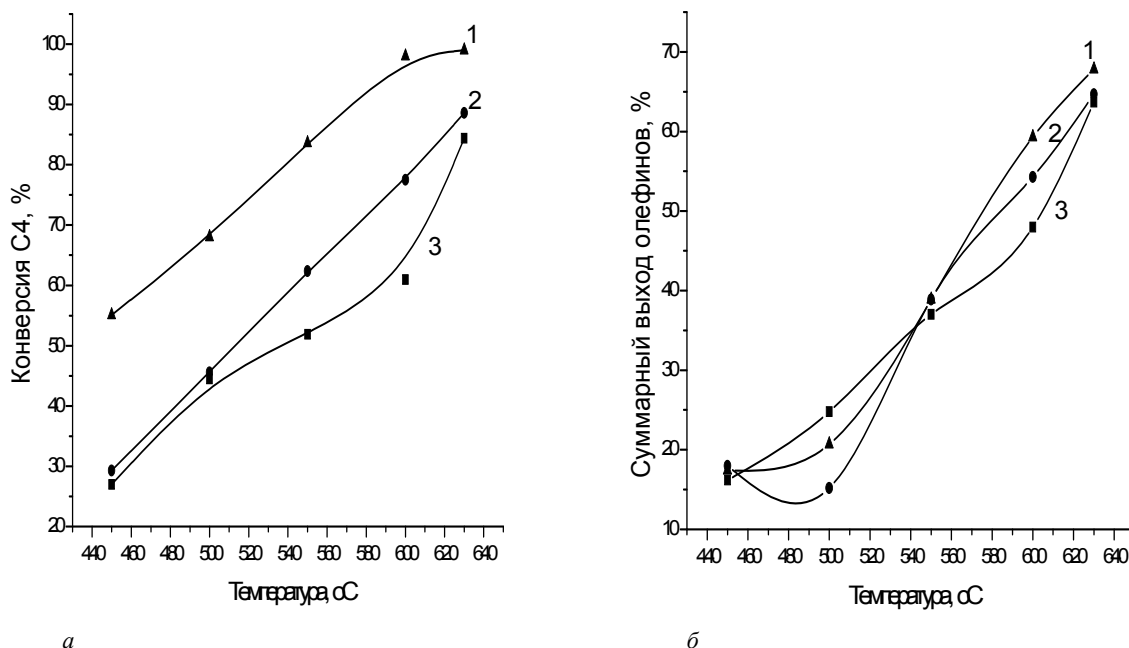


Рисунок 1 – Влияние температуры на конверсию C₄ (а) и на суммарный выход олефинов (б) на B-Cr/ZSM+Al₂O₃ катализаторах: 1 – 1%B, 2 – 3%B, 3 – 5%B

Как видно из рисунка 1а, самую высокую конверсию C₄ показывает 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ катализатор. На этом катализаторе при повышении температуры от 450 до 630°C конверсия C₄ увеличивается с 55,1 до 99,0%. С ростом температуры выход этилена увеличивается с 6,4 до 45,5%, а выход пропилена - с 7,9 до 20,8% (таблица 3).

Таблица 3 – Переработка СНГ на 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ при 400 ч⁻¹

T _{оп} , °C	Исх. газ	450	500	550	600	630
Конверсия C ₄ , %		55,1	68,0	83,6	98,0	99,0
Выход газообразных продуктов, %						
Метан		2,8	5,2	7,8	7,8	7,7
Этан		8,2	11,6	17,8	18,2	19,3
Этилен		6,4	7,0	14,2	36,3	45,5
Пропан	12,0	32,1	34,3	21,1	12,9	4,3
Пропилен		7,9	11,4	20,1	20,7	20,8
Изобутан	60,0	27,5	23,2	11,0	0,9	0,5
Н-бутан	28,0	12,0	5,0	3,4	0,9	0,4
Изобутилен		2,4	1,8	3,4	2,3	1,5
Бутилен		0,7	0,5	1,2	сл	–
∑C ₂ -C ₄ олефины		17,4	20,7	38,9	59,3	67,8
S _{олефинам}		31,6	30,4	46,5	60,5	68,5
Выход жидких продуктов, %						
Выход АрУ		5,3	12,4	17,7	14,3	9,7

Из рисунка 2а видно, что при T>550°C содержание этилена выше на 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃. При повышении температуры с 450 до 630°C суммарный выход C₂-C₄ олефинов увеличивается с 17,4 до 67,8%. При T>550°C суммарный выход олефинов на 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ превышает значения, полученные на других катализаторах (рисунок 1б). Максимальный выход АрУ равен 17,7% (550°C), что значительно превышает выходы жидких продуктов на катализаторах, содержащих 3 и 5% бора (рисунок 3).

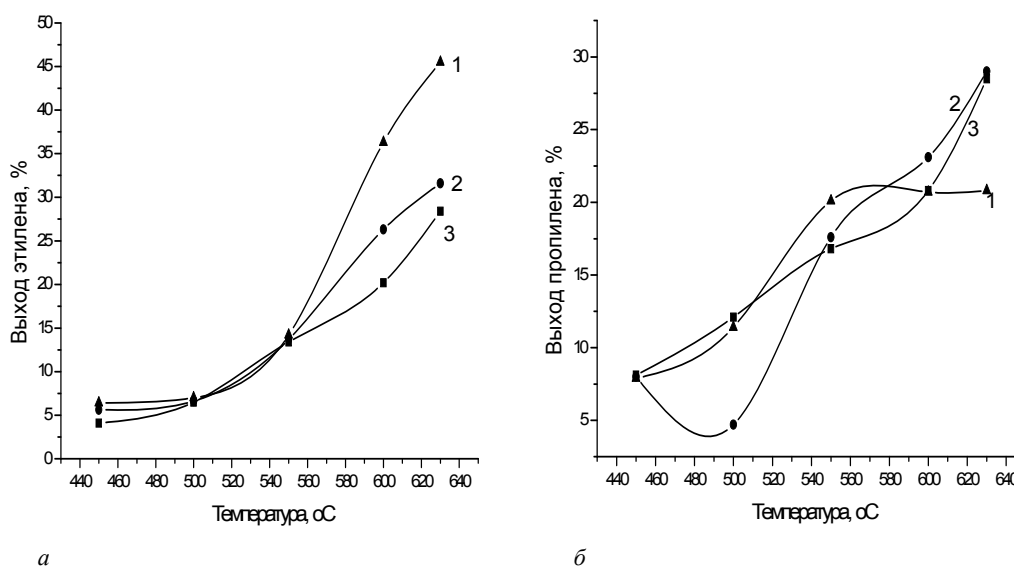


Рисунок 2 – Влияние температуры на выход этилена (а) и пропилена (б) на B-Cr/ZSM+Al₂O₃ катализаторах: 1 – 1%B, 2 – 3%B, 3 – 5%B

Изучено влияние скорости подачи сырья на выход олефинов. Установлено, что при увеличении объемной скорости подачи СНГ от 250 до 600 ч⁻¹ снижается конверсия C₄ и выход этилена, но увеличиваются выходы пропилена и ароматических углеводородов. Максимальный выход C₂-C₄-олефинов имеет место при 400 ч⁻¹ (рисунок 4).

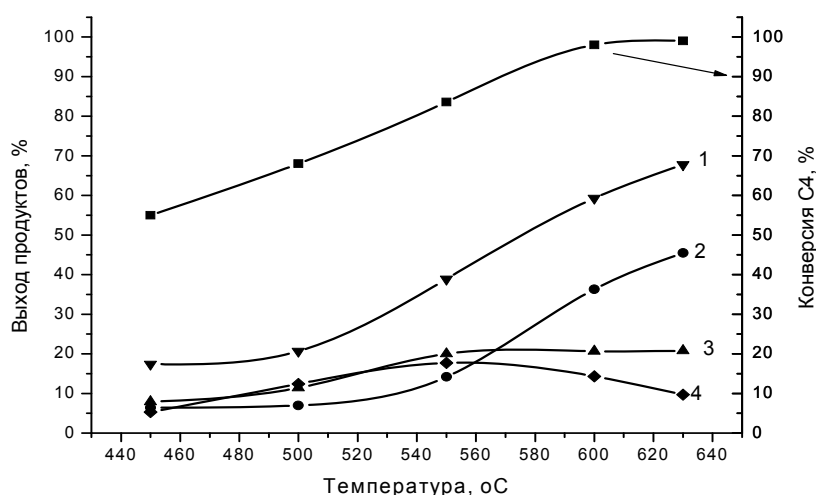


Рисунок 3 – Влияние температуры на выход олефинов и АрУ на 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃:
1 – сумма олефинов, 2 - этилен, 3 – пропилен, 4 – АрУ

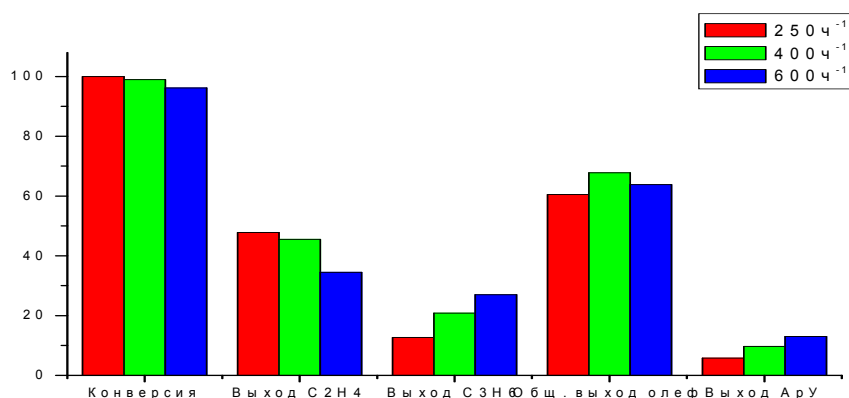


Рисунок 4 – Влияние объемной скорости подачи сырья на процесс переработки CH₄ на 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ при 630°C

Исследовано влияние количества модификатора на адсорбционные характеристики катализаторов по отношению к аммиаку (таблица 4). Аммиак на поверхности 1%B-5%Cr/ZSM+Al₂O₃ катализатора неоднороден и адсорбируется в двух формах, о чем свидетельствует наличие двух максимумов на ТПД-кривой. Слабоадсорбированная форма десорбируется с T_{макс} – 240°C, более прочноадсорбированная – с T_{дес}=470°C. Их количество равно 27,2 и 8,2·10⁻⁴ моль/г кат-ра соответственно, суммарное количество – 35,4·10⁻⁴ моль/г кат-ра.

С увеличением содержания бора до 3% в катализаторе изменяются энергетические характеристики активных центров, появляется пик прочносвязанной формы аммиака с T_{дес}=650°C. Температуры максимумов пиков и их количества увеличиваются.

Таблица 4 – Температурно-программированная десорбция аммиака с поверхности катализаторов

Катализатор	T _{макс} , °C			Кол-во десорбированного аммиака, ·10 ⁻⁴ моль/г кат-ра			Σ NH ₃ ·10 ⁻⁴ моль/г катализатора
	1	2	3	1	2	3	
1%B-5%Cr/ZSM+Al ₂ O ₃	240	470	–	27,2	8,2	–	35,4
3%B-5%Cr/ZSM+Al ₂ O ₃	265	480	650 сл	30,3	9,0	сл	39,3
5%B-5%Cr/ZSM+Al ₂ O ₃	225	490	650	26,7	7,8	7,3	41,8

На 5%B-5%Cr/ZSM+Al₂O₃ присутствуют 3 формы аммиака. Количество слабо- и среднеадсорбированного аммиака снижаются до 26,7 и 7,8·10⁻⁴ моль/г кат-ра, а количество прочноадсорбированного аммиака увеличивается до 7,3·10⁻⁴ моль/г кат-ра, общее количество равно 41,8·10⁻⁴ моль/г кат-ра.

Текстурные характеристики катализаторов рассчитывали из изотерм адсорбции и десорбции азота по методу БЭТ на установке «Accu Sorb». Удельная поверхность 1%B-5%Cr/ZSM+Al₂O₃ катализатора равна 301,9 м²/г, объем пор – 0,339 см³/г. С ростом содержания бора в катализаторе до 3 и 5% значения удельной поверхности снижаются до 291,3 и 260,5 м²/г соответственно. Самый высокий объем пор обнаружен на 3%B-5%Cr/ZSM+Al₂O₃ (0,357 см³/г) и низкий – на 5%B-5%Cr/ZSM+Al₂O₃ (0,254 см³/г). При исследовании распределения пор по размерам установлено, что в катализаторе, содержащем 1%B, преобладают поры с D ~ 1,5 нм. В 3 и 5%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ преобладают поры с D ≥ 2,5 нм.

Сравнивая полученные данные, можно сказать, что с увеличением содержания бора в катализаторе и уменьшением их удельной поверхности снижаются конверсия C₄ и суммарный выход олефинов. На 1%B-5%Cr/ZSM+Al₂O₃ катализаторе с большей удельной поверхностью (301,9 м²/г) и объемом пор (0,339 см³/г) получены максимальные выходы олефинов. При 630°C и W=400ч⁻¹ образуется до 67,8 % C₂-C₄-олефинов при конверсии 99%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Арутюнов В.С., Лапидус А.Л. Введение в газохимию. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина. 2005. – 108с.
- [2] Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука. 2003. – 150с.
- [3] Дедов А.Г., Моисеев И.И., Локтев А.С. Каталитический синтез базовых нефтехимических продуктов на основе алканов C₁-C₄ // Химия и технология топлив и масел – 2005. - № 2. - С. 35-40.
- [4] Булкатов А.Н. Применение процессов дегидрирования для переработки углеводородного сырья в продукты нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - № 10. – С. 30-36.
- [5] 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.
- [6] Пахомов Н.А. Проблемы обратимой и необратимой дезактивации нанесенных биметаллических катализаторов дегидрирования низших парафинов // Кинетика и катализ. - 2001. – Т.42, №3. – С.372-382.
- [7] Гайдай Н.А., Киперман С.Л. Кинетические модели дезактивации катализаторов в реакциях дегидрирования парафинов // Кинетика и катализ. - 2001. – Т.42, №4. – С.581-587.
- [8] Алхасов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. - М. Химия, 1980. - 238 с.
- [9] Исагулянц Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г. Окислительное дегидрирование алканов в олефины // Российский химический журнал. - 2000. - № 2. - С. 69-80.
- [10] Бабенко В.С., Пахомов Н.А., Буянов Р.А. Изучение термостабильности алюмохромовых катализаторов для процесса одностадийного дегидрирования н-бутана // Катализ в промышленности. - 2009. - № 1. - С. 13-17.
- [11] Макарян И.А., Савченко В.И. Каталитическое дегидрирование как путь переработки углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. - № 7. - С. 20-25.
- [12] Макарян И.А., Савченко В.И. Каталитическое дегидрирование как путь переработки легкого углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. - №7. - С. 20-25.
- [13] Duan Y., Y. Zhou Y., Zhang Y. Effect of sodium addition to PtSn/AlSBA-15 on catalytic properties in propane dehydrogenation // Catalysis Letters. - 2011. - V. 141, P. 120-127.
- [14] Егорова С.Р., Бекмухамедов Г.Э., Ламберов А.А. Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмо-хромового катализатора дегидрирования низших парафинов // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54, № 1. – С.51-60.
- [15] Китаев Л.Е., Букин З.М., Ющенко В.В. Изменение кислотных и каталитических свойств ультрастабильного цеолита Y в результате модифицирования водными растворами фосфорной и борной кислот // Нефтехимия. - 2004. – Т. 44, № 4. – С. 179-187.
- [16] Букина З.М., Сливинский Е.В., Китаев Л.Е. Изменение структуры и адсорбционных свойств ультрастабильного цеолита Y в результате модифицирования водными растворами борной и фосфорной кислот // Нефтехимия. - 2002. – Т. 42, № 4. – С. 250-257.
- [17] Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Китаев Л.Е. Направленное модифицирование кислотных характеристик ультрастабильного цеолита Y: обработка цеолита соединением бора и фосфора // Нефтехимия. - 2000. – Т. 40, № 3. – С. 181-189.
- [18] Zakumbaeva G.D., Kubasheva A.Zh., Komashko L.V. Conversion of an ethylene-pentane mixture over a molybdenum- and boron-promoted zeolite catalyst // Petroleum Chemistry. – 2012. – V. 52, №6. – P. 410-415.
- [19] Кубашева А.Ж., Туктин Б. Исследование взаимодействия пентана и этилена на цеолитсодержащих катализаторах // Вестник Казахстанско-Британского Технического Университета. – 2012. - № 1. – С. 51-57.
- [20] Кубашева А.Ж., Туктин Б., Комашко Л.В. Исследование каталитических свойств наневсенных хром-молибденовых катализаторов в процессе превращения низших алканов // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2014. - № 6. – С. 7-12.

REFERENCES

- [1] Arutjunov V.S., Lapidus A.L. Introduction to gas chemistry. *M.: RTU nefii i gaza im. I.M.Gubkina*, **2005**, 108p (in Russ.).
- [2] Braginckij O.B. World petrochemical industry. *M.: Nauka*, **2003**, 150p (in Russ.).
- [3] Dedov A.G., Moiseev I.I., Loktev A.S. *Himija i tehnologija topliv i mase*, **2005**, 2, 35-40 (in Russ.).
- [4] Bulkatov A.N. *Nefteperabotka i neftehimija*, **2008**, 10, 30-36 (in Russ.).
- [5] Makarjan I.A., Didenko L.P., Savchenko V.I. *Nefteperabotka i neftehimija*, **2009**, 9, 15-19 (in Russ.).
- [6] Pahomov N.A. *Kinetika i kataliz*, **2001**, 42, 3, 372-382 (in Russ.).
- [7] Gajdaj N.A., Kiperman S.L. *Kinetika i kataliz*, **2001**, 42, 4, 581-587 (in Russ.).
- [8] Alhasov T.G., Lisovskij A.E. Oxidative dehydrogenation of hydrocarbons. *M.: Himija*, **1980**, 238p (in Russ.).
- [9] Isaguljanc G.V., Belomestnyh I.P., Forbek G. *Rossijskij himicheskij zhurnal*, **2000**, 2, 69-80 (in Russ.).
- [10] Babenko V.S., Pahomov N.A., Bujanov R.A. *Kataliz v promyshlennosti*, **2009**, 1, 13-17 (in Russ.).
- [11] Makarjan I.A., Savchenko V.I. *Nefteperabotka i neftehimija*, **2009**, 7, 20-25 (in Russ.).
- [12] Makarjan I.A., Savchenko V.I. *Nefteperabotka i neftehimij*, **2009**, 7, 20-25 (in Russ.).
- [13] Duan Y., Zhou Y., Zhang Y. *Catalysis Letters*, **2011**, 141, 120-127 (in Eng.).
- [14] Egorova S.R., Bekmuhamedov G.Je., Lamberov A.A. *Kinetika i kataliz*, **2013**, 54, 1, 51-60 (in Russ.).
- [15] Kitaev L.E., Bukins Z.M., Jushhenko V.V. *Neftehimija*, **2004**, 44, 4, 179-187 (in Russ.).
- [16] Bukina Z.M., Slivinskij E.V., Kitaev L.E. *Neftehimija*, **2002**, 42, 4, 250-257 (in Russ.).
- [17] Abramova A.V., Slivinskij E.V., Kitaev L.E. *Neftehimija*, **2000**, 40, 3, 181-189 (in Russ.).
- [18] Zakumbaeva G.D., Kubasheva A.Zh., Komashko L.V. *Petroleum Chemistry*, **2012**, 52, 6, 410-415 (in Eng.).
- [19] Kubasheva A.Zh., Tuktin B. *Vestnik Kazahstansko-Britanskogo Tehnicheskogo Universiteta*, **2012**, 1, 51-57 (in Russ.).
- [20] Kubasheva A.Zh., Tuktin B., Komashko L.V. *Izvestija NAN RK. Serija himii i tehnologii*, **2014**, 6, 7-12 (in Russ.).

СҰЙЫТЫЛҒАН МҰНАЙ ГАЗЫН ӨНДЕУ ПРОЦЕСІНДЕ
ХРОММЕН ЖӘНЕ БРОММЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН КАТАЛИЗАТОРЛАР

А. Ж. Кубашева, Б. Туктин

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

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

Аннотация. Сұйытылған мұнай газын төмен олефиндерге өндеу процесінде бормен модифицирленген және хром және цеолитқұрамды катализаторлардың каталитикалық және физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Олефиндердің шығымы мен СМГ-ның конверсиясына бордың концентрациясының әсері зерттелді. 600-630⁰С-та 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ катализаторында С₄ алкандардың конверсиясы ең жоғары болып 98-99% құрады. Жалпы олефиндердің шығымы мен С₄ конверсиясының төмендеуі катализатордың меншікті беттік ауданының кішіреюімен бор концентрациясының өсуіне байланысты екені анықталды. 1%B-Cr/ZSM+Al₂O₃ катализаторында максималды олефиндердің шығымы меншікті беттік ауданы (301 м²/г) және саңылаулар көлемі 0,339 см³/г алынды. СМГ-ның көлемдік берілу жылдамдығын 250-ден 600 сағ⁻¹ жоғарылағанда этиленнің шығымы мен С₄ конверсиясы төмендейді, бірақ пропилен мен ароматтық көмірсутектің шығымы өседі. 630⁰С температурасы мен СМГ оптималды көлемдік берілу жылдамдығы 400 сағ⁻¹-де 67,8% С₂-С₄ олефиндер түзіледі. Катализаторлардың қышқылдық орталықтары ТПД аммиак әдісімен зерттелді.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 23 – 28

CATHODIC REDACTION OF PREVIOUSLY DISSOLVED ELEMENTAL SULFUR IN ALKALINE WITH FORMATION OF SULFIDE IONS**A. B. Bayeshov, G. Toktar, B. E. Mirzabekov**

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

E-mail: bayeshov@mail.ru, toktar.gulmira@mail.ru

Key words: sulfur, sulfide-ions, electrolysis, electrode, cathode, polarization, sodium hydroxide, electrode.

Abstract. In this article, for the first time was presented the elemental sulfur was dissolved in sodium hydroxide and the obtained product was investigated by infrared radiation spectroscopy. This obtained product was studied by electrolysis in the cell with the space of electrode was allocated and investigated the behavior of the sulfide which formed on the cathodic side. The product which formed on the cathodic side was identified by potentiometric method. The influences of different parameters for electrochemical reaction was studied, which: the current density, the concentration of sodium hydroxide and elemental sulfur, the duration of electrolysis. According to the result, were shown that, by the increasing of current density the current output of sulfide which formed on the cathodic side was given the highest result at low current density then decreased gradually. When investigated the influence of sodium hydroxide concentration and sulfur concentration were identified that the current output of product which formed on the cathodic side have no significant effect by the changing sodium hydroxide concentration, therefore, by the increasing of sulfur concentration, formation of sulfide current output increased too. The effect of electrolysis duration for sulfide current output were considered. On the obtained basis data was shown that by the increasing of the duration of electrolysis, formed sulfide current output were decreased.

ЭОЖ 541.13

СІЛТІДЕ АЛДЫН-АЛА ЕРІТІЛГЕН ЭЛЕМЕНТТІ КҮКІРТТІҢ СУЛЬФИД – ИОНДАРЫН ТҮЗЕ КАТОДТЫ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ**Ә. Б. Баешов, Г. Тоқтар, Б. Э. Мырзабеков**

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

Тірек сөздер: күкірт, сульфид-иондары, электролиз, электрод, катод, поляризация, натрий гидроксиді, электрод.

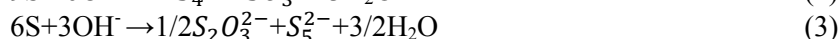
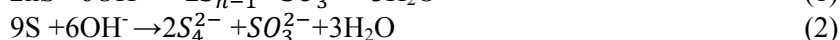
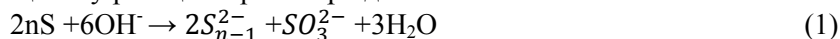
Аннотация. Алғаш рет ұнтақ түріндегі элементті күкіртті натрий гидроксиді ертіндісінде ерітіп, алынған өнімді ИК-спектроскопия әдісі арқылы сараптау нәтижелері келтірілді. Алынған өнімді электрод кеңістіктері катионитті МК-40 мембранасымен бөлінген электролизерде катод бөлігінде сульфид-иондарын түзе тотықсыздану заңдылықтары электролиз жүргізу арқылы анықталды. Катод кеңістігінде түзілген өнім мөлшері ионометриялық әдіс арқылы анықталды. Бұл процестің жүруіне әр-түрлі параметрлердің әсері зерттелді, олар: ток тығыздығы, натрий гидроксидінің және ерітілген күкірттің концентрациясы, электролиз ұзақтығы. Ток тығыздығы артқан сайын, сульфид-иондары түзілуінің ток бойынша шығымы алғашқы ток тығыздығы өскен сайын артып, соңынан төмендейтіндігі көрсетілді. Ал натрий гидроксиді мен күкірт концентрациясының әсерін қарастырғанда, катод бөлігінде түзілген өнімнің ток бойынша шығымына натрий гидроксиді концентрациясының өзгерісінің әсері аса байқалмайды, ал күкірттің концентрациясы артқан сайын ток бойынша шығымы артады. Сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері қарастырылды. Алынған нәтижелер негізінде электролиз ұзақтығы артқан сайын, сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы төмендейтіндігі анықталды.

Мұнай өндіретін әлемдегі 55 елдің ішінде Қазақстан Республикасы көмірсутектері қоры бойынша 12-ші орынға ие. Біздің елде өндірілетін мұнай көлемі ТМД-да өндірілетін барлық мұнайдың 17-ден бір бөлігін қамтитын көрінеді. Алайда, кен орындарының геологиялық ерекшеліктеріне қарай, еліміздің мұнайы орта және жоғары күкіртті болып табылады [1, 2]. Соның салдарынан, мұнай шикізатын күкіртсутегінен тазалау процесі кезінде түзілетін қосымша өнім – элементарлы күкірт, коқыс ретінде өндіріс аумағында жинақталуда. Әдебиеттерден белгілі химия өнеркәсібінде күкірт негізінен күкірт қышқылын алу үшін қолданылады, сондай-ақ қағаз, резина, сіріңке жасауда, тоқыма өнеркәсібінде мата ағартуға, дәрі-дәрмек, косметикалық препараттар дайындауда, пластмасса, қопарғыш заттар, тыңайтқыш, улы химикаттар алуда кеңінен қолданыс тауып келеді [3, 4]. Мұнай өндірісінің күрт артуына байланысты, жанама өнім ретінде күкірт өте көп мөлшерде бөлініп, толық қанды қолданыс таппай қалдық ретінде жинақталып калуда. Сол себепті, күкірттің өндіріске қажетті әр түрлі қосылыстарын алудың қарапайым әдістерін жасаудың маңызы өте зор және актуалды проблемалардың бірі. Күкірттің физика-химиялық қасиеттерін жан-жақты білу, күкірттің қосылыстарын алудың теориялық негізі болып табылады. Элементті күкірт ток өткізбейді, суда және қышқылда ерімейді. Сондықтан оның бейорганикалық ортадағы электрохимиялық қасиеті өте аз зерттелген [5-7].

Бұл жұмыста күкіртті сілтілі ортада алғаш рет химиялық және электрохимиялық қасиеттері қатар қарастырыла отырып, электролиз нәтижесінде катод кеңістігінде кен байыту процесінде флотореагент ретінде кеңінен қолданылатын натрий сульфиді қосылысының түзілу заңдылықтары жан-жақты қарастырылған.

Элементті күкірттің натрий гидроксидіндегі химиялық қасиетін зерттеу мақсатында ұнтақты күкіртті 0,5–5М аралығында натрий гидроксиді ерітіндісінде 90 °С температурада механикалық мешалкамен араластыра отырып ерітілді.

Әдеби деректер бойынша [8-9] элементті күкірт гидроксид иондарымен әрекеттесіп әр түрлі механизмдер негізінде диспропорциялау реакцияларына түседі:



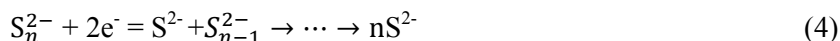
Демек күкірт ұнтағы натрий гидроксиді ерітіндісімен әрекеттескен кезде - сульфид-, полисульфид-, тиосульфат-, сульфит-иондарын түзе ери алады. Полисульфид иондары құрамынан күкірттің ад-атомдары болады. Оның саны 2 мен 6-ның аралығында болатындығы әдебиеттен белгілі [10-15]. Бұндай ерітіндіні күкірттің сілтілі суспензиялы ерітіндісі деп те айтуға болатын сияқты.

Бұл ұсынылып отырған ғылыми жұмыстың негізгі мақсаты, сілті ерітіндісінде алдын-ала ерітілген элементті күкірттің сульфид-иондарын түзе тотықсыздануына әр түрлі параметрлердің: тоқ тығыздығының, NaOH және күкірттің концентрациялары, электролиз ұзақтығының әсері алғаш рет зерттелінді.

Электролиз, электродтар аралығы МК-40 катионитті мембранасымен бөлінген сыйымдылығы 150 мл арнайы электролизерда жүргізілді. Катод ретінде 54 см² болат (темір) және анод ретінде 57 см² графит электродтары қолданылды.

Электродтағы жүретін реакциялардың бағыты мен жылдамдығына әсер ететін басты факторлардың бірі – электродтағы ток тығыздығы. Сол үшін, алдымен сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына, электродтағы ток тығыздығының әсері 50-250 А/м² интервалында, бөлме температурасында зерттелінді.

Электролиз кезінде катодта сутегінің бөліну және күкірттің тотықсыздану реакциялары орын алады:



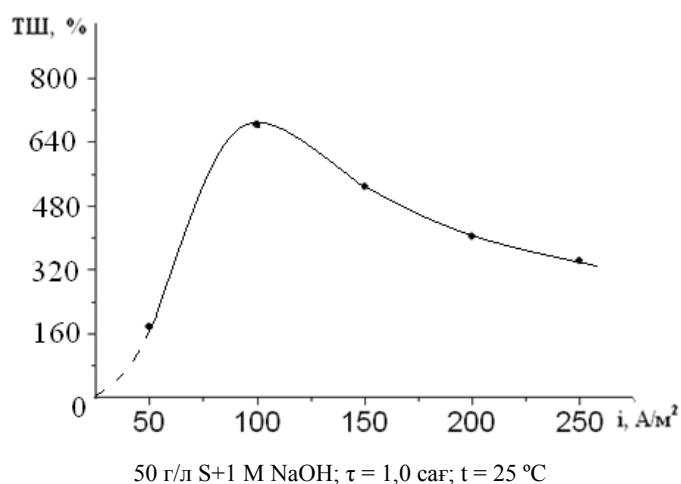
Катодтағы алынған өнім мөлшері ионселективті электрод көмегімен анықталды [16, 17]. Аталған электрод белгілі бір ион концентрация мөлшерін анықтауға негізделген, анықталатын әр ионның өзіндік арнайы электроды қолданылады, ол соған сай селективті болып табылады. Оның ион мөлшерін анықтау мүмкіндігінің диапазоны өте кең. Яғни, 10⁻⁵-10⁻¹ моль/л аралығында, өте қарапайым әрі жылдам. Бұл жұмыста иономердің И-160 МИ модельді түрі пайдаланылды.



1-сурет – Ионселективті электродтарды қолдану арқылы сульфид-иондары мөлшерін анықтауға арналған қондырғының көрінісі:
 1 - анықтаушы электрод (сульфид-ион селективті электрод- хс-sgl.-001,02-58);
 2 - көмекші электрод (электрод-AgCl 0,3 М КCl мен толтырылған); 3 - термоматчик ТДЛ-1000;
 4 - мостик (көпірше); 5 - химиялық стакан; 6 - зерттелетін ерітінді (құрамында сульфид ионы бар); 7 - иономер

Элементті күкірт сілті ортада ерігенде, немесе гидроксид иондарымен әрекеттескенде Na_2S , Na_nS , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 қосылыстарын түзеді. Біздің бұл зерттеуімізде күкірт ерітіндіде әр түрлі валентті күйде болады. Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндіде катодты тотықсызданғанда ток бойынша шығым электрохимиялық реакциялар тек элементті күкірт қатысады деп есептелінді.

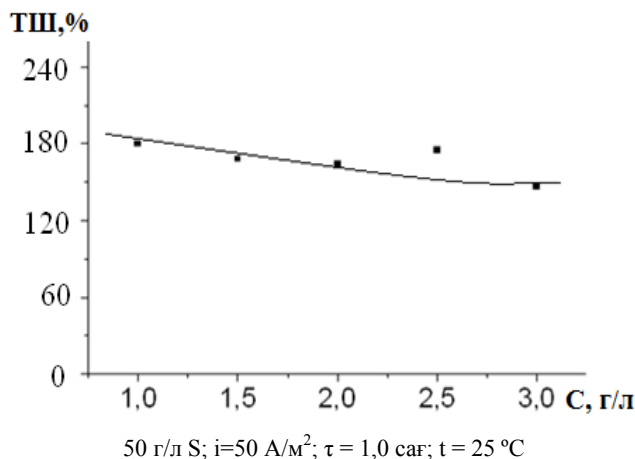
Электродтағы ток тығыздығы артқан сайын сульфид-иондарының түзілуінің ТШ алғашқыда жоғарылап, сонан соң төмендейді, зерттеу нәтижесіне сәйкес, ең жоғары ток шығымы 100 A/m^2 -та байқалады. Сульфид иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы 100 %-дан жоғары болуы, полисульфид иондарының күкірттің сілтілі ортада еріген кезде көп мөлшерде түзілуімен түсіндіруге болады (2-сурет).



2-сурет –Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндіні катодты поляризацияланғанда сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері

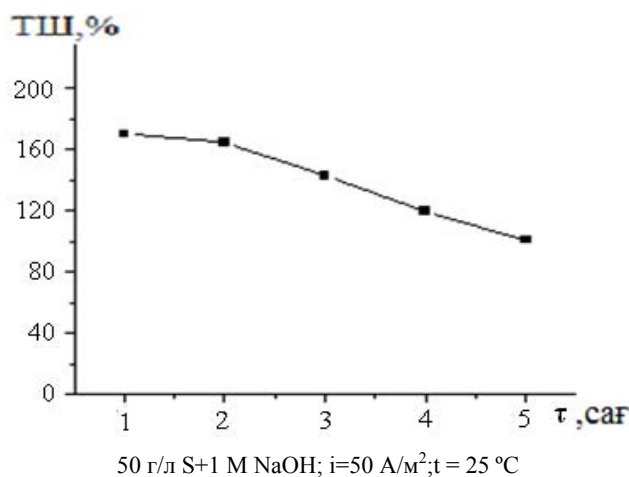
Электролиз нәтижесінде түзілген сульфид-иондарының ток бойынша шығымына натрий гидроксидінің концентрациясының әсері 3-суретте көрсетілген.

Сілтілі күкірт суспензиясындағы сілті концентрациясының сульфид-түзілуінің ток бойынша шығымына күрделі әсер етпейтіндігі анықталды.

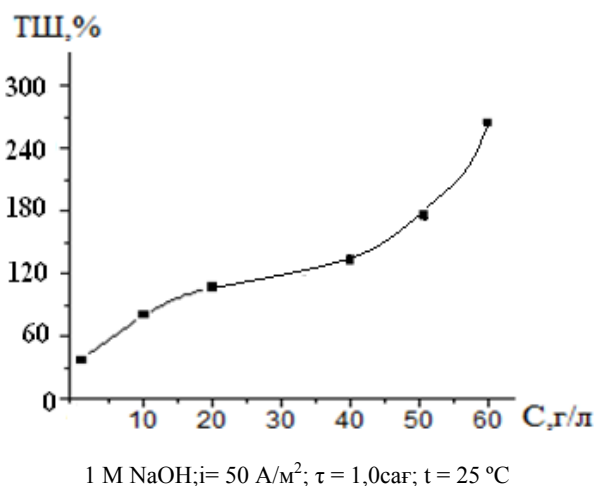


3-сурет – Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндіні катодты поляризацияланғанда сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына сілті концентрацияның әсері

Осы тәжірибелердегі оптималды мәндерді пайдалана отырып, сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына, электролиз ұзақтығы 1-5 сағ. аралығында зерттелді, тәжірибе нәтижесі 4-суретте көрсетілген.



4-сурет – Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндіні катодты поляризацияланғанда сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері



5-сурет – Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндіні катодты поляризацияланғанда сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына күкірттің концентрациясының әсері

Зерттеу нәтижесінде, электролиз уақыты ұзарған сайын, сульфид-иондары түзілуінің ток бойынша шығымы катоды поляризациялағанда 172%-ден 104 %-ке дейін төмендейтіндігін көруге болады, бұл концентрациялық поляризацияның туындауымен байланысты.

Соңғы зерттеуде осы катод бөлігінде түзілген өнімге күкірттің концентрациясының әсері зеріттелді (5-сурет).

Зерттеу нәтижесі, күкірттің концентрациясы артқан сайын, катод бөлігінде түзілген сульфид-иондарының ток бойынша шығымы 36%-дан 268 %-ға дейін артатындығы анықталды.

Қорыта айтқанда, элементті күкіртті натрий гидроксиді ерітіндісінде химиялық еріту арқылы дайындалған сілтілі күкірт суспензиясынкатодты поляризациялау арқылы сульфид-иондарын жоғары ток шығымымен алуға болатындығы алғаш рет көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Надилов Н.К. нефть и газ Казахстана. - А.: 1995. -400 с.
- [2] Проблемы серы и серосодержащего сырья <http://www.mining-media.ru>.
- [3] Сера Казахстана: проблемы и инвестиции <http://newchemistry.ru/>
- [4] Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А. Нефтяные отходы и способы их утилизации. –А.:КазНУ, 2003.– 160 с.
- [5] Химическая энциклопедия: в 5-ти томах. - М.: Сов.энциклопедия, 1990. - Т. 2. – 672 с
- [6] Meyer B.N. Elemental sulfur's Chemistry and physics. –London.: *Inter.Publ*, 1965.- 254 p.
- [7] Лекаев В.М., Елкин Л.Н. Физико-химические и термодинамические константы элементарной серы. – М.: Изд.МХТИ, 1964. – 161с.
- [8] Баешов А.Б., Жданов С.И., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. А.: Гылым, 1997. – 160 с.
- [9] Баешов А.Б., Асабаева З.К., Баешова С.А., Ногербеков Б.Ю. Композициялы күкірт электродының натрий гидроксиді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті. ҚР ҰҒА Хабарлары, 2007. № 6, 32-34с.
- [10] Томилов А.П., Кабак Л.В., Варшавский С.Л. Электролитическое восстановление серы // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1963. № 3, - 703-704с.
- [11] Кузьмина Н.Н., Сонгина О.А. Окисление сульфита, сульфида и тиосульфата на вращающемся платиновом аноде // Изв. вузов. Хим. и хим технол. - 1963. № 2, 201-207с.
- [12] Баешов А.Б., Омарова А., Баешова С., Капсалимов Б. Электрохимическое поведение элементарной серы в щелочной среде при катодной поляризации. Химия и химическая технология, тез. Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых. Алматы, 2004. 70-72с.
- [13] Баешов А.Б., Токтар Г., Мырзабеков Б.Е. Анодты поляризацияланған күкірттің натрийхлориді ерітіндісінде тотығуы. НАН РК доклад. Алматы. 2015. №2, 74-77.
- [14] Gosman B. Polarographic studies with the dropping mercurycathode. There duction of sulphurousacid, Coll. Czeck. Chem. Comm. 1930.№2,185-197p.
- [15] Баешов А.Б., Асабаева З.К., Баешова С.А., Ногербеков Б.Ю. Күкірттің натрий карбонат ерітіндісінде катодты тотықсыздануы.Химия және химиялық технология, VI халықар. Бірімжанов съезінің еңбектері. Қарағанды, 2008. 133-136с.
- [16] Камман К. Работа с ионоселективными электродами М.: Мир, 1980. 283с.
- [17] Морф В. Принцип работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. 280 с.
- [18] Chernikov V.A., Alexachin R.M., Golubev A.V. Agroecology. - Moscow: Kolos, 2000. -536 p.
- [19] Smith W. andHoogland J.G. The mechanism of the anodic formation of the peroxodisulphate ion on platinum-I // *Electrochim. Acta*. -1971. -P.11.
- [20] Smith W., Hoogland J.G. The mehanisme of the anodic formation of the peroxodisulphate ion on platinum-II // *Ibid*. - 1971. -P.821.

REFERENCES

- [1] Nadyrov N.K. Oil gaz of Kazakhstan,Almaty:1995,400p.(in Russ)
- [2] Problems of sulfur and sulfur feedstock <http://www.mining-media.ru>.
- [3]Sulfur of Kazakhstan: Problems and investment <http://newchemistry.ru/>
- [4]Ongarbaev E.K., Mansurov Z.A. Oil waste and methods of disposal.A.: KazNU, 2003,160p (in Russ).
- [5]Chemical Encyclopedia. M.:Cov.encyclopedia, 1990, 2, 672p (in Russ).
- [6]Meyer B.N. Elemental sulfur's Chemistry and physics,London.: Inter.Publ, 1965, 256p (in Eng).
- [7] Lekaev V.M., Elkin L.N. Physico-chemical and thermodynamic constants of elemental sulfur.M.: Publ.MCTI, 1964, 161 p (in Russ).
- [8] Baeshov A.B., Jdanov C.I., Tulebaev A.K.and etc. Electrochemistry of sulfur and its compounds.A.:Gylym, 1997,160 p (in Russ).
- [9] Baeshov A.B., Asabaeva Z.K., Baeshova C.A., Nogerbekov B.U. Vestnik NAN RK, 2007,6,P.32-34(in Kaz).
- [10]Tomilov A.P., Kabak L.V., Varshavsky C.L.Jurnal VHO ImD.I. Mendeleev,1963,3, P.703-704(in Russ).
- [11]Kuzmyina N.N., Congyna O.A. Publ.univer. Chemic and chemical technology, 1963,2,P.201-207(in Russ).
- [12] Baeshov A.B., Omarova A., Baeshova C., Kafslyamov B.Chemistry and Chemical Engineering, Proc. Intern.scientific and practical. Conf. Young Scientists. Almaty, 2004,P.70-72(in Russ).

- [13] Baeshov A.B., Toktar G., Mirzabekov B.E. Doklady NAN RK, **2015**, 2, P.74-77 (in Kaz).
- [14] B. Gosman. Polarographic studies with the dropping mercury cathode. The reduction of sulphurous acid, Coll. Czech. Chem. Comm. **1930**, 2, P.185-197 (in Eng).
- [15] Baeshov A.B., Asabaeva Z.K., Baeshova C.A. Nogerbekov B.U. Chemic and chemical texnology, VI inter. Beremzhanov Congress works. Karagandi, **2008**, P.133-136 (in Kaz).
- [16] K. Kamman Working with ion-selective electrodes. M.: Mir, **1980**, 283 p (in Russ).
- [17] Morf B. The principle of ion-selective electrodes and membrane transport. M.: Mir, **1985**, 280 (in Russ).
- [18] Chernikov V.A., Alexachin R.M., Golubev A.V. Agroecology. Moscow: Kolos, **2000**. 536 p. (in Eng).
- [19] Smith W., Hoogland J.G. Electrochim. Acta. **1971**. P.11 (in Eng).
- [20] Smith W., Hoogland J.G. Ibid., **1971**, P.821 (in Eng).

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО РАСТВОРЕННОЙ В ЩЕЛОЧИ СЕРЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ СУЛЬФИД-ИОНОВ

А. Б. Башов, Г. Токтар, Б. Э. Мырзабеков

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

Ключевые слова: сера, ионы сульфид, электролиз, электрод, катодная поляризация, гидроксид натрия, ионоселективный электрод.

Аннотация. Впервые приведены результаты анализа методом ИК-спектроскопии продуктов, полученных при растворении порошкообразной элементной серы в растворе гидроксида натрия. Методом электролиза в электролизере с разделенными катионитовой мембраной МК-40 электродными пространствами установлены закономерности восстановления полученных продуктов в катодном пространстве с образованием сульфид-ионов. Концентрация образовавшихся в катодном пространстве ионов определена ионометрическим методом. Исследовано влияние различных параметров на протекание данного процесса, а именно, плотности тока, концентрации гидроксида натрия и растворенной серы, продолжительности электролиза. С увеличением плотности тока вначале выход по току образования сульфид-ионов возрастает, а позднее уменьшается. Показано, что изменение концентрации гидроксида натрия существенного влияния на выход по току образовавшихся в катодном пространстве продуктов не оказывает, повышение концентрации растворенной серы приводит к увеличению выхода по току. Рассмотрено влияние продолжительности электролиза на выход по току образования сульфид-ионов. На основании полученных данных показано, что с увеличением продолжительности электролиза выход по току образования сульфид-ионов уменьшается.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 29 – 37

**COMPARISON OF NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION REACTIONS
BETWEEN 3-CHLOROALKYLSILOXANES AND AMINES
UNDER DIFFERENT CONDITIONS OF CLASSICAL AND
MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS**A. S. Tukibayeva¹, Bogusława Łęska², Lukasz Tabisz²¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,²Adam Mickiewicz University in Poznań, Poland

Keywords: 1,3-bis-(3-N-butylaminopropyl)-tetramethyldisiloxane, 1,3-bis-(3-chloropropyl)-tetramethyldisiloxane, n-butylamine, nucleophile, MAS (Microwave- Assisted Synthesis), ¹H NMR spectroscopy.

Abstract. A number of reaction systems have been compared for their effectiveness at nucleophilic substitution of 1,3-bis-(3-chloropropyl)-tetramethyldisiloxane: with n-butylamine as a model process, and with pyridine as a more demanding substitution/quaternization reaction. Effects of various temperature settings, molar ratios of reactants, reaction times, the presence of a secondary base and the implementation of microwave irradiation on the synthesis were investigated. In both cases optimal reaction conditions have been developed using the microwave-enhanced approach; a dramatic simplification of the synthetic procedure and post-reaction purification process has been achieved, allowing for the recovery of near-quantitative product yields and excess reactants, without the implementation of chromatographic separation methods. Analysis of the obtained compounds was performed using ¹H NMR spectroscopy and simple mass calculations in the subsequent runs, as the methodology was found to be highly reproducible. Presented work proves that microwave-assisted synthesis is a viable route to non-polymeric organosilicon compounds and with further adaptations can become the fastest, cleanest and most economically friendly methodology available for their modification.

УДК 547-386:628.54

**СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
МЕЖДУ 3-ХЛОРАЛКИЛСИЛОКСАНОВ И АМИНОВ
В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ КЛАССИЧЕСКОГО МЕТОДА
И С ПОМОЩЬЮ MAS (МИКРОВОЛН СИНТЕЗ)**А. С. Тукибаева¹, Богуслава Леска², Лукаш Табиш²¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан,²Университет им. Адама Мицкевича в Познани, Польша

Ключевые слова: 1,3-бис-(3-N-бутиламинопропил)-тетраметилдисилоксан, 1,3-бис-(3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксан, н-бутиламин, нуклеофиль, MAS (Microwave- Assisted Synthesis), ¹H ЯМР-спектроскопия.

Аннотация. Ряд реакционных систем были сравнены на предмет их эффективности при нуклеофильного замещения 1,3-бис- (3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксана: с н-бутиламино как модель процесса, так и пиридином в более требовательных реакции замещения/кватернизации. Были исследованы влияние различных параметров: температура, молярные соотношения реагентов, продолжительности реакции, присутствию вторичного основания и осуществление микроволнового облучения на синтез. В обоих случаях оптимальные условия реакции были разработаны с использованием MAS; были достигнуты резкое упрощение проведения опыта и очистки продуктов после реакции, что позволяет получение количественного

выхода продукта и избыток реагентов, без проведения методов хроматографического разделения. Анализ полученных соединений проводился с использованием ^1H ЯМР спектроскопии и представленная работа доказывает, что с помощью MAS (микроволн синтез) является надежным методом получения неполимерных кремний-органических соединений и с дальнейшей адаптации может стать самым быстрым, чистым и наиболее экономически выгодной методологии для их модификации.

Введение. В последние полвека кремнийорганические соединения привлекают к себе пристальное внимание как со стороны промышленных, так и научных сообществ. Кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре, крупномасштабное производство кремнийорганических материалов быстро начался с новыми применениями, обнаруженной на ежедневной основе. В настоящее время они имеют хорошо установленное доминирование в области коммерчески доступных гетероорганических соединений. Хотя соединения кремния, вероятно, является вторым наиболее изученным (после угля), из-за химического и физического нестабильности силанов они имеют малопрактическое значение; они служат в основном в качестве прекурсоров в производстве силиконовых промышленности. "Силикон" является термином, используемым обычно для описания различных полимерных органосилоксанов, которые являются наиболее известными представителями этого семейства соединений. Они ценятся своими уникальными свойствами, возникающими из-за наличия силоксановой цепи и отдаления их от чистых углеродных аналогов. Эти свойства: термостойкость и сохранение свойств в широком диапазоне температур, идеально стойки к окружающей среды и окислению, химическая стабильность (кроме сильной щелочи и некоторых сильных кислот), диэлектрические свойства, низкое поверхностное натяжение, анти-адгезионные свойства, высокая сжимаемость, радиационная стойкость, высокая газопроницаемость, (очень) низкая токсичность [1].

Почти все свойства силиконов легко приспособлены к конкретному применению путем модификации их органических боковых цепей. В настоящее время с таким подходом силиконы являются широко доступны в качестве: клей, герметики, смазочных материалов, смазки, изоляции, модификатор поверхности: защитных покрытий, пеногасителей и анти-клеев, поверхностно-активных веществ, органических полимерных заменителей в производстве пресс-форм, кухонных принадлежностей, игрушек, биосовместимых полимеров, например, в имплантатах и других медицинских применениях, средствах личной гигиены и пищевых добавок [1, 2].

В отличие от полимерной отрасли кремнийорганических соединений, более мелкие силоксаны и их химия сравнительно плохо изучены, хотя представляют научный интерес. Они смешиваются с широким спектром растворителей, и их реакционная способность удивительно отличается от чистых органических аналогов. Нестабильность многих силоксанов, содержащих атомы фтора, трудности в производстве других органогалогенид-замещенных соединений и значительные различия в реакционной способности органических боковых цепей - в зависимости от расстояния между функциональной группой и силоксановых мост были изучены [3-8].

Тем не менее, олигосилоксаны также нашли потенциальное применение. Гибкость силоксанового моста, возникающего от длины связей Si-O и его низкое пространственное затруднение в сравнении с углеродной цепью, отвечает за распространение жидкого состояния силоксанов, и эта характеристика, делая их оптимальным параметром для применения в электрохимии, либо в качестве электролита или соразтворителя [9-11].

В сочетании с жесткими, объемными заместителями можно получить новые силоксановые материалы жидкокристаллической структуры. Интересно, что они могут образовывать либо ферро- или антисегнетоэлектрические мезофазы [12-14].

Оба анионные и катионные рецепторы, содержащие силоксановый мост, были синтезированы и изучены [15-17]. Наконец, простые, короткие цепи силоксанов также являются жизнеспособными предшественниками для специального назначения материалов. Они могут варьироваться от полимерных, газопроницаемых мембран к неорганическим, силикатным солей [18-20].

Вполне возможно, что синтетические трудности играют важную роль в смещении интереса от небольших силоксанов, которые довольно трудно очистить до полимеров, в которых средние свойства материала являются более важными для потребителя, чем его состав. В последние годы многие альтернативы к классическим методам синтеза были предложены, которые могут оказаться полезными при получении олигосилоксанов.

Один из методов, который является быстрым, снижает общую стоимость, производит меньше (или нет) побочных продуктов и отходов с помощью микроволн синтез (MAS). Почти все химические реакции и многие технологические процессы могут быть адаптированы к выгоде от использования микроволнового излучения в качестве источника тепла. Макро-масштабные применения микроволн неуклонно растут, как коммерчески доступные системы развиваются в соответствии с более сложными потребностями химических и биохимических производств. Успешная трансформация микроволнового оборудования от простого нагрева и сухого полезна для крупномасштабных химических реакторов и систем с непрерывным потоком, и отмечается растущий ряд научных работ [21-24].

Сфера микроволнового синтеза является в некоторых областях даже шире, чем с классическим подходом. Как микроволны проникают через изучаемый материал в некоторой степени, и реакции могут быть осуществлены при высоких температурах без риска местного перегрева. С другой стороны, при использовании прозрачного растворителя для микроволнового облучения энергия может передаваться непосредственно реагентам. В случае систем двух растворителей, более высокая скорость экстракции может быть достигнута с более полярными растворителями, и является предпочтительным получателем для микроволновой энергии.

Тесно связанная с термином «зеленая химия» микроволновый синтез в настоящее время применяется в огромном количестве реакций. Они включают в себя простые органические синтезы как реакции нуклеофильного замещения, циклизации, каталитические процессы (гетерогенные, гомогенные и ферментативные), подготовка наноматериалов, реакции, проводимые в ионных жидкостях, реакции сочетания и химия синтеза [25-36]. Большое количество работ, посвященных микроволновому синтезу, приведены во многих работах, полезны в понимании полной степени, в которой микроволновые печи могут помочь в научных открытиях и промышленных технологиях [37-40].

Классический подход к боковой цепи модифицированных олигосилоксанов является с помощью каталитического гидросилирования, который выход продукта, увеличивая от очень низкой до высокой, в зависимости от индивидуальной структуры, полученной в [5, 41]. Другой возможный путь осуществляется через гидролиз хлорсиланов [16].

Нуклеофильное замещение на галогеналкильных групп, присоединенных к атому кремния силоксанового моста, протекает гладко только тогда, когда шестичленное замыкание кольца возможно с двойным замещением одного нуклеофила; в противном случае такой подход дает умеренные выходы линейных продуктов даже после продолжительной реакции при высокой температуре и автоклавных условиях высокого давления [3, 8].

По нашим сведениям, микроволновый синтез не был использован ранее для повышения выхода этих неполимерных силоксановых модификаций.

В этой работе мы предлагаем простую методологию для микроволнового опосредованного нуклеофильного замещения галогеналкил-олигосилоксанов.

Мы также сравниваем новую методику с реакцией, проводимой в различных условиях, используя микроволновые излучения и постоянные источники тепла.

Методика исследования

Все микроволновые синтезы проводились с использованием системы MARSXpress™, полученной от CEM Corporation, США. Реакции протекали в плотно герметичных политетрафторэтиленовых сосудах, обеспечивающих безопасные условия высокого давления. Температура контролировалась с помощью встроенных инфракрасных датчиков; мощность автоматически регулируется во время процесса.

Все спектры ЯМР были записаны с использованием Varian Mercury 300 Mhz спектрометра. Измерения ¹H ЯМР были проведены с использованием следующих параметров: рабочая частота 300,069 МГц; флип угол - 8.8 мкс; спектральная ширина - 4500 Гц; время измерения - 3-3,5 сек.; задержка релаксации - 0-1.0 сек; T = 293,0 К. Было применено нулевое заполнение. Цифровое разрешение составил 0,2 Гц/точка. В качестве растворителя был использован дейтерированный метанол (CD₃OD), а тетраметилсилан (TMS) в качестве внутреннего стандарта для всех образцов.

Были применены 1,3-бис (3-хлорпропил) - тетраметилдисилоксан и другие вещества марки ч.д.а. Все они были использованы без дополнительной очистки.

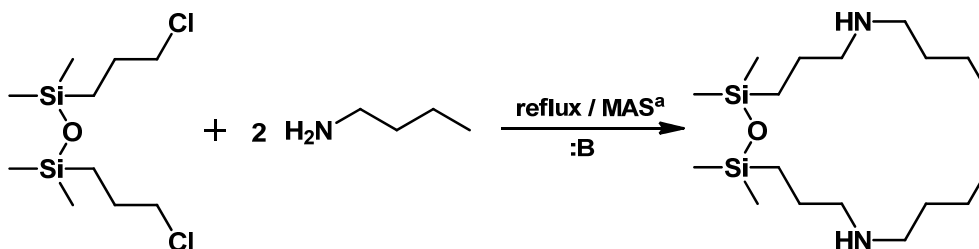


Рисунок 1 – Схема синтеза для 1,3-бис-(3-н-бутиламинопропил)-тетраметилдисилоксан. ^aMicrowave-Assisted Synthesis

Модель реакции нуклеофильного замещения была проведена между 1,3-бис-(3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксан и н-бутиламином (рисунок 1).

Результаты и их обсуждения

Условия, такие как молярное соотношение реагентов, растворителей, добавление основания, температуры, времени и источника тепла перечислены ниже в таблице 1.

Таблица 1 – Нуклеофильное замещение 1,3-бис-(3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксана с амином нуклеофила при различных условиях реакции

Реагенты			Растворитель	Условия			Выход
Дисилоксан	Нуклеофиль	Основание		Метод ^a	Температура	Время	
2.5 ммоль	п-бутиламин 5.5 ммоль	–	acetonitrile 5 ml	классический	80°C (с обратным холодильником)	6 час.	–
2.5 ммоль	п- бутиламин 20 ммоль	–	–	классический	при н.у.	72 час.	–
2.5 ммоль	п- бутиламин 20 ммоль	–	–	классический	80°C (с обратным холодильником)	6 час.	следы ^б
2.5 ммоль	п- бутиламин 10 ммоль	триэтиламин 10 ммоль	–	классический	80°C (с обратным холодильником)	6 час.	< 10% ^б
5 ммоль	п- бутиламин 12 ммоль	–	ацетонитрил 10 ml	MAS	80°C	6 час.	следы ^б
5 ммоль	п- бутиламин 90 ммоль	–	–	MAS	80°C	6 час.	98% ^в
5 ммоль	п- бутиламин 70 ммоль	–	–	MAS	80°C	4 час.	97% ^в
2.5 ммоль	пиридин 5.5 ммоль	–	толуол 5 ml	классический	110°C (с обратным холодильником)	6 час.	–
2.5 ммоль	пиридин 20 ммоль	–	–	классический	при н.у.	72 час.	–
2.5 ммоль	пиридин 20 ммоль	–	–	классический	110°C (с обратным холодильником)	6 hrs	следы ^б
2.5 ммоль	пиридин 10 ммоль	триэтиламин 10 ммоль	–	классический	80°C (с обратным холодильником)	6 час.	следы ^б
5 ммоль	пиридин 12 ммоль	–	толуол 10 ml	MAS	110°C	4 час.	23% ^в
5 ммоль	пиридин 70 ммоль	–	–	MAS	110°C	4 час.	88% ^в

^aКлассический метод: колба на нагревателе или ванна, атмосферное давление, магнитные мешалки, обратный холодильник; MAS (Microwave-Assisted Synthesis): микроволновая печь, условия высокого давления. ^бРасчетная из спектров ¹H ЯМР преобладает исходных реагентов. ^вПолученный выход.

Общая методика в MAS. 1,3-бис-(3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксан (5 ммоль) смешивают в емкости с указанным количеством пиридина и растворителя. Заданная температура была достигнута после пятнадцати минут. Нагревание продолжали в течение заданного периода времени, после чего реактор-сосуд был охлажден до комнатной температуры перед превращением. Содержимое сосуда выливали в предварительно взвешенную круглодонную колбу и упаривали при пониженном давлении при 80 °С. Небольшое количество воды (2-4 мл) добавляли к неочищенной смеси и с помощью раствора аммиака pH поднимали до 9. Смесь гомогенизировали с помощью UltraWave ванны и выпаривали при пониженном давлении при 80 °С в течение длительного периода времени, чтобы обеспечить удаление избыточного пиридина и растворителя. Реакционный сосуд снова взвешивали и 10 мл ацетона добавляли в колбу, смесь гомогенизировали с помощью ультразвуковой ванны и оставляли охлаждаться в течение двух часов при 4 °С, после чего ацетоновый слой отделяли и упаривали с получением красно-коричневой, очень вязкой жидкости. Анализ проводили с помощью спектроскопии ^1H ЯМР.

Второй метод реакции проводили между 1,3-бис-(3-хлорпропил) тетраметилдисилоксан и пиридином (рисунок 2). Условия, такие как молярное соотношение реагентов, растворителей, температуры, времени и источника тепла для оптимизированных общих методик, перечислены в таблице 1.

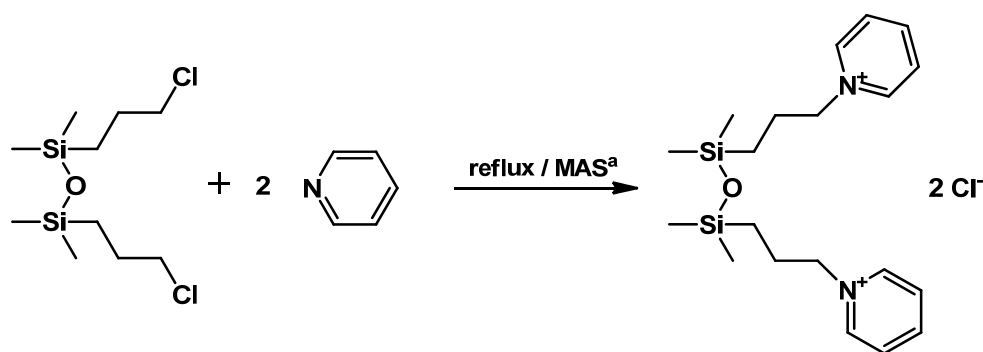


Рисунок 2 – Схема синтеза для 1,3-бис-[3-(1-пиридилио)пропил]тетраметилдисилоксан. ^aMicrowave-Assisted Synthesis

Высокие выходы продукта, простой и быстрый процессы очистки были достигнуты в результате MAS как в случае *n*-бутиламина и пиридина, использованные в качестве нуклеофила. Оптимизированная методика оказалась предпочтительнее синтетических методов, уже имеющих в известных литературах [4, 8]. В подобных условиях классический подход был в значительной степени неэффективным.

Очищенный 1,3-бис-(3-*N*-бутиламинопропил)-тетраметилдисилоксан получен с помощью MAS, имел вид желтого мутного масла. Очищенный 1,3-бис-[3-(1-пиридилио)-пропил]-тетраметилдисилоксан получен по аналогичной методике и имел вид вязкой, коричневатой-красной жидкости.

Оба продукта были идентифицированы с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. При сравнении в комнатной температуре, классические реакции не дают желаемых соединений во всех опытах, и спектры ^1H ЯМР восстановленных жидких веществ выявили только наличие непрореагировавшего 1,3-бис-(3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксан (рисунок 3).

В ходе наших исследований стало очевидно, что добавление растворителя отрицательно влияет на скорость реакции и, как правило, для того, чтобы максимально повысить эффективность протекания реакции в двойной системе рекомендуется для обоих соединений, действующих в качестве реагента и поглотителя хлористоводородной кислоты.

Несмотря на добавление триэтиламина, по-видимому, увеличивая общий выход в классическом подходе, последующее синтетическое разделение не может быть завершено столь же стремительным образом, и эта модификация поэтому нецелесообразна. Было также установлено, что из-за относительной простоты исследованных систем бинарных реакций, массовые расчеты между стадиями разделения обеспечивают полную и точную информацию о составе реакционной смеси в любой заданной точке. Кроме того, большой избыток амина, необходимого в MAS, не

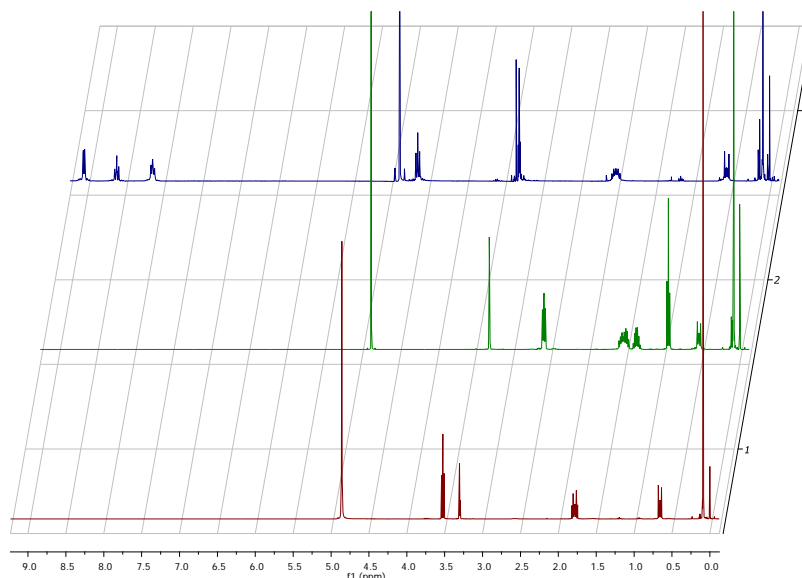


Рисунок 3 – Нормализованно сложенные ^1H ЯМР спектры 1,3-бис- (3-хлорпропил) -тетраметилдисилоксан (1) [δH (300 MHz, CD_3OD): 0.09 (s, 12H), 0.66 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 3.53 (t, 4H, $J=8.7$)], 3-бис (3-н-бутил-аминопропил) -тетраметилдисилоксан (2) [δH (300 MHz, CD_3OD): 0.08 (s, 12H), 0.54 (m, 4H), 0.94 (t, 6H, $J=7.3$), 1.36 (q, 4H, $J=7.2$), 1.62-1.44 (m, 8H), 2.58 (t, 4H, $J=7.6$), 2.60 (t, 4H, $J=7.5$)], 1,3-бис- [3- (1-пиридилио)-пропил]-тетраметилдисилоксан (3) [δH (300 MHz, CD_3OD): 0.09 (s, 12H), 0.56 (m, 4H), 2.03 (m, 4H), 4.64 (t, 4H, $J=7.3$), 8.14 (t, 4H, $J=7.1$), 8.62 (tt, 2H, $J=7.9, 1.4$), 9.05 (dd, 4H, $J=6.7, 1.3$)]

загрязняет продукт, и он может быть легко восстановлен на стадии перегонки. В случае первичного амина, его соль отделяется в виде чистого побочного продукта и может быть дополнительно использован повторно, т.е. при реакции с раствором аммиака и последующей дистилляцией/экстракцией. Также наше твердое убеждение, что дальнейшие оптимизации возможны с помощью этого метода: молярное соотношение реагентов ближе к 1: 2 (дисилоксан: амин), резкое сокращение времени реакции (в виде капли от 6 до 4 часов между экспериментами реакции, казалось, не оказывают неблагоприятное воздействие на конечный выход продукта) и адаптации к неожиданным реагентам.

Итак, новый метод MAS был разработан для модификации хлоралкилсилоксанов неполимерной структуры. Большие скорости реакции, простота разработанной системы и легкость очистки полученных продуктов позволяет синтез продукта с высоким выходом.

Соединения, полученные по представленному способу, могут найти применение в электрохимических производствах, а также в качестве химикатов и полимерных прекурсоров.

Авторы благодарят Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан за финансовую поддержку в рамках Грантового финансирования № 68-35 от 12.02.2015 в 2015-2017 годы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Rościszewski P., Zielecka M. Silikony. Właściwości i zastosowanie. -Warszawa. -2002. -160 p.
- [2] Moretto H., Schulze M., Wagner G. Silicones, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. -Weinheim. -2005.
- [3] Петров А.Д., Вдовин В. М., Пучева С. К. Реакция 1,3-бис- ω -хлоралкилдисилоксанов с этиламино//Известия Академии наук СССР, Серия хим. наук. -1959. -Т.1. -С. 143-145.
- [4] Speier J.L., Roth C.A., Ryan J.W. Synthesis of (3-Aminoalkyl)silicon Compounds// The Journal of Organic Chemistry. -1971. -Vol. 36 (21). -P. 3120-3126.
- [5] Delord B., Guillorit M. C., Lafay J., Andreola M. L., Tharaud D., Tarrago-Litvak L., A. Fleury H. J., Deleris G.. Novel C-organosilicon derivatives as leads for reverse-transcriptase-mediated anti-HIV-1 activity//European Journal of Medicinal Chemistry. -1996. -Vol. 31 (2). -P. 111-122.
- [6] Басенко С.В., Воронков М.Г. Необычная реакция 1,1,1-триметил (аллилдифторо)- дисилоксана с гексаметилдисилоксаном// Российский Журнал общей химии. -2003. -Т.73 (10). -С. 1543-1544.
- [7] Ascherl L., Evangelisti C., Klapçtke T.M., Krumm B., Nafe J., Nieder A., Rest S., Schutz C., Suceca M., Trunk M. Chemistry and Structures of Hexakis(halogenomethyl)-, Hexakis(azidomethyl)-, and Hexakis(nitratomethyl)disiloxanes// Chemistry: A European Journal. -2013. -Vol. 19 (28). -P. 9198-9210.

- [8] Rimniceanu C., Cazacu M., Marcu M., Rimniceanu I. Oligosiloxanes end-functionalized with N-heterocycles. A comparative study of the Si-R-X bond reactivities// *Roumanian Journal of Chemistry*. -2002. -Vol. 47(6), -P. 551-558.
- [9] Zhang Z., Dong J., West R., Amine K. Oligo(ethylene glycol)-functionalized disiloxanes as electrolytes for lithium-ion batteries// *Journal of Power Sources*. -2010. -Vol. 195(18). -P. 6062-6068.
- [10] Walkowiak M., Waszak D., Schroeder G., Gierczyk B. Enhanced graphite passivation in Li-ion battery electrolytes containing disiloxane-type additive/co-solvent. *Journal of Solid State Electrochemistry*. -2010. -Vol. 14- (12). -P. 2213-2218.
- [11] Jeschke S., Mutke M., Jiang Z., Alt B., Wiemhöfer H.D. Study of carbamate-modified disiloxane in porous PVDF-HFP membranes: new electrolytes/separators for lithium-ion batteries // *Chem.Phys.Chem*. -2014. -Vol. 15(9). -P.1761-1771.
- [12] Pivnenko M.N., Lehmann P., Komitov L., Coles H.J. Optical and electro-optical properties of bimesogenic organosiloxane antiferroelectric liquid crystals with molecular tilt approaching 45 degrees// *Liquid Crystals*. -2005. -Vol. 32 (2). -P. 173-181.
- [13] L. Komitova, N. Olsson, B. Helgee. Necessary conditions for display and fast switching of high contrast images by antiferroelectric liquid crystal displays// *Applied Physics Letters*. -2006. -Vol. 89 (12). -P.12-19.
- [14] Olsson N., Helgee B., Andersson G., Komitov L. A new series of siloxane liquid crystalline dimers exhibiting the antiferroelectric phase// *Liquid Crystals*. -2005. -Vol. 32 (9). -P. 1139-1150
- [15] Song W., Shackett K., Chien J.C.W., Rausch M.D. Disiloxane bridged indenyl metallocene catalysts for olefin polymerizations//*Journal of Organometallic Chemistry*. -1995. -Vol. 501(1-2). -P. 375-380.
- [16] Jung H.J., Lee M.E., Lim C.Y., Paeng K. The Potentiometric Studies on the Effects of Various Functional Groups in Disiloxane as an Anion-Selective Ionophore// *Bulletin of the Korean Chemical Society*. -2005. -Vol. 26 (1). -P. 57-62.
- [17] Soroceanu A., Cazacu M., Shova S., Turta C., Kozisek J., Gall M., Breza M., Rapta P., MacLeod T. C. O., Pombeiro A. J. L., Telser J., Dobrov A. A., Arion V. B. Copper (II) Complexes with Schiff Bases Containing a Disiloxane Unit: Synthesis, Structure, Bonding Features and Catalytic Activity for Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol// *European Journal of Inorganic Chemistry*. -2013. Vol.9. -P. 1458-1474.
- [18] Nguyen Q. T., Langevin D., Bahadori B., Callebert F., Schaetzel P. Sorption and diffusion of volatile organic components in a membrane made by deposition of tetramethyl disiloxane in cold remote-plasma// *Journal of Membrane Science*. -2007. -Vol. 299 (1-2). -P. 73-82
- [19] Barzic A. I., Stoica I., Fifere N., Dobromir M., Hulubei C., Dorohoi D. O., Harabagiu V. Transparency and absorption edges of disiloxane modified copolyimides// *Journal of Molecular Structure*. -2013. -Vol.1044. -P. 206-214.
- [20] Däschlein C., Bauer J. O., Strohmann C.. From the Selective Cleavage of the Si-O-Si Bond in Disiloxanes to Zwitterionic, Water-Stable Zinc Silanolates//*Angewandte Chemie International Edition*. -2009. -Vol. 48 (43). -P. 8074-8077.
- [21] De La Hoz A., Alcázar J., Carrillo J., Herrero M. A., De M. Muñoz J., Prieto P., De Cózar, Diaz-Ortiz A. Reproducibility and Scalability of Microwave-Assisted Reactions. A.Microwave Heating. -2011, 378p.
- [22] Moseley J.D., Lenden P., Lockwood M., Ruda K., Sherlock J.-P., Thomson A. D., Gilday J. A Comparison of Commercial Microwave Reactors for Scale-Up within Process Chemistry// *Organic Process Research & Development*. -2008. -Vol.12 (1). -P. 30-40.
- [23] Kumar P., Coronel P., Truong V. D., Simunovic J., Swartzel K. R., Sandeep K. P., Cartwright G. Overcoming issues associated with the scale-up of a continuous flow microwave system for aseptic processing of vegetable purees// *Food Research International*. -2008. -Vol.41 (5). -P.454-461.
- [24] Morschhäuser R., Krull M., Kayser C., Boberski C., Bierbaum R., Püschner P.A., Glasnov T.N., Kappe C.O. Microwave-assisted continuous flow synthesis on industrial scale//*Green Processing and Synthesis*. -2012. -Vol.1 (3). -P. 281-290.
- [25] Ju Y., Kumar D., Varma R. S. Revisiting Nucleophilic Substitution Reactions: Microwave-Assisted Synthesis of Azides, Thiocyanates, and Sulfones in an Aqueous Medium//*The Journal of Organic Chemistry*. -2006. -Vol.71 (17). -P.6697-6700.
- [26] Shimizu Y., Morimoto H., Zhang M., Ohshima T. Microwave-Assisted Deacylation of Unactivated Amides Using Ammonium-Salt-Accelerated Transamidation//*Angewandte Chemie International Edition*. -2012. -Vol.51 (34). -P.8564-8567.
- [27] Yemis O., Mazza G. Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction// *Bioresource Technology*. -2011. -Vol.102 (15). -P.7371-7378.
- [28] Ju Y., Varma R. S. Aqueous N-Heterocyclization of Primary Amines and Hydrazines with Dihalides: Microwave-Assisted Syntheses of N-Azacycloalkanes, Isoindole, Pyrazole, Pyrazolidine, and Phthalazine Derivatives//*Journal of Organic Chemistry*. -2006. -Vol.71 (1). -P.135-141.
- [29] Minetto G., Raveglia L. F., Taddei M. Microwave-Assisted Paal-Knorr Reaction. A Rapid Approach to Substituted Pyrroles and Furans//*Organic Letters*. -2006. -Vol. 6 (3). -P. 389-392.
- [30] Choudhary V. R., Tillu V. H., Narkhede V. S., Borate H. B., Wakharkar R. D. Microwave assisted solvent-free synthesis of dihydropyrimidinones by Biginelli reaction over Si-MCM-41 supported FeCl₃ catalyst//*Catalysis Communications*. -2003. -Vol. 4 (9). -P. 449-453.
- [31] Blettner C. G., König W. A., Stenzel W., Schotten T.. Microwave-Assisted Aqueous Suzuki Cross-Coupling Reactions//*Journal of Organic Chemistry*. -1999. -Vol. 64 (11). -P. 3885-3890.
- [32] Tierney S., Heeney M., McCulloch I. Microwave-assisted synthesis of polythiophenes via the Stille coupling//*Synthetic Metals*. -2005. -Vol. 148 (2). -P. 195-198.
- [33] Lin S. S., Wu C. H., Sun M. C., Sun C. M., Ho Y. P. Microwave-assisted enzyme-catalyzed reactions in various solvent systems//*Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. -2005. -Vol.16 (4). -P.581-588.
- [34] Y. Zhu, W. Wang, R. Qi, X. Hu. Microwave-Assisted Synthesis of Single-Crystalline Tellurium Nanorods and Nanowires in Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*. -2004.

- [35] Lee S., Lee J. K., Song C. E., Kim D. Microwave-assisted Kabachnik-Fields Reaction in Ionic Liquid//Bulletin of the Korean Chemical Society. -2002. -Vol. 23(5). -P. 667-668.
- [36] Appukkuttan P., Dehaen W., Fokin V. V., Van der Eycken E. A Microwave-Assisted Click Chemistry Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles via a Copper(I)-Catalyzed Three-Component Reaction//Organic Letters. -2004. -Vol. 6 (23). -P. 4223-4225.
- [37] Hoogenboom R., Schubert U.S. Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a Rapidly Expanding Field of Research//Macromolecular Rapid Communications. -2004. -Vol. 28 (4). -P. 368-386.
- [38] Kappe C. O.. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis//Angewandte Chemie International Edition. -2004. -Vol. 43 (46). -P. 6250-6284.
- [39] Polshettiwar V., Varma R. S.. Microwave-Assisted Organic Synthesis and Transformations using Benign Reaction Media// Accounts of Chemical Research. -2007. -Vol.41(5). -P. 629-639.
- [40] Caddick S., Fitzmaurice R. Microwave enhanced synthesis//Tetrahedron. -2009. Vol. 65 (17), pp. 3325-3355.
- [41] Pusztai E., Nagy József, Wagner Ö.. Synthesis and characterization of some bis(hydroxyalkyl)- and bis(hydroxyester)-functionalized disiloxanes//Main Group Metal Chemistry. -2012. -Vol. 35(3-4). -P. 91-97.

REFERENCES

- [1] Rościszewski P., Zielecka M. Silikony. Właściwości i zastosowanie, *Warszawa*, **2002**, 160 p (in Pol.)
- [2] Moretto H., Schulze M., Wagner G. Silicones, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Weinheim*, **2005** (in Eng.).
- [3] Petrov A.D., Vdovin V. M., K. S. Pushchevaya, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seria Khimicheskikh Nauk*, **1959**, 1, 143-145 (in Rus.).
- [4] Speier J.L., Roth C.A., Ryan J.W., *The Journal of Organic Chemistry*, **1971**, 36(21), 3120-3126 (in Eng.).
- [5] Delord B., Guilloit M. C., Lafay J., Andreola M. L., Tharaud D., Tarrago-Litvak L., A. Fleury H. J., Deleris G., *European Journal of Medicinal Chemistry*, **1996**, 31(2), 111-122 (in Eng.).
- [6] Basenko S.V., Voronkov M.G., *Russian Journal of General Chemistry*, **2003**, 73(10), 1543-1544 (in Rus.).
- [7] Ascherl L., Evangelisti C., Klapçtke T.M., Krumm B., Nafe J., Nieder A., Rest S., Schutz C., Suceca M., Trunk M., *Chemistry: A European Journal*, **2013**, 19(28), 9198-9210 (in Eng.).
- [8] Rimniceanu C., Cazacu M., Marcu M., Rimniceanu I., *Roumanian Journal of Chemistry*, **2002**, 47(6), 551-558 (in Eng.).
- [9] Zhang Z., Dong J., West R., Amine K., *Journal of Power Sources*, **2010**, 195(18), 6062-6068 (in Eng.).
- [10] Walkowiak M., Waszak D., Schroeder G., Gierczyk B., *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2010**, 14(12), 2213-2218 (in Eng.).
- [11] Jeschke S., Mutke M., Jiang Z., Alt B., Wiemhöfer H.D., *Chem.Phys.Chem.*, **2014**, 15(9), pp. 1761-1771 (in Eng.).
- [12] Pivnenko M.N., Lehmann P., Komitov L., Coles H.J., *Liquid Crystals*, **2005**, 32(2), 173-181 (in Eng.).
- [13] Komitova L., Olsson N., Helgee B., *Applied Physics Letters*, **2006**, 89(12), 12-19 (in Eng.).
- [14] Olssona N., Helgee B., Andersson G., Komitov L., *Liquid Crystals*, **2005**, 32(9), 1139-1150 (in Eng.).
- [15] Song W., Shackett K., Chien J.C.W., Rausch M.D., *Journal of Organometallic Chemistry*, **1995**, 501(1-2), 375-380 (in Eng.).
- [16] Jung H.J., Lee M.E., Lim C.Y., Paeng K., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2005**, 26(1), 57-62 (in Eng.).
- [17] Soroceanu A., Cazacu M., Shova S., Turta C., Kozisek J., Gall M., Breza M., Rapta P., MacLeod T. C. O., Pombeiro A. J. L., Telser J., Dobrov A. A., Arion V. B., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 9, 1458-1474 (in Eng.).
- [18] Nguyen Q. T., Langevin D., Bahadori B., Callebert F., Schaetzel P., *Journal of Membrane Science*, **2007**, 299(1-2), 73-82 (in Eng.).
- [19] Barzic A. I., Stoica I., Fifere N., Dobromir M., Hulubei C., Dorohoi D. O., Harabagiu V., *Journal of Molecular Structure*, **2013**, 1044, 206-214 (in Eng.).
- [20] Däschlein C., Bauer J. O., Strohmam C., *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48(43), 8074-8077 (in Eng.).
- [21] De La Hoz A., Alcázar J., Carrillo J., Herrero M. A., De M. Muñoz J., Prieto P., De Cózar, Diaz-Ortiz A. Reproducibility and Scalability of Microwave-Assisted Reactions. *A.Microwave Heating*, **2011**, 378p (in Eng.).
- [22] Moseley J.D., Lenden P., Lockwood M., Ruda K., Sherlock J.-P., Thomson A. D., *Organic Process Research & Development*, **2008**, 12(1), 30-40 (in Eng.).
- [23] Kumar P., Coronel P., Truong V. D., Simunovic J., Swartzel K. R., Sandeep K. P., Cartwright G., *Food Research International*, **2008**, 41(5), 454-461 (in Eng.).
- [24] Morschhäuser R., Krull M., Kayser C., Boberski C., Bierbaum R., Püschner P. A., Glasnov T. N., Kappe C. O., *Green Processing and Synthesis*, **2012**, 1(3), 281-290 (in Eng.).
- [25] Ju Y., Kumar D., Varma R. S., *The Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71 (17), 6697-6700 (in Eng.).
- [26] Shimizu Y., Morimoto H., Zhang M., Ohshima T., Microwave-Assisted Deacylation of Unactivated Amides Using Ammonium-Salt-Accelerated Transamidation. *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, 51(34), 8564-8567 (in Eng.).
- [27] Yemis O., Mazza G., *Bioresource Technology*, **2011**, 102(15), 7371-7378 (in Eng.).
- [28] Ju Y., Varma R. S., *Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71(1), 135-141 (in Eng.).
- [29] Minetto G., Raveglia L. F., Taddei M., *Organic Letters*, **2006**, 6(3), 389-392 (in Eng.).
- [30] Choudhary V. R., Tillu V. H., Narkhede V. S., Borate H. B., Wakharkar R. D., *Catalysis Communications*, **2003**, 4(9), 449-453 (in Eng.).

- [31] Blettner C. G., Konig W. A., Stenzel W., Schotten T., *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64(11), 3885-3890 (in Eng.)
- [32] Tierney S., Heeney M., McCulloch I., *Synthetic Metals*, **2005**, 148(2), 195-198 (in Eng.).
- [33] Lin S. S., Wu C. H., Sun M. C., Sun C. M., Ho Y. P., *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **2005**, 16(4), 581-588 (in Eng.).
- [34] Y. Zhu, W. Wang, R. Qi, X. Hu. Microwave-Assisted Synthesis of Single-Crystalline Tellurium Nanorods and Nanowires in Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, **2004** (in Eng.)
- [35] Lee S., Lee J. K., Song C. E., Kim D., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2002**, 23(5), 667-668 (in Eng.).
- [36] Appukkuttan P., Dehaen W., Fokin V. V., Van der Eycken E., *Organic Letters*, **2004**, 6(23), 4223-4225 (in Eng.).
- [37] Hoogenboom R., Schubert U.S., *Macromolecular Rapid Communications*, **2004**, 28(4), 368-386 (in Eng.).
- [38] Kappe C. O., *Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis//Angewandte Chemie International Edition*, **2004** (in Eng.).
- [39] Polshettiwar V., Varma R. S., *Accounts of Chemical Research*, **2007**, 41(5), 629-639 (in Eng.).
- [40] Caddick S., Fitzmaurice R., *Tetrahedron*, **2009**, 65(17), 3325-3355 (in Eng.).
- [41] Pusztai E., Nagy József, Wagner Ö., *Main Group Metal Chemistry*, **2012**, 35(3-4), 91-97 (in Eng.).

3-ХЛОРАЛКИЛСИЛОКСАН МЕН АМИНАРАСЫНДАҒЫ НУКЛЕОФИЛЬДІ ОРЫНБАСУ РЕАКЦИЯЛАРЫН КЛАССИКАЛЫҚ ТӘСІЛ МЕН MAS (МИКРОТОЛҚЫНДЫ СИНТЕЗ) ӘРТҮРЛІ ЖАҒДАЙЛАРЫНДА САЛЫСТЫРУ

А. С. Тукибаева¹, Богуслава Леска², Лукаш Табиш²

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан Мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,

²Познаньдағы Адама Мицкевич Университеті, Польша

Тірек сөздер: 1,3-бис-(3-N-бутиламинопропил)-тетраметилдисилоксан, 1,3-бис-(3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксан, н-бутиламин, нуклеофиль, MAS (Microwave-Assisted Synthesis), ¹H ЯМР-спектроскопия.

Аннотация. Жұмыста 1,3-бис-(3-хлорпропил)-тетраметилдисилоксанның н-бутиламинмен, сондай-ақ, қатал орын басу/кватернизация реакциясы ретінде пиридинмен нуклеофильді орын басу реакциясының тиімділігін анықтау мақсатында бірқатар реакциялық жүйелер салыстырылған. Әртүрлі параметрлердің әсерлері: температураның, реагенттердің молярлы қатынастары, реакция ұзақтықтары, екіншілік негіздің қатысуы және синтезге микротолқынды сәулені қолдану зерттелді. Екі жағдайда да микротолқынды синтез (MAS) қолданғанда реакцияның тиімді жағдайлары алынды: тәжірибені жүргізу және реакциядан кейінгі өнімдерді тазарту уақыты бірден қысқартылды, бұл хроматографиялық бөлу әдістерін жүргізбей-ақ, өнімнің сандық шығымдылығын және реагенттерді үнемдеуге мүмкіндік береді. Алынған қосылыстарды талдау ¹H ЯМР спектроскопиясын қолданып жүргізілді және ұсынылып отырған жұмыс MAS (микротолқынды синтез) көмегімен жүргізу полимерлі емес кремний-органикалық қосылыстарды алудың тиімді әдісі және одан ары оларды модификациялаудың жедел, таза және анағұрлым экономикалық тиімді әдістемесі болатындығын көрсетеді.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 38 – 43

UDC 547.9:577.1.01

SPECTROSCOPIC AND THEORETICAL STUDY OF ERYTHROMYCIN AND AMPHOTERICIN B CATION COMPLEXES

Ainur Tukibayeva^{1*}, Balzhan Kabylbekova¹, Radosław Pankiewicz²,
Natalia Musiał², Bogusława Łęska² and Volodymyr I. Rybachenko³

¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,

²Adam Mickiewicz University in Poznan, Poland,

³L. Litvinienko Institute of Physical Organic & Coal Chemistry, Kiev, Ukraine.

*E-mail: ainur_tukibaeva@mail.ru

Key words: antibiotics, erythromycin, amphotericin B, quantum-mechanical calculations.

Abstract. In this article the ability of complex formation of erythromycin and the complexes of amphotericin B with Li⁺, Na⁺, K⁺ cations were studied. Analysis of data obtained by the FT-IR measurement showed only small differences between the spectra of AmB complexes and the ligand. In order to illustrate the complex formed between the erythromycin and the cations Li⁺, Na⁺ and K⁺ was performed the quantum-mechanical calculations. Analysis of the geometry complexes obtained indicates that the cations involved in coordination of the oxygen atoms of both of the OH groups and C=O, which is consistent with the data obtained from analysis of the FT-IR spectra. In similar manner, quantum-mechanical calculations for amphotericin B (AmB) and its complexes with metal cations. In this case, the difference calculated heat of formation (Δ HOF) complexes with Li⁺, Na⁺ and K⁺ cations was -100.48 kJ/mol, -119.78 kJ/mol and -139.73 kJ/mol respectively.

Introduction. In the 70th century in the literature there is information about a new class of antibiotics, capable of delivering metal cations across biological membranes and more specifically across the mitochondrial membrane. The biological activity of these compounds is related to their natural ability to form complexes with metal ions and their transport through the lipid barrier which is a membrane, hence the name ionophores or ion carriers [1, 2]. The ability of binding molecules of ionophores, is based on their affinity, which matches the structure of the cavity of the host. The affinity is bigger, the more lasting connections arise [3]. The size of the cavity and ion beam determines the selectivity of ionophores. Of great importance in the process of selective molecular recognition also it has environmental pH, ionic strength and the kind of solvent [4, 5].

The first group of synthetic compounds, that was capable of complexing ions within its structure were cyclic ethers, synthesized by C. Pedersen and called crown ethers [6]. Pedersen received dibenzo-18-crown-6, a chemical that contributed to the formation of supramolecular chemistry. In 1987, a group of scientists C. Pedersen, Cram and Lehn received the Nobel Prize in chemistry.

Crown ethers are able to chelate cations of lanthanide, alkali metal or ammonium cation. Adjustment of ions into the cavity of the host (ionophore) depends largely on the size of their ionic radii, and the arrangement of oxygen atoms complexing cation. Due to the presence hydrocarbyl chains of molecules of crown ethers are readily soluble in organic solvents [7-9].

The mechanism of formation is a channel known to a lesser extent than the mechanism for moving the ions through the ionophoric carriers. Ionophoric antibiotics, using channel transport mechanism are also called pseudo-ionophores. Their operation is based on the incorporation of a hydrophobic structure biological membrane, forming a pore (often filled with water) allowing transmembrane ion transfer. This mechanism is less selective in relation to the carriers and may cause transport of undesirable substances [10].

Well-known ionophoric antibiotic, transporting the ion through the formed channel is gramicidin A, a compound isolated from the strains of *Bacillus brevis*. The structure of a linear combination of amino acids of the D and L configurations, staggered, one end and ethanolamine, and on the other a formyl group. The compound has a tendency to adopt the β -helix structure. When forming a channel which penetrates the membrane, the molecules organize themselves gramicidin A dimers of polypeptide chains, facing each N-terminally. Side chains of aminoacids are then routed outside the channel, allowing for better placement in a lipophilic membrane. Gramicidin channel is selective for monovalent cations and preferences transported ions arranged in an increasing number of $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. There are also gramicidin B and C, in which the eleventh residue of L-tryptophan was changed respectively to L-phenylalanine and L-tyrosine [10-13].

Another ionophore antibiotic belonging to the group of non-cyclic carboxylic ionophore is salinomycin. It demonstrates the ability of complexing monovalent and bivalent cations, transporting them through biological membranes. Salinomycin affinity to cation arranged in series: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ [14-16].

The operation of this ionophore is similar to the aforementioned monensin. However, what sets this antibiotic, the possibility of selective destruction of breast cancer cells. This compound has the ability to destroy cancer stem cells and cancer cells resistant to apoptosis. Thus it can be used for antitumor therapy [17, 18].

One of the better-known carboxylic ionophore antibiotics is lasalocid. Despite the many desirable properties, characterized by high toxicity. Receiving lasalocid acid derivatives, can lead to a reduction of its harmfulness, and thus increase its use [19]. Ionophore lasalocid is isolated by Berger from a strain of *Streptomyces lasaliensis* in the form of sodium salt [20]. The structure (Figure 1) defined by Westley and co-workers in 1970 [21]. Lasalocid belongs to linear molecules. Its structure there are two rings: tetrahydropyran and tetrahydrofuran, and the carbon chain of the aromatic ring of salicylic acid. Furthermore, the molecule contains three hydroxyl groups and one carboxyl [14].

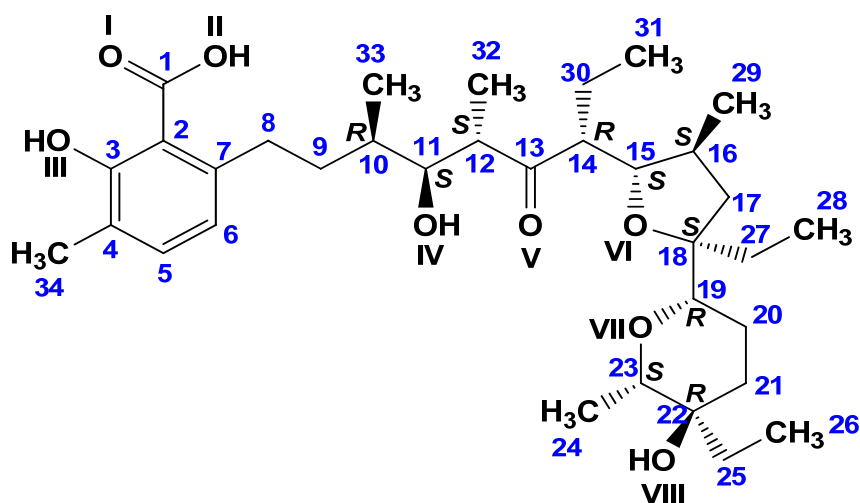


Figure 1 – The structure of lasalocid

Macrolides are a another group of antibiotics of bacteriostatic activity. The name comes from the words macro (large) and oligo (lactone), as the molecules of these antibiotics have a 12-16 atom lactone core. Erythromycin is a well known natural macrolide antibiotic obtained from *Streptomyces erythreus* [22]. Erythromycin belongs to polyhydroxylactones, molecule is containing two sugar rings and the aglyconic fragment (Figure 2).

Amphotericin B (Figure 3) is a natural antibiotic first isolated in 1955 from the gram-positive bacteria *Streptomyces nodosus*. Amphotericin B has a wide range of antimycotic activity, it is effective against prostatic hypertrophy and hypercholesterolemia and is also used as fungicide in infections of AIDS patients. It is produced solded by many firms under the commercial names of Fungillin, Amphotericin B, Amphozone, Ampho-Moronal, Wypicil and Ampho-Moronal V.

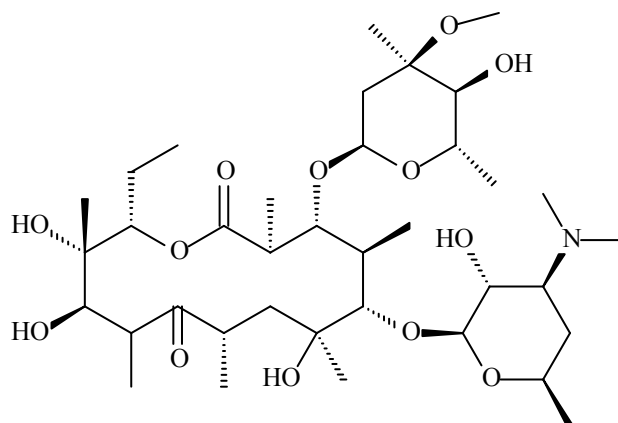


Figure 2 – Erythromycin

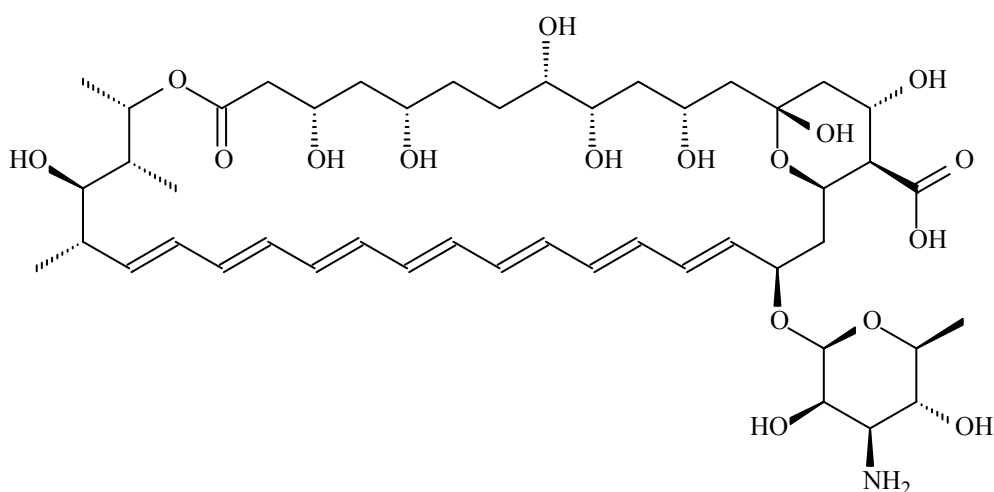


Figure 3 – Amphotericin B

The physico-chemical properties of this antibiotic are related to its structure which contains two main elements: the alkyl chain with hydroxyl groups and the chain of coupled double bonds. The rigid olefin chain (Figure 3) prevents the molecule to coil up [fold up] in the process of ion complexation, which is so characteristic of ionophores such as lasalocid acid or monensin [22].

Nowadays the scientists of M.Auezov South Kazakhstan State University and Adam Mickiewicz University in Poznan began scientific researches by the investigation of synthesis of biological and chemical activity of functionalized ionophores in the frame of Grant No 68-10 from 12.02.2015.

In this work we present results of research of spectroscopic and theoretical study of erythromycin and amphotericin B cation complexes. In order to illustrate the complex formed between the erythromycin and the cations Li^+ , Na^+ and K^+ was performed the quantum-mechanical calculations.

Experimental

Erythromycin and amphotericin B was purchased in pure form. The structure was also confirmed by NMR analysis.

For preparations of the complexes the following compounds were used: LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 , (Aldrich), acetonitrile (Fluka) additionally dried under vacuum. The solutions of the complexes were obtained by dissolving of the respective salts and ligands in acetonitrile at the 5:1 ratio. Acetonitrile was of spectroscopic grade and was dried over a 3\AA molecular sieve. All preparations and transfers of solutions were carried out in a carefully dried glovebox under nitrogen atmosphere.

FT-IR measurements. All samples were measured in 200 mg KBr tabs. The mass of samples was 1 mg per tab. The FT-IR spectra were recorded, using a IFS 66/s FT-IR spectrophotometer from Bruker, equipped with an MCT detector (125 scans, resolution 2 cm^{-1}).

Calculation procedure. Semi-empirical calculations (PM6) of the heat of formation (HOF) and the geometric optimization were performed using the Scigress 2.1.0 program.

Results and discussion

The ability of complex formation of erythromycin with Li^+ , Na^+ , K^+ cations was studied. Analysis of FT-IR showed involvement in the formation of complexes, not only the hydroxyl groups, but the groups C=O, both ketone and lactone. In-band assigned to the vibration $\nu(\text{OH})$ in the spectrum of the free ligand can be distinguished three maxima at 3525 cm^{-1} , 3473 cm^{-1} and 3409 cm^{-1} , demonstrating the involvement of hydroxyl groups in the hydrogen bonds of varying strength. The spectra of complexes in this range showed only a single wide band at 3486 cm^{-1} for the Na^+ and K^+ complexes and 3430 cm^{-1} for Li^+ complex. In the range of the band assigned to the $\nu(\text{OH})$ in the spectra of free ligand we noticed two maxima at 1736 cm^{-1} and 1715 cm^{-1} , in the spectra of complexes this two bands are shared giving one band with maximum at 1717 cm^{-1} , 1721 cm^{-1} and 1730 cm^{-1} for Li^+ , Na^+ , K^+ , respectively. It has been proved in this way, the equal involvement of groups OH and C=O formation of complexes, which may indicate the presence of cation fluctuations in the molecule.

The complexes of amphotericin B with Li^+ , Na^+ , K^+ cations was obtained and proved by ESI-MS analysis. Analysis of data obtained by the FT-IR measurement showed only small differences between the spectra of AmB complexes and the ligand. They failed to thus demonstrate the formation of aggregates AmB with metal cations in nonpolar solvents.

In order to illustrate the complex formed between the erythromycin and the cations Li^+ , Na^+ and K^+ was performed the quantum-mechanical calculations. Whenever the structure of the molecule or complex has been pre-calculated by the method of molecular mechanics (MM2), and then calculating the energy and the geometry using the semi-empirical methods (PM6) (Figure 4).

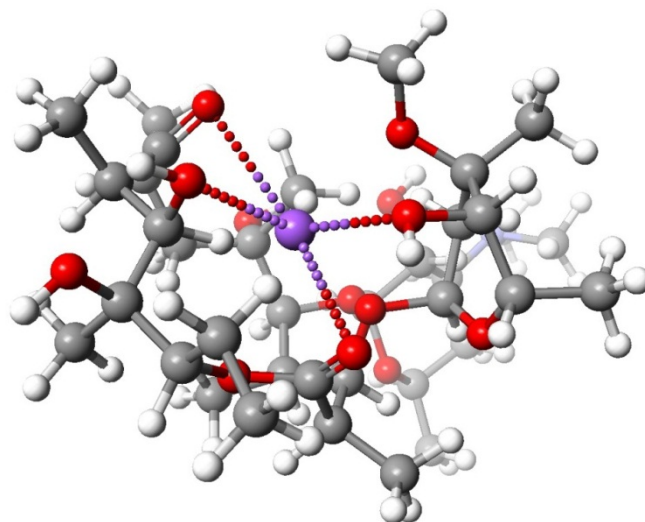


Figure 4 – The calculated structure of the complex of erythromycin with Na^+ cation

The calculated differences in heat of formation (ΔHOF) complexes with Li^+ , Na^+ and K^+ cations was -374.05 kJ/mol, -467.04 kJ/mol and -484.20 kJ/mol, respectively. On this basis, the best energy is the formation of complexes by erythromycin with potassium cations, followed by sodium and lithium. Analysis of the geometry complexes obtained indicates that the cations involved in coordination of the oxygen atoms of both of the OH groups and C=O, which is consistent with the data obtained from analysis of the FT-IR spectra.

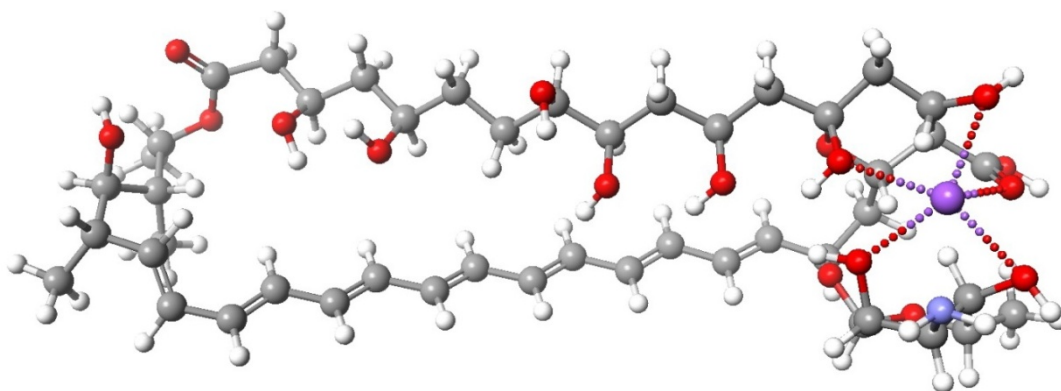


Figure 5 – The calculated structure of the complex of amphotericin B with Na^+ cation

In similar manner, quantum-mechanical calculations for amphotericin B (AmB) and its complexes with metal cations. In this case, the difference calculated heat of formation (ΔHOF) complexes with Li^+ , Na^+ and K^+ cations was -100.48 kJ/mol, -119.78 kJ/mol and -139.73 kJ/mol respectively. It has been found that the energetically most favorable is the formation of complexes with cations potassium and then sodium and lithium, as well as with erythromycin. Clearly, however, lower values of ΔHOF , indicates poorer ability of amphotericin B to form complexes with cations of these metals, which is consistent with the spectroscopic observations. Analysis of complex geometry shows involvement in coordinating cations only oxygen atoms from groups with pyranose rings in the "head" of the molecule (Figure 5). The analysis of the geometry of this molecule that the involvement of oxygen atoms of the OH groups of the alkyl chain is prevented by a chain of conjugated double bonds. It was attempted to calculate the structure of the aggregate of some molecules AmB with potassium cations, which was observed in aqueous solutions. The calculations did not give satisfactory results because, it was unable to calculate the energetically favorable structures. Probably to form such structures, it is necessary the environment of polar solvent such as water. Calculations were performed for the isolated molecules in a vacuum, these conditions reflect well the behavior of molecules only in nonpolar solvents.

Acknowledgements. Authors thanks the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan for financial support under Grant No 68-10 in the years 2015-2017.

LITERATURE

- [1] Moore C., Pressman B. C. – Mechanism of action of valinomycin on mitochondria, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1964**, 15, 562-566 (in Eng.).
- [2] Pressman B.C., Harris E. J., Jagger W. S., Johnson J. H. – Antibiotic-mediated transport of alkali ions across lipid barriers, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **1967**, 58, 1949-1956 (in Eng.).
- [3] Schroeder G., Gierczyk B., - Syntetyczne receptory jonowe – jonofory, *Syntetyczne receptory jonowe*, „BETAGRAF”P.U.H., Poznań, **2005** (in Pol.).
- [4] Burgermeister W., Winkler-Oswatitsch R. – Complex formation of monovalent cations with biofunctional ligands, *Topics in Current Chemistry*, **1977**, 69, 91-196 (in Eng.).
- [5] Hilgenfeld R., Saenger W. – Structural chemistry of natural and synthetic ionophores and their complexes with cations, *Host Guest Complex Chemistry II*, *Topics in Current Chemistry*, **1982**, 101, 1-82 (in Eng.).
- [6] Pedersen C. J. – Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017-7036 (in Eng.).
- [7] Weber E., Vogtle F. – Host Guest Complex Chemistry I: Crown-type compounds - An introductory overview, *Top. Cur. Chem.*, **1981**, 98, 1-41 (in Eng.).
- [8] Cram D. J. – The design of molecular hosts, guests, and their complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1009-1020 (in Eng.).
- [9] Spath A., König B. – Molecular recognition of organic ammonium ions in solution using synthetic receptors, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2010**, 6, 1-111 (in Eng.).
- [10] Pressman B. C. – Biological applications of ionophores, *Annu. Rev. Biochem.* **1976**, 45, 501-530 (in Eng.).
- [10] Pankiewicz R., Wojciechowski G., Schroeder G., Brzeziński B., Bartl F., Zundel G. – FT-IR study of the nature of K^+ , Rb^+ and Cs^+ cation motions in gramicidin A, *Journal of Molecular Structure*, **2001**, 565, 213-217 (in Eng.).
- [11] Sagres R., Witkop B. – Gramicidin A. V. The structure of valine- and isoleucine-gramicidin A, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 2011-2020 (in Eng.).
- [12] Kelkar D. A., Chattopadhyay A. – The gramicidin ion channel: A model membrane protein, *Biochim. Biophys. Acta*, **2007**, 1758, 2011-2025 (in Eng.).
- [13] Roux B., Karplus M. – Ion transport in a model gramicidin channel. Structure and thermodynamics, *Biophys. J.*, **1991**, 59, 961-981 (in Eng.).

- [14] Rutkowski J., Brzezinski B. – Structures and properties of naturally occurring polyether antibiotics, *BioMed Res. International*, **2013**, Article ID 162513, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/162513> (in Eng.).
- [15] Presman B. C. – Ionophorous antibiotics as models for biological transport, *Federation Proceedings*, **1968**, 27, 1283-1288 (in Eng.).
- [16] Mitani M., Yamanishi T., Miyazaki Y. – Salinomycin: A new monovalent cation ionophore, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **1975**, 66, 1231-1236 (in Eng.).
- [17] Gupta P. B., Onder T. T., Jiang G., Tao K., Kuperwasser C., Weinberg R. A., Lander E. S. – Identification of Selective Inhibitors of Cancer Stem Cells by High-Throughput Screening, *Cell*, **2009**, 138, 645-659 (in Eng.).
- [18] Naujokat C., Steinhart R. – Salinomycin as a drug for targeting human cancer stem cells, *J. Biomed. Biotechnol.*, (2012), Art. no. 950658 (in Eng.).
- [19] Pankiewicz R., Remlein-Starosta D., Schroeder G., Brzezinski B. Biological activity and ESI MS study of oxaalkyl and hydroxyalkyl lasalocid esters. *J. Mol. Struct.*, **2012**, 783, 136-144 (in Eng.).
- [20] Berger J., Rachlin A. I., Scott W. E., Sternbach L. H., Goldberg M. W. – The isolation of three new crystalline antibiotics from Streptomyces, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 5295-5298 (in Eng.).
- [21] Westley J. W., Evans R. H., Williams J. T., Stempel A. – Structure of antibiotic X-537A, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1970**, 2, 71-72 (in Eng.).
- [22] R. Pankiewicz, G. Schroeder “Application of molecular receptors” Charter 6, „Amphotericin B as a member of natural antibiotics family”, **2009**; 89-101 (in Eng.).

ЭРИТРОМИЦИН ЖӘНЕ АМФОТЕРИЦИН В-НЫҢ КАТИОНДЫ КОМПЛЕКСТЕРІН СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

А. С. Тукибаева¹, Б. Н. Кабылбекова¹, Радослав Панкевич²,
Натали Мусиал², Богуслава Леска², В. И. Рыбаченко³

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан Мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,

²Познаньдағы Адама Мицкевич Университеті, Польша,

³Л. Литвиненко атындағы физика-органикалық және көмір химиясы институты, Украина

Тірек сөздер: антибиотиктер, эритромицин, амфотерицин В, квантты-механикалық есептеулер.

Аннотация. Мақалада эритромицин мен амфотерицин В-ның Li^+ , Na^+ , K^+ катиондарымен комплекс түзу мүмкіндіктері зерттелген. FT-IR өлшулері кезінде алынған мәліметтерді талдау, AmB комплекстері мен лигандалары спектрлерінде аздаған ғана айырмашылықтарды көрсетті. Эритромицин мен Li^+ , Na^+ и K^+ катиондары арасында түзілген комплекстерді түсіндіру үшін кватты-механикалық есептеулер жүргізілді. Алынған комплекстердің геометриясын талдау, катиондар -ОН және С=О топтарының оттегі атомдарын бағыттауға қатысатындығын көрсетті және бұл ИҚ-спектрлерді талдау кезінде алған мәліметтермен толықтай сәйкестенеді. Осыған ұқсас, кватты-механикалық есептеулер амфотерицин В (AmB) және оның комплекстерінің металл катиондарымен үшін де жүргізілді. Бұл жағдайда, комплекстердің Li^+ , Na^+ и K^+ катиондарымен есептелген жылу түзу айырмашылығы, сәйкесінше, -100,48 кДж/моль, -119,78 кДж/моль и -139,73 кДж/моль құрады.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЭРИТРОМИЦИНА И АМФОТЕРИЦИНА В

А. С. Тукибаева¹, Б. Н. Кабылбекова¹, Радослав Панкевич²,
Натали Мусиал², Богуслава Леска², В. И. Рыбаченко³

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

²Университет Адама Мицкевича в Познани, Польша

³Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л. Литвиненко, Украина

Ключевые слова: антибиотики, эритромицин, амфотерицин В, квантово-механические расчеты.

Аннотация. В статье была исследована возможность образования комплекса эритромицина и комплексы амфотерицина В с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ . Анализ данных, полученных при измерении FT-IR, показал лишь небольшие различия в спектрах AmB комплексов и лигандов. Для пояснения комплекса, образованного между эритромицином и катионами Li^+ , Na^+ и K^+ , произвели квантово-механические расчеты. Анализ геометрии полученных комплексов показывает, что катионы участвуют в координации атомов кислорода групп -ОН и С=О, что согласуется с данными, полученными из анализа спектров ИК-спектров. Аналогичным образом квантово-механические расчеты были произведены для амфотерицина В (AmB) и его комплексов с катионами металлов. В этом случае разница рассчитанной теплоты образования (ΔH_{OF}) комплексов с катионами Li^+ , Na^+ и K^+ составили -100,48 кДж/моль, -119,78 кДж/моль и -139,73 кДж/моль соответственно.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 44 – 51

STUDY OF POLYMERIZED EMULSIONS FORMED SPONTANEOUSLY AND CONTAINED ACTIVE SUBSTANCES

S. Aidarova¹, A. Tleuova^{1,2}, A. Sharipova^{1,2}, N. Bekturganova¹, D. Grigoriyev², R. Miller²

¹Kazakh National Technical University named K. Satpayev, Almaty, Kazakhstan,

²Max-Planck Institute, Potsdam, Germany.

E-mail: tleuova_aiym@mail.ru

Key words: Nanoemulsions, capsulation, nanocapsulation, spontaneous emulsification, nanocapsules.

Abstract. Using emulsions with polymerized “oil” dispersed phase is the universal method to obtain containers, filled with corresponding active agents. Particularly, spontaneously emulsified Pickering emulsions oil in water can be used in this purpose. One of the successful attempts to develop materials, combining the improved functional characteristics with high environmental friendliness and renewability, was creation of so called “self-healing” functional materials. Its experimental samples were obtained during last 2-3 decennaries at once in several economically developed countries. Nanocontainers which contain active substances were obtained by emulsions polymerization formed spontaneously.

Purpose of this work was to obtain submicrosized capsules which can provide self-existing reducing of friction on the borders, coated with paints containing it. Their size, zeta-potential properties were studied by mean of photon correlation spectroscopy. Structural-morphological properties were studied by mean of scanning and transmission electron microscopy. Polymerized particles size dependence on cycles of washing process and washing substance was investigated.

УДК 544.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ В ОБЪЕМЕ ЭМУЛЬСИЙ МАСЛО В ВОДЕ, СОДЕРЖАЩИЕ В СОСТАВЕ АКТИВНЫЙ АГЕНТ

С. Б. Айдарова¹, А. Б. Тлеуова^{1,2}, А. А. Шарипова^{1,2},
Н. Е. Бектурганова¹, Д. О. Григорьев², Р. Миллер²

¹Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,

²Макс-Планк институт коллоидов и межфазных поверхностей, Потсдам, Германия

Ключевые слова: Пикеринг эмульсии, наноэмульсии, микроинкапсулирование, спонтанное эмульгирование, субмикрокапсулы, нанокпсулы.

Аннотация: Использование эмульсий с полимеризуемой «масляной» дисперсной фазой является универсальным методом приготовления контейнеров, заполненных соответствующими активными агентами. В частности, спонтанно эмульгированные Пикеринг эмульсии масло в воде могут быть использованы с этой целью. Одной из успешных попыток разработки материалов, сочетающих наряду с улучшенными функциональными характеристиками высокую экологичность и возобновляемость, было создание так называемых «самовосстанавливающихся» функциональных материалов, экспериментальные образцы которых были созданы в течение последних 2-3 десятилетий сразу в нескольких экономически развитых странах.

Целью данной работы являлось получение капсул субмикронного размера, которые могут обеспечивать самопроизвольное снижение трения на границах, покрытых красками, их содержащими. Методом свободно-радикальной полимеризации в эмульсии, образованной спонтанным эмульгированием, успешно получены

капсулы 3-(Триметоксисилил) пропил метакрилата (ТПМ) с гексадецил триметоксисилоном (ГДТМС). Были изучены размеры и дзета-потенциал частиц эмульсий и последующих капсул методом лазерной корреляционной спектроскопии. Структура и морфология субмикрокапсул была изучена с использованием сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения. Была исследована зависимость размеров полимеризованных частиц от циклов промывки, а также вещества, которым промывали капсулы.

Введение. Фундаментальной особенностью грубых эмульсий масло в воде является их термодинамическая нестабильность, вызванная большим количеством свободной энергии, «хранящейся» в межфазном слое капель [1]. Такая нестабильность приводит систему к минимизации межфазной поверхности путем слияния капель масла, которая в конечном итоге приводит к полному разделению составляющих жидких фаз. Известным способом замедления коалесценции является добавление мелкодисперсных твердых частиц, которые могут вести себя как молекулы ПАВ, т.е. для них энергетически выгодно скапливаться на границе раздела масло-вода, стабилизирующие эмульсию или пену [1].

Этот вид стабилизации эмульсий в значительной степени игнорировались с раннего обнаружения Рамсденом в 1903 [2] и более подробного описания в работе Пикеринга в 1907 году [3], но позже начали вызывать повышенный интерес исследователей.

Пикеринг эмульсии – это эмульсии любого типа, либо типа масло в воде (м/в), вода в масле (в/м) или даже несколько, стабилизированные твердыми частицами вместо поверхностно-активных веществ [4-6].

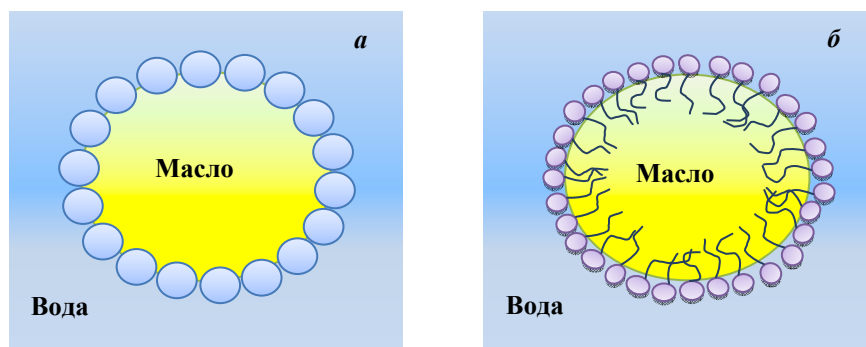


Рисунок 1 – Схемы эмульсии Пикеринга (а), стабилизированной твердыми частицами и эмульсии, стабилизированной молекулами ПАВ (б)

Пикеринг эмульсии являются привлекательными, так как они просты и имеют сильное сходство с хорошо изученными эмульсиями, стабилизированными ПАВ [7].

Важными достоинствами эмульсий Пикеринга, по сравнению с классическими эмульсиями, стабилизированными ПАВ, является их более высокая стабильность к коалесценции и изотермической перегонке. Это позволяет стабилизировать высококонцентрированные системы, а в некоторых случаях даже сохранять и восстанавливать структуру эмульсий даже после полного удаления дисперсионной среды [4]. Также отмечается устойчивость эмульсий Пикеринга к изменению рН среды, состава масляной фазы и введению добавок электролитов [8]. При флокуляции частиц может возникать дополнительный стабилизирующий эффект, связанный с образованием трехмерной гелевой структуры в объеме эмульсии [9].

Обычно использование ПАВ или других стабилизаторов с низким молекулярной массой является обязательным для предотвращения коалесценции капелек. Тем не менее, остается избыток ПАВ в образце, которые должны быть удалены после синтеза наночастиц, поскольку это может повлиять и усложнить их последующее применение, например, при формировании пленки. К тому же хорошо известно, что ПАВ могут привести к раздражению ткани или повреждению клеток, ставя под вопрос их использование в биомедицинских целях [10].

В отличие от эмульсий, стабилизированных ПАВ для эмульсий Пикеринга не требуется плотный слой – стабильные эмульсии образуются даже при 5%-м покрытии поверхности частицами [11].

Главными преимуществами систем, стабилизированными частицами являются сравнительно низкая себестоимость, экологичность и низкая токсичность в виду неиспользования или низкой концентрации традиционных ПАВ и высокомолекулярных соединений, что вызывает большой интерес за последние десятилетия для производства гибридных полимерных частиц и нанокомпозитов с супрамолекулярной коллоидной структурой. Эмульсионная и суспензионная полимеризация в эмульсиях Пикеринга позволяет получать *insitu* усиленные наноструктурированные полимерные композиты, необычные латексы и микрокапсулы с уникальными свойствами [12].

Использование эмульсий с полимеризуемой «масляной» дисперсной фазой является универсальным методом приготовления контейнеров, заполненных соответствующими активными агентами [13, 14]. В частности, спонтанно эмульгированные Пикеринг эмульсии масло в воде могут быть использованы с этой целью [15].

Для того чтобы осуществить процесс эмульсионной полимеризации в эмульсиях, стабилизированных твердыми частицами, необходимо учитывать тот факт, что процесс, как правило, протекает в прямых эмульсионных системах, и поэтому необходимо выбирать в процессе синтеза такие частицы, величина краевого угла которых со стороны воды была бы чуть меньше 90°.

Процесс микрокапсулирования незаменим там, где необходима доставка капсулируемого вещества на место без взаимодействия со средой, в которой хранится это вещество. Применение микрокапсулирования позволяет разделить друг от друга несовместимые компоненты, превратить жидкость в свободно плавающие твердые частицы, защитить функционально активный агент от окисления или утраты целевых свойств из-за воздействия окружающей среды, маскировать неприятный запах, вкус капсулируемого вещества, а также контролировать место и время высвобождения активного компонента (продолгованное или замедленное высвобождение) [15].

Одной из успешных попыток разработки материалов, сочетающих наряду с улучшенными функциональными характеристиками высокую экологичность и возобновляемость, было создание так называемых «самовосстанавливающихся» функциональных материалов, экспериментальные образцы которых были созданы в течение последних 2-3 десятилетий сразу в нескольких экономически развитых странах. Полимерные материалы, восстанавливающие свою целостность после локального разрушения [16-19] (США, Нидерланды, Великобритания, ФРГ); покрытия, самозалечивающие поверхностные дефекты при легкой термообработке (США, ФРГ) [20]; антимикробные и антибактериальные материалы и покрытия, поддерживающие или даже усиливающие свою активность в средах с высоким микробиологическим загрязнением (Швеция, США) [21, 22].

В связи с вышеизложенным, целью данной работы являлось получение капсул субмикронного размера (150-400 нм), заполненные активным агентом, которые могут обеспечивать антифрикционную функциональность.

Экспериментальная часть

Материалы. Для приготовления эмульсии масло в воде в качестве стабилизирующих твердых частиц использовался водная суспензия гидрофильного неагрегированного аморфного диоксида кремния диаметром 30нм, рН 9,1 (LudoxAS-40, SigmaAldrich Co., 40% мас.), в качестве основы масляной фазы использовали 3-(Триметоксисили)пропил метакрилат (ТПМ, AlfaAesar, 97%). В качестве активного агента использовали гексадецилтриметоксисилан (ГДТМС, Fluka, 85%). Во всех экспериментах вода была очищена системой очистки Milli-Q. Удельное сопротивление воды 18 МΩсм при 25°С. Для полимеризации использовали инициатор персульфат калия K₂S₂O₈. Для промывки капсул использовали спирт этаноловый, SigmaAldrich Co., 99,8% чистоты.

Приготовление эмульсии. За основу методики получения капсул субмикронного размера использовалась работа С. Саканны и др. [15], в которой описываются стабильно заряженные дисперсии неорганических коллоидов, вызывающие спонтанное эмульгирование гидрофобных молекул (ТПМ), для стабилизации эмульсий масло в воде.

Для получения эмульсии частицы диоксида кремния (0,772 г) разбавляли в деионизированной воде и вводили в нее заранее подготовленную смесь ТПМ (1,57 г) и гексадецилтриметоксисилана (0,15 г), доводили объем воды до 40 мл. Оставляли спонтанно эмульгироваться при комнатной температуре на двое суток.

Процесс полимеризации проводили при температуре 80°C с использованием инициатора персульфата калия 0,4 мМ. При добавлении, хорошо перемешивали. Затем ставили на водяную баню. Медленно поднимали температуру эмульсии до 80°C. Держали эту температуру в течение 1 часа. Так же медленно охлаждали. Схема получения капсул ТПМ и ГДТМС показана на рисунке 2.

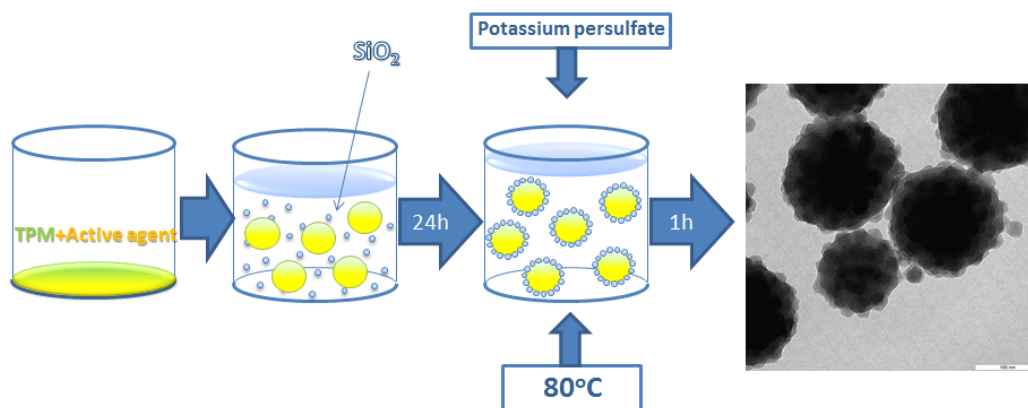


Рисунок 2 – схематическая иллюстрация получения капсул ТПМ и ГДТМС

Методы исследований. Для исследования размера и дзета-потенциала частиц наноэмульсий использовали метод лазерной корреляционной спектроскопии (ZetasizerNanoZSZEN3500, MalvernInstruments) при 25°C. При измерении размеров частиц инструмент выдает результат, усредняя 11 измерений отношения интенсивности от времени. Диаметры частиц и индекс полидисперсности были рассчитаны с учетом распределения размеров частиц. Все образцы отбирались сразу после остывания после полимеризации и были разбавлены водой до необходимой концентрации для измерения.

Морфология субмикрокапсул была изучена с использованием криосканирующей электронной микроскопии (крио-СЭМ, ControlLEO 1550), изучение структурно-морфологических свойств капсул проводили с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ, ZeissEM912 Omega) высокого разрешения. Образцы для ТЭМ и крио-СЭМ были подготовлены путем высушивания капель разбавленных эмульсий на специальных подложках. Для предотвращения заряжения поверхности во время процесса измерения, производили распыление слоя платины специальным оборудованием (GATANALto2500 Cryo), после чего образцы помещались в специальный отсек СЭМ.

Для изучения зависимости размеров полимеризованных частиц от количества циклов промывки, а также вещества, которым промывали капсулы, использовали центрифугу Sigma 3-30K, Sartorius. Скорость центрифугирования 2500 об./мин, по 15 мин каждый цикл. После каждого цикла промывки отбирали осадок и разбавляли в 16 раз большим количеством воды или этанола абсолютной чистоты.

Результаты и их обсуждения

Методом свободнорадикальной полимеризации в объеме эмульсии (рисунок 2), образованной спонтанным эмульгированием, успешно получены капсулы ТПМ с ГДТМС с массовой концентрацией диоксида кремния в воде 1,93%.

Авторы работы [1] установили, что массовое соотношение масляной фазы к диоксиду кремния, при котором получают стабильные монодисперсные эмульсии, должно быть не ниже 1,3. В данной работе массовое соотношение количества масла к диоксиду кремния рассчитывали по следующей формуле и равнялось:

$$\frac{m_{oil}}{m_{SiO_2}} = \frac{1,72}{0,772} = 2,23$$

Для приготовления эмульсии использовали 1,72 г масляной фазы, 9% которой был активный агент ГДТМС массой 0,15 г, 91% составлял ТПМ массой 1,57 г.

На рисунке 3 показаны фотографии капсул, содержащих смесь ТПМ и ГДТМС, сделанные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Видно, что частицы монодисперсны и распределены равномерно, со средним размером частиц 200 нм. По полученным рисункам можно определить четко выраженную структуру капсул. На рисунке 4 видно, что полученные частицы имеют сферическую форму, содержат внутри вещество (масляная фаза), плотно покрытое на поверхности частицами диоксида кремния.

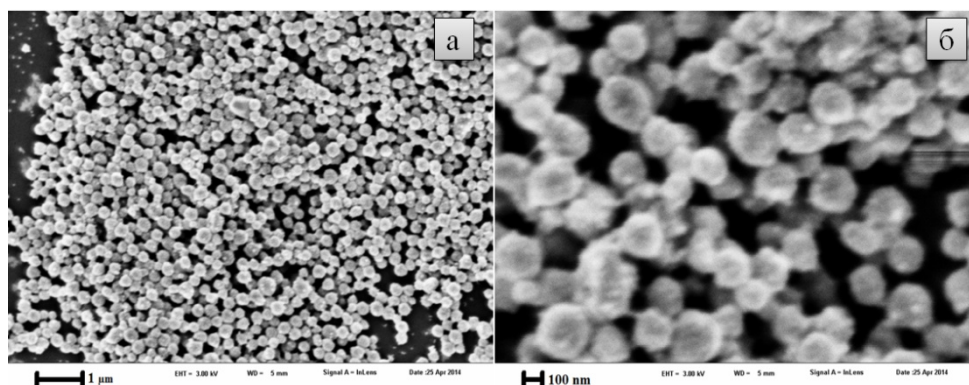


Рисунок 3 – Фотографии сканирующей электронной микроскопии, показывающие полимеризованные субмикрокапсулы ТПМ и ГДТМС, с адсорбированными наночастицами диоксида кремния (а) – масштаб 1 мкм, (б) – масштаб 100 нм

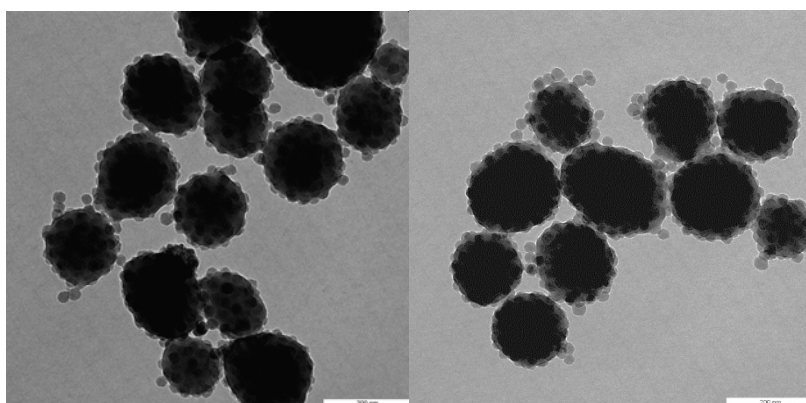


Рисунок 4 – Фотографии трансмиссионной электронной микроскопии, показывающие полимеризованные субмикрокапсулы ТПМ и ГДТМС, с адсорбированными наночастицами диоксида кремния, масштаб 200 нм

Результаты измерений размеров частиц эмульсии методом лазерной корреляционной спектроскопии после 48 часов спонтанного эмульгирования, а также частиц после полимеризации можно увидеть на рисунке 5.

По данным измерений, средний размер частиц увеличился почти в два раза, от 120 нм (дисперсность 0,086) до 200 нм в среднем, с дисперсностью 0,035. Эмульсии являются монодисперсными, зета-потенциал полученных капсул -60 мВ, что говорит о высокой стабильности их эмульсии.

На рисунке 6 показаны кривые, описывающие размеры капсул по интенсивности, не подвергавшихся промывке, промытых водой, а также этанолом. В случае промывки водой дисперсность частиц уменьшалась, качество капсул в целом улучшалось, а в случае промывки этанолом появились агрегаты, говорящие о нарушении структуры капсул, о чем свидетельствует второй пик на третьей кривой.

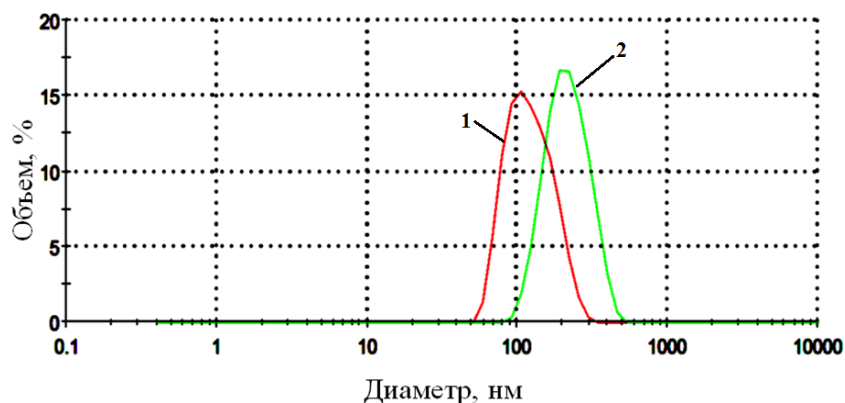


Рисунок 5 – Кривые распределения размеров капсул ТПИ и ГДТМС по объему раствора:
1 – эмульсия до полимеризации, 2 – после полимеризации

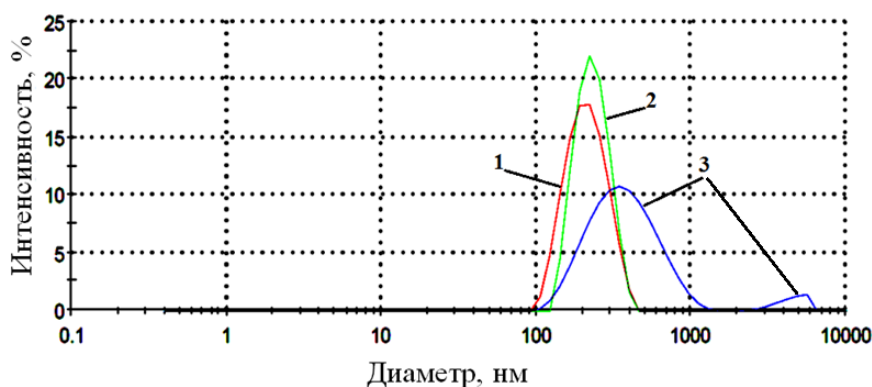


Рисунок 6 – Кривые распределения размеров капсул ТПИ и ГДТМС по объему раствора:
1 – после полимеризации, 2 – промытая водой, 3 – промытая этанолом

Исходя из результатов, описанных выше, для исследования влияния циклов промывки на размеры полимеризованных частиц, использовали ультрачистую воду. По данным, полученным методом лазерной корреляционной спектроскопии (рисунок 7), средний размер частиц увеличивался с каждым циклом промывки, что связано с вымыванием более мелких частиц из объема эмульсии.

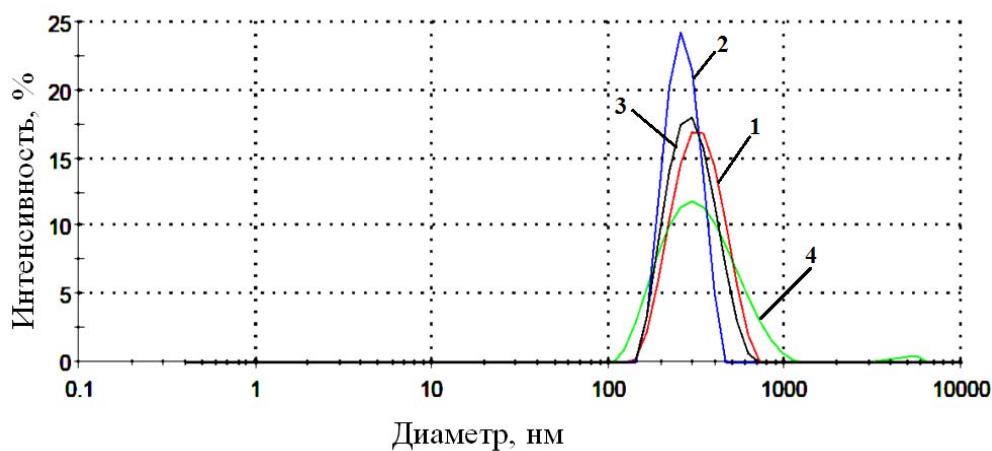


Рисунок 7 – распределение размеров частиц после промывки водой:
1 кривая – 1 цикл промывки (215,7 нм, полидисперсность 0,049), 2 – 2 цикла (251,5 нм, полидисперсность 0,083),
3 – 3 цикла (297,8 нм, полидисперсность 0,223), 4 – после 4 циклов промывки (393,2 нм, полидисперсность 0,326)

После пятого раза промывки водой средний размер частиц снова уменьшился и был равен 361,9 нм, с полидисперсностью 0,276. Возможно, это связано с вымыванием их из объема эмульсии. Отсюда можно сделать вывод, что оптимальным количеством циклом промывки капсул является четыре, при которой достигается наилучшее качество капсул.

Заключение. Таким образом, подобраны оптимальные условия процесса получения капсул, который состоит из двух стадий: спонтанного эмульгирования с наночастицами диоксида кремния и полимеризации в объеме эмульсии. В качестве масляной фазы был использован 3-(Триметокси-сили)пропил метакрилат, который использовался в качестве основы для антифрикционного активного агента.

Методом свободнорадикальной полимеризации в объеме эмульсии (рисунок 2), образованной спонтанным эмульгированием, успешно получены капсулы ТПМ с ГДТМС со средним размером частиц 200 нм и зета-потенциалом -60 мВ.

Изучено влияние процесса промывки на размеры капсул. Выявлено, что оптимальным веществом промывки эмульсии является вода, а количество промываний – четыре.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] S. Sacanna, W. K. Kegel, and A. P. Philipse, Spontaneous oil-in-water emulsification induced by charge-stabilized dispersions of various inorganic colloids, *Langmuir*, 2007, 23, 10486-10492 (in Eng.).
- [2] Ramsden W., Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions, *Proc. Royal Soc. London*, 1903, 72, 156-164 (in Eng.).
- [3] Pickering S.U., Emulsions, *J.Chem. Soc.*, 1907, 91, 2001-2021 (in Eng.).
- [4] R.Aveyard, B.P. Binks, J.H.Clint, Emulsions stabilized solely by solid colloidal nanoparticles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2003, 100-102, 503-546 (in Eng.).
- [5] B.P. Binks. Particles as surfactants – similarities and differences, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, 7, 21-41 (in Eng.)
- [6] B.P. Binks, T.S. Hozorov, *Colloidal particles at liquid interfaces*, Cambridge University Press., 2006, 503 (in Eng.)
- [7] Y.Shevalier, M.-A. Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects*, 2013, 439, 23-24 (in Eng.)
- [8] Lagaly G., Reese M., Abend S., Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants, *Appl. Clay Sci.*, 1999, 14, 83–103 (in Eng.)
- [9] Chen J., Vogel R., Werner S., Heinrich G. Clausse D. Dutschk V., Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions, *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, 238–245 (in Eng.)
- [10] A. Schrade, K.Landfester, U.Ziener., Pickering-type stabilized nanoparticles by heterophase polymerization, *Chem.Soc.Rev.*, 2013, 42, 6823-6839 (in Eng.)
- [11] E.Vignati, R.Piazza, T.P. Lockhart, Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion, *Langmuir*, 2003, 19, 6650-6656 (in Eng.).
- [12] Покидько Б.В., Ботин Д.А., Плетнев М.Ю., Эмульсии Пикеринга и их применение при получении полимерных наноструктурированных материалов, *Вестник МИТХТ. Изд.: Московская Государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова.*, Москва, 2003, 8, 1, 2003, 3–14 (in Rus.).
- [13] M.F. Haase, D.O. Grigoriev, H. Mohwald, and D.G. Shchukin, Development of nanoparticle stabilized polymer nanocontainers with high content of the encapsulated active agent and their application in water-borne anticorrosive coatings, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 2429-2435 (in Eng.).
- [14] Y. Zhao, J. Fickert, K. Landfester, D. Crespy, Encapsulation of Self-healing Agents in Polymer Nanocapsules, *Small*, 2012, 8, 2954-2958 (in Eng.).
- [15] R.Dubey, T.C.Shami, K.U.Bhasker Rao, Microencapsulation technology and applications, *Defence Science Journal*, 2009, 59, 1, 82-95 (in Eng.)
- [16] S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, et al., Autonomic healing of polymer composites, *Nature*, 2001, 409, 794–797 (in Eng.).
- [17] M.D. Hager, P. Greil, C. Leyens, van der Zwaag S, U.S. Schubert, Self-Healing Materials, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 5424-5430 (in Eng.).
- [18] Y. Zhao, J. Fickert, K. Landfester, D. Crespy., Encapsulation of Self-healing Agents in Polymer Nanocapsules, *Small*, 2012, 8, 2954-2958 (in Eng.).
- [19] H.R. Williams, R.S. Trask & I.P. Bond, *Smart Mat.Struc.*, 2007, 16(4) (in Eng.).
- [20] R. Reyer, M. Melchioris, T. Stingl, Bayer, Modern waterborne coatings: environment-friendly, efficiently and with high-performance. Sustainability from megatrend to business, *Advances in Coatings Technology Conference proceedings*, 2012, 9, 345-354 (in Eng.).
- [21] B. Dahlbäck, H. Blanck, M. Nyden, The challenge to find new sustainable antifouling approaches for shipping, *Coastal Marine Science*, 2010, 34(1), 212-215 (in Eng.).
- [22] E. Haslbeck, Microencapsulation of Biocides for Reduced Copper Long-life Antifouling Coatings, ESTCP Project WP-0306 Final Report, 2007 (in Eng.).

REFERENCES

- [1] S. Sacanna, W. K. Kegel, and A. P. Philipse, Spontaneous oil-in-water emulsification induced by charge-stabilized dispersions of various inorganic colloids, *Langmuir*, **2007**, 23, 10486-10492 (in Eng.).
- [2] Ramsden W., Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions, *Proc. Royal Soc. London*, **1903**, 72, 156-164 (in Eng.).
- [3] Pickering S.U., Emulsions, *J. Chem. Soc.*, **1907**, 91, 2001-2021 (in Eng.).
- [4] R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, Emulsions stabilized solely by solid colloidal nanoparticles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 100-102, 503-546 (in Eng.).
- [5] B.P. Binks. Particles as surfactants – similarities and differences, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 7, 21-41 (in Eng.).
- [6] B.P. Binks, T.S. Hozorov, Colloidal particles at liquid interfaces, *Cambridge University Press.*, **2006**, 503 (in Eng.)
- [7] Y. Shevalier, M.-A. Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects*, **2013**, 439, 23-24 (in Eng.)
- [8] Lagaly G., Reese M., Abend S., Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants, *Appl. Clay Sci.*, **1999**, 14, 83–103 (in Eng.)
- [9] Chen J., Vogel R., Werner S., Heinrich G. Clausse D. Dutschk V., Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions, *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2011**, 238–245 (in Eng.)
- [10] A. Schrade, K. Landfester, U. Ziener., Pickering-type stabilized nanoparticles by heterophase polymerization, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 6823-6839 (in Eng.)
- [11] E. Vignati, R. Piazza, T.P. Lockhart, Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion, *Langmuir*, **2003**, 19, 6650-6656 (in Eng.).
- [12] Pokidko B.V., Botin D.A., Pletnev M.U., Vestnik MITHT, Moscow, **2003**, 8, 1, 2003, 3–14 (in Rus.).
- [13] M.F. Haase, D.O. Grigoriev, H. Mohwald, and D.G. Shchukin, Development of nanoparticle stabilized polymer nanocontainers with high content of the encapsulated active agent and their application in water-borne anticorrosive coatings, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 2429-2435 (in Eng.).
- [14] Y. Zhao, J. Fickert, K. Landfester, D. Crespy, Encapsulation of Self-healing Agents in Polymer Nanocapsules, *Small*, **2012**, 8, 2954-2958 (in Eng.).
- [15] R. Dubey, T.C. Shami, K.U. Bhasker Rao, Microencapsulation technology and applications, *Defence Science Journal*, **2009**, 59, 1, 82-95 (in Eng.).
- [16] S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, et al., Autonomic healing of polymer composites, *Nature*, **2001**, 409, 794–797 (in Eng.).
- [17] M.D. Hager, P. Greil, C. Leyens, van der Zwaag S, U.S. Schubert, Self-Healing Materials, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 5424-5430 (in Eng.).
- [18] Y. Zhao, J. Fickert, K. Landfester, D. Crespy., Encapsulation of Self-healing Agents in Polymer Nanocapsules, *Small*, **2012**, 8, 2954-2958 (in Eng.).
- [19] H.R. Williams, R.S. Trask & I.P. Bond, *Smart Mat. Struct.*, **2007**, 16(4) (in Eng.).
- [20] R. Reyer, M. Melchioris, T. Stingl, Bayer, Modern waterborne coatings: environment-friendly, efficiently and with high-performance. Sustainability from megatrend to business, *Advances in Coatings Technology Conference proceedings*, **2012**, 9, 345-354 (in Eng.).
- [21] B. Dahlbäck, H. Blanck, M. Nyden, The challenge to find new sustainable antifouling approaches for shipping, *Coastal Marine Science*, **2010**, 34(1), 212-215 (in Eng.).
- [22] E. Haslbeck, Microencapsulation of Biocides for Reduced Copper Long-life Antifouling Coatings, *ESTCP Project WP-0306 Final Report*, **2007** (in Eng.).

**ҚҰРАМЫНДА АКТИВТІ ЗАТТАР БАР КОНТЕЙНЕРЛЕРДІ АЛУ ҮШІН
КЕНЕТТЕН ЭМУЛЬГИРЛЕНГЕН МАЙ/СУ ЭМУЛЬСИЯЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ**

**С. Б. Айдарова¹, А. Б. Тлеуова^{1,2}, А. А. Шарипова^{1,2},
Н. Е. Бектурганова¹, Д. О. Григорьев², Р. Миллер²**

¹ Қ. И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,
² Макс-Планк атындағы коллоидты және интерфазалық институты, Потсдам, Германия

Тірек сөздер: пикеринг эмульсиялар, наноэмульсиялар, микрокапсулдау, кенеттен эмульгирлеу, суб-микрокапсулалар, нанокапсулалар.

Аннотация. Құрамында активті заттар бар контейнерлерді алу үшін кенеттен эмульгирленген май/су Пикеринг эмульсиялар қолданылды. Еркін радикалды полимерлеу әдісін қолдану арқылы 3-(Триметоксисили) пропил метакрилат (ТПМ) пен гексадецилтриметоксисиланның (ГДТМС) капсулалары (150-400 нм) алынды. Олардың өлшемдері, зета-потенциалы, құрылыс-морфологиялық қасиеттері зерттелінді.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 52 – 56

**NEW NANOSIZED FERRO-CHROME-MANGANITES
LaMe^IFeCrMnO_{6,5} (Me^I – Li, Na, K) AND THEIR X-RAY STUDIES**

**B. K. Kasenov¹, Sh. B. Kasenova¹, Zh. I. Sagintaeva¹,
A. A. Seysenova¹, E. E. Kuanyshbekov²**

¹J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan,

² - E. A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: kasenov1946@mail.ru

Keywords: iron, chrome, manganite, synthesis, x-ray.

Abstract. Reacting the solid phase oxides La, Fe (III), Cr (III), Mn (III) and carbonates Li, Na, K range 800-1200 °C obtained new phases - Ferro-chromium manganites LaMe^IFeCrMnO_{6,5} (Me^I - Li, Na, K).

Reagents triturated thoroughly in an agate mortar and fired in a furnace «SNOL» at temperatures of 800-1200 °C for 20 hours. Low-temperature annealing conducted at 400 °C and for 20 hours.

Grinding them in a vibratory mill company «Retsch» (Germany) brand "MM301" received their nano-sized particles. Size of crushed particles was adjusted with an electron microscope JSPM-5400 Scanning Probe Microscope "JEOL". Mode feedback AC-AFM, the measurement mode "Topogrifiya" type cantilever NSC35 / AIBS, 7,5 nm company «Mikromasch» (Japan).

The method of X-ray revealed that they crystallize in the cubic system with the following lattice parameters: LaLiFeCrMnO_{6,5} – a=20,181±0,030 Å, Z=8, V^o=8219,17±0,09 Å³, V^o_{un.cell}=1027,40±0,01 Å³, ρ_{x-ray} =5,05 g/cm³; LaNaFeCrMnO_{6,5} – a=20,168±0,027 Å, Z=8, V^o=8203,30±0,08 Å³, V^o_{un.cell}=1025,41±0,01 Å³, ρ_{x-ray} =5,06 g/cm³; LaKFeCrMnO_{6,5} – a=20,273±0,027 Å, Z=8, V^o=8332,09±0,08 Å³, V^o_{un.cell}=1041,51±0,01 Å³, ρ_{x-ray} =5,03 g/cm³. Derivatograph system "Paulik-Paulik-Erdey" range 25-1000 °C conducted thermal analysis study of ferro-chrome-manganite.

УДК 546.654:31:72:76:711/.717+621.386.8

**НОВЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТЫ
LaMe^IFeCrMnO_{6,5} (Me^I – Li, Na, K)
И ИХ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

**Б. К. Касенов¹, Ш. Б. Касенова¹, Ж. И. Сагинтаева¹,
А. А. Сейсенова¹, Е. Е. Куанышбеков²**

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан,

²Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан

Ключевые слова: железо, хром, манганит, синтез, рентгенография.

Аннотация. Твердофазным взаимодействием оксидов La, Fe(III), Cr(III), Mn(III) и карбонатов Li, Na, K в интервале 800-1200 °C получены новые фазы – ферро-хромоманганиты LaMe^IFeCrMnO_{6,5} (Me^I – Li, Na, K).

Реагенты тщательно перетерли в агатовой ступке и отжигались в печи «SNOL» при температурах 800-1200 °C в течение 20 часов. Низкотемпературный отжиг проведен при 400 °C также в течение 20 часов.

Измельчением их на вибрационной мельнице компании «Retsch» (Германия) марки «MM301» получили их наноразмерные частицы. Размеры измельченных частиц устанавливали на электронном микроскопе JSPM-5400 Scanning Probe Microscope «JEOL». Режим обратной связи AC-AFM, режим измерения «Топография», тип кантелевера NSC35/AIBS, 7,5 nm фирмы «Mikromasch» (Япония).

Методом рентгенографии установлено, что все они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: LaLiFeCrMnO_{6,5} – a=20,181±0,030 Å, Z=8, V^o=8219,17±0,09 Å³,

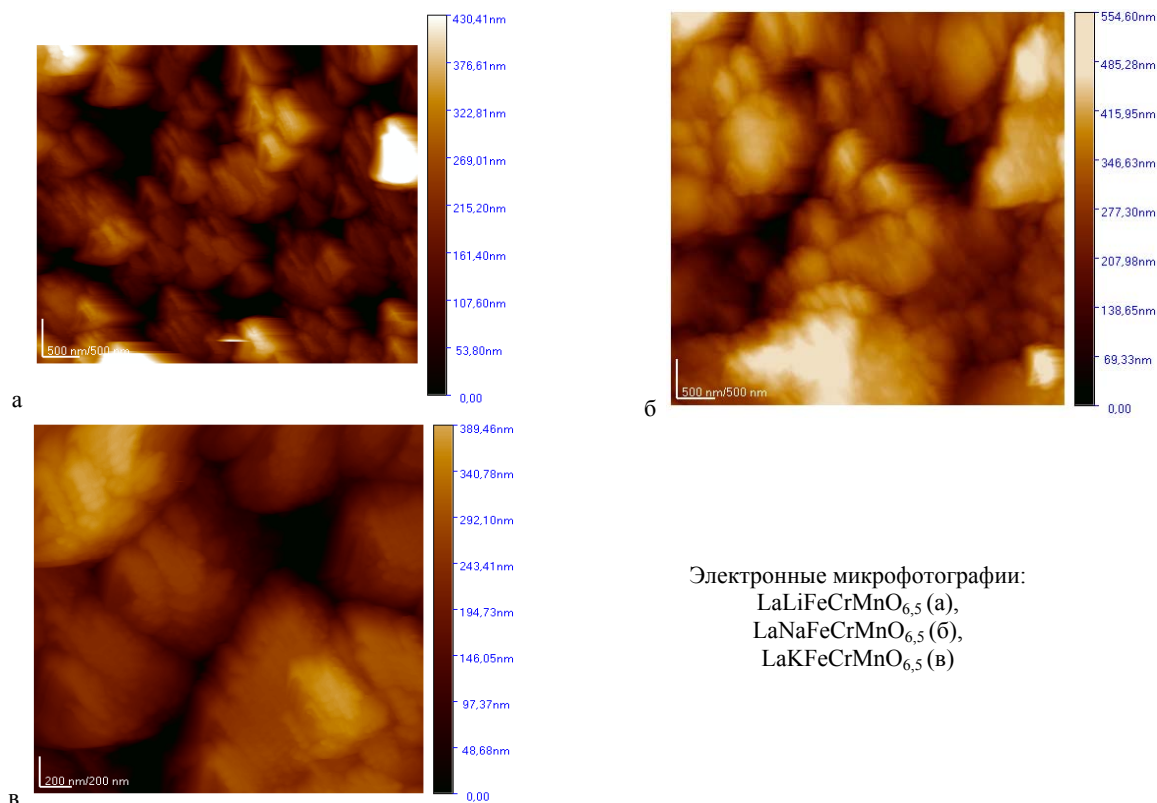
$V_{\text{эл.яч.}}^{\circ} = 1027,40 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рентг.}} = 5,05 \text{ г/см}^3$; $\text{LaNaFeCrMnO}_{6,5}$ – $a = 20,168 \pm 0,027 \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V^{\circ} = 8203,30 \pm 0,08 \text{ \AA}^3$,
 $V_{\text{эл.яч.}}^{\circ} = 1025,41 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рентг.}} = 5,06 \text{ г/см}^3$; $\text{LaKFeCrMnO}_{6,5}$ – $a = 20,273 \pm 0,027 \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V^{\circ} = 8332,09 \pm 0,08 \text{ \AA}^3$,
 $V_{\text{эл.яч.}}^{\circ} = 1041,51 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рентг.}} = 5,03 \text{ г/см}^3$. На дериватографе системы «Паулик-Паулик-Ердей» в интервале 25-1000 °С проведен термический анализ исследуемых ферро-хромо-манганитов.

В настоящее время сложные оксиды переходных $3d$ - и $4f$ -элементов со структурой перовскита или близкой к ней (манганиты, кобальтиты, хромиты, никелиты, никелаты и купраты РЗЭ) и их твердые растворы с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов нашли широкое применение в различных областях науки и техники, благодаря наличию широкого спектра интересных свойств, как большая величина электропроводности в значительном диапазоне температур, электронный характер проводимости (полупроводниковый n - или p - типа или металлический), магнитные, сверхпроводящие и др. Следует отметить, что в 1993-94 г.г. именно у манганитов типа $\text{La}(\text{Ca}, \text{Ba})\text{MnO}_3$ со структурой перовскита обнаружен эффект гигантского магнитного сопротивления [1-9].

Определенный теоретический и практический интерес представляет синтез комбинированных ферро-хромо-манганитов редкоземельных и щелочных металлов, особенно их наночастиц.

Ферро-хромо-манганиты указанного состава получены методом керамической технологии. Исходными реагентами для синтеза служили оксиды лантана (III) квалификации «ос.ч.», железа (III), хрома (III), марганца (III) и карбонаты лития, натрия и калия марки «ч.д.а.». Предварительно обезвоженные при 400 °С стехиометрические количества исходных веществ тщательно перемешивались, перетирались в агатовой ступке. Затем они в алундовых тиглях в печи «SNOL» отжигались сначала при 800 °С, затем при 1200 °С смеси охлаждались, перемешивались и тщательно перетирались. Низкотемпературный отжиг составов проводили при температуре 400 °С также в течение 20 часов.

Наноразмерные частицы ферро-хромо-манганитов получали путем измельчения их на вибрационной мельнице MM301 (Retsch, Германия) аналогично [10-19]. Размеры наночастиц определены на электронном микроскопе JSPM-5400 Scanning Probe Microscope «Jeol». На рисунке приведены электронные микрофотографии наночастиц исследуемых ферро-хромо-манганитов. Как видно из данных рисунка размеры наночастиц (нанокластеров) находятся в пределах 30-60 нм.



Рентгенографическое исследование наноразмерных частиц соединений проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 (CuK α – излучение, Ni – фильтр, U=30кВ, J=10мА, скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000 имп/с, $\tau=5$ с, $2\theta=10-90^\circ$). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100 балльной шкале. Индексирование рентгенограм полученных соединений проводили аналитическим методом [20].

Удовлетворительное согласие опытных и вычисленных значений $10^4/d^2$ указывает на корректность результатов индексирования рентгенограмм исследуемых соединений (таблица).

Индексирование рентгенограмм наноразмерных частиц
LaLiFeCrMnO_{6,5}(I), LaNaFeCrMnO_{6,5}(II), LaKFeCrMnO_{6,5}(III)

J/J_0	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
I			
17	663,6	333	663,6
100	1323	721	1327
16	1557	800	1573
17	1986	900	1991
6	2263	10.2.2	2654
7	3314	10.5.3	3293
7	3825	975	3810
31	3970	990	3982
7	7504	15.6.2	4522
12	5313	10.10.4	5309
10	6642	13.10.1	6636
II			
17	663,6	333	664
100	1322	721	1327
14	1533	732	1524
18	1988	900	1991
6	2231	931	2237
33	2652	10.2.2	2654
9	3314	10.5.3	3294
6	3778	12.3.1	3785
30	3966	10.6.5	3957
8	4462	10.9.1	4473
11	5320	10.10.4	5309
9	6631	13.10.1	6636
III			
17	657,5	333	658
9	1113	631	1120
100	1313	721	1315
19	1972	900	1972
7	2229	931	2216
31	2576	943	2581
9	3292	10.6.0	3312
6	3778	11.5.3	3775
30	3951	9.9.0	3945
7	4462	12.6.2	4481
9	5266	10.10.4	5260
9	6557	13.10.0	6551

На основании индирования рентгенограмм установлено, что все исследуемые соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решеток: $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,181\pm 0,030$ Å, $Z=8$, $V^0=8219,17\pm 0,09$ Å³, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1027,40\pm 0,01$ Å³, $\rho_{\text{рент.}}=5,05$ г/см³; $\text{LaNaFeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,168\pm 0,027$ Å, $Z=8$, $V^0=8203,30\pm 0,08$ Å³, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1025,41\pm 0,01$ Å³, $\rho_{\text{рент.}}=5,06$ г/см³; $\text{LaKFeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,273\pm 0,027$ Å, $Z=8$, $V^0=8332,09\pm 0,08$ Å³, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1041,51\pm 0,01$ Å³, $\rho_{\text{рент.}}=5,03$ г/см³.

На дериватографе системы «Паулик-Паулик-Ердей» в интервале 25-1000 °С проведен термический анализ исследуемых соединений. Условия съемки: навеска соли 1500 мг, $C=10^\circ/\text{мин}$, $v=2$ мм/мин. На кривой ДТА при указанном ΔT не наблюдаются заметные эффекты превращения и кривые термогравиметрии указывают на отсутствие убыли веса.

Резюмируя вышеизложенное, можно констатировать, что впервые получены наноразмерные ферро-хромо-манганиты состава $\text{LaMe}^I\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (Me^I – Li, Na, K), определены типы их сингонии, параметры решеток и в интервале 25-1000 °С проведен их дериватографический анализ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал РХО им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
- [2] Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.М., Майзель О.Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. – Екатеринбург: УРО РАН, 2000. – 398 с.
- [3] Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
- [4] Гильдерман В.К., Земцова В.И., Пальгубев С.Ф. Электропроводность и термо – э.д.с. ортохромитов редкоземельных элементов подгруппы церия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23, № 6. – С.1001-1004.
- [5] Супоницкий Ю.Л. Термическая химия оксосоединений РЗЭ и элементов VI-группы: автореферат дисс. докт. хим. наук. – Москва, 2001. – 40 с.
- [6] Макшина Е.В., Боровских Л.В., Кустов А.Л. и др. Кобальтиты лантана-стронция с перовскитной и слоистой структурной как катализаторы окисления метанола // Журнал физ. химии. – 2005. – Т. 70, № 1. – С. 253-257.
- [7] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 317 с.
- [8] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Сагинтаева Ж.И., Абильдаева А.Ж., Едильбаева С.Т., Сергазина С.М., Толоконников Е.Г., Жумадилов Е.К. Рентгенография, термодинамика и электрофизика двойных ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 112 с.
- [9] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Ермагамбет Б.Т., Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «TENGRI Ltd», 2013. – 172 с.
- [10] Касенов Б.К., Сергазина С.М., Касенова Ш.Б. и др. Синтез и рентгенографическое исследование ферритов $\text{ErM}^I\text{Fe}_2\text{O}_5$ (M^I – Li, Na, K, Cs) // Журнал неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 10. – С.1702-1705.
- [11] Инновационный патент. № 28710 от 19.06.2014г. Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. «Способ получения наноразмерных частиц двойных хромитов редкоземельных и щелочноземельных металлов».
- [12] Инновационный патент. № 29247 от 20.11.2014г. Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Толымбеков М.Ж., Ермагамбет Б.Т. и др. «Способ получения наноструктурированных частиц манганито-ферритов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов с общими формулами $\text{LnM}^I\text{MnFeO}_5$ и $\text{LnM}^I\text{MnFeO}_{5,5}$ где Ln – редкоземельный, M(I) – щелочной, M(II) – щелочноземельный металл».
- [13] Заключение о выдаче Инновационного патента (№ заявки 2013/1355.1 от 04.05.2014г.). «Способ получения наноразмерных частиц купрато-манганитов щелочноземельных редкоземельных металлов состава $\text{LnM}^I\text{CuMnO}_6$ (Ln – La, Nd; M^I – Mg, Ca, Sr, Ba)» (Б.К. Касенов, Н.С. Бектурганов, М.Ж. Толымбеков и др.).
- [14] Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С. и др. Синтез и рентгенографическое исследование новых наноструктурированных манганито-ферритов $\text{NdM}^I\text{MnFeO}_6$ (M^I – Mg, Ca, Sr, Ba) // Журнал неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 646.
- [15] Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Абильдаева А.Ж. Рентгенографическое исследование наноструктурированных частиц манганито-ферритов $\text{NdM}^I\text{MnFeO}_5$ (M^I – Li, Na, K) // Журнал неорган. химии. РАН. – 2013. – Т. 58, № 8. – С. 1095-1098.
- [16] Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е., Ермагамбет Б.Т., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И. Синтез и рентгенографическое исследование наноструктурированных частиц купрато-манганитов $\text{LaM}_2^I\text{CuMnO}_6$ (M^I – Mg, Ca, Sr, Ba) // Журнал неорган. химии. РАН. – 2014. – Т. 59, № 9. – С. 1243-1247.
- [17] Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Бектурганова А.Ж., Доспаев М.М. Синтез и рентгенографическое исследование наноструктурированных частиц двойных хромитов $\text{YbMe}^I\text{Cr}_2\text{O}_{5,5}$ (M^I – Mg, Ca, Sr, Ba) // Журнал «Энциклопедия инженера-химика», Москва. – 2014. – № 5. – С.11-14.
- [18] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Абильдаева А.Ж. Синтез и рентгенографическое исследование манганито-ферритов $\text{La}^I\text{MnFeO}_6$ (M^I – Mg, Ca, Sr, Ba) // Журнал неорган. химии. РАН. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 531-533.

- [19] Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И., Исабаева М.А., Давренбеков С.Ж., Касенова Ш.Б., Абилдаева А.Ж. Рентгенографические характеристики новых хромито-манганитов $\text{LaMe}_3^{\text{I}}\text{CrMnO}_6$ и $\text{LaMe}_3^{\text{II}}\text{CrMnO}_{7,5}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li, Na}$; $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca}$) // Журнал неорганической химии. РАН. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 243-245.
- [20] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232 с.

REFERENCES

- [1] Tret'jakov Iu.D., Bryliov O.A. *Zhurnal RHO im. D.I. Mendeleeva*, **2000**, 45, 4, 10-16 (In Russ.).
- [2] Balakirev V.F., Barhatov V.P., Golikov Yu. M., Meisel O.G. Manganites: equilibrium and unstable states. *Yekaterinburg: UB RAS*, **2000**, 398p. (In Russ.).
- [3] Portnoj K.I., Timofeeva N.I. Oxygen compounds of rare earth elements. *M.: Metallurgy*, **1986**, 480p. (In Russ.).
- [4] Gil'derman V.K., Zemcova V.I., Pal'guyev S.F. *Izv. AN SSSR. Neorgan. Materialy*, **1987**, 23, 6, 1001-1004 (In Russ.).
- [5] Suponickij Ju.L. Thermal chemistry oxo compounds and rare earth elements VI-groups: abstract diss. Doctor. chemical. Sciences. *Moskva*, **2001**, 40p. (In Russ.).
- [6] Makshina E.V., Borovskih L.V., Kustov A.L. i dr. Cobaltites lanthanum-strontium and layered perovskite structure as catalysts for the oxidation of methanol. *Zhurnal fiz.himii*, **2005**, 70, 1, 253-257 (In Russ.).
- [7] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T. i dr. Double and triple manganites alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 317p. (in Russ.).
- [8] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Radiography, thermodynamics and electrophysics double iron alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 112 (In Russ.).
- [9] Kassenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Double and triple chromite alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «TENGRİ Ltd»*, **2013**, 172 (In Russ.).
- [10] Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S. i dr. *Zhurnal neorgan. himii*. **2013**, 58, 5, 646 (In Russ.).
- [11] Innovacionnyj patent. № 28710 ot **19.06.2014g.** Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I. i dr. (In Russ.).
- [12] Innovacionnyj patent. № 29247 ot **20.11.2014g.** Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Tolymbekov M.Zh., Ermagambet B.T. i dr. (In Russ.).
- [13] Zakljuchenie o vydache Innovacionnogo patenta (№ zajavki 2013/1355.1 ot **04.05.2014g.**) (In Russ.).
- [14] Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S. i dr. *Zhurnal neorgan. Himii*, **2013**, 58, 5, 646 (In Russ.).
- [15] Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Kasenova Sh.B., Davrenbekov S.Zh., Abil'daeva A.Zh. *Zhurnal neorgan. himii. RAN*, **2013**, 58, 8, 1095-1098 (In Russ.).
- [16] Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E., Ermagambet B.T., Sejsenova A.A., Smagulova D.I. *Zhurnal neorgan. himii. RAN*, **2014**, 59, 9, 1243-1247 (In Russ.).
- [17] Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Kuanyshbekov E.E., Sejsenova A.A., Bekturganova A.Zh., Dospaev M.M. *Zhurnal «Jenciklopedija inzhenera-himika»*, *Moskva*, **2014**, 5, 11-14 (In Russ.).
- [18] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Abil'daeva A.Zh. *Zhurnal neorgan. himii. RAN*, **2014**, 59, 4, 531-533 (In Russ.).
- [19] Kasenov B.K., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Isabaeva M.A., Davrenbekov S.Zh., Kasenova Sh.B., Abil'daeva A.Zh. *Zhurnal neorganicheskoy himii. RAN*, **2013**, 58, 2, 243-245 (In Russ.).
- [20] Kovba L.M., Trunov V.K. X-ray analysis. *M.: Izd-vo MGU*, **1969**, 232p (In Russ.).

$\text{LaMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$) ЖАҢА НАНОӨЛШЕМДІ ФЕРРО-ХРОМ-МАНГАНИТТЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ

Б. Қ. Қасенов¹, Ш. Б. Қасенова¹, Ж. И. Сағынтаева¹, А. А. Сейсенова¹, Е. Е. Қуанышбеков²

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан,

²Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан

Тірек сөздер: темір, хром, манганит, синтез, рентгенография.

Аннотация. La, Fe(III), Cr(III), Mn(III) тотықтары мен Li, Na, K карбонаттарын 800-1200°C аралықта қаттыфазалы әрекеттесуімен жаңа фазалар - $\text{LaMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$) ферро-хром-манганиттері алынды.

Реагенттер ағат келіде мұқият араластырылып, «SNOL» пешінде 800-1200 °C аралықта 20 сағат бойы қыздырылды. Төмен температуралық қыздыру 20 сағат 400 °C-та жүрді. «ММ301» маркалы «Retsch» (Германия) компаниясының вибрациялық диірменінде үгіту арқылы олардың наноөлшемдері алынды.

Үгітілген бөлшектер өлшемдері «Mikromasch» (Япония) фирмасының JSPM-5400 Scanning Probe Microscope “JEOL” электрондық микроскопында зерттелді. Кері байланыс режимі AC-AFM, өлшеу режимі «Топография», кантелевер типі NSC35/AIBS, 7,5 nm.

Рентгенографиялық әдіспен олардың кубтық сингонияда кристалданатыны анықталып, келесідей топ көрсеткіштері алынды: $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} - a=20,181\pm 0,030 \text{ \AA}$, $Z=8$, $V^0=8219,17\pm 0,09 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.ұя.}}=1027,40\pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,05 \text{ г/см}^3$; $\text{LaNaFeCrMnO}_{6,5} - a=20,168\pm 0,027 \text{ \AA}$, $Z=8$, $V^0=8203,30\pm 0,08 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.ұя.}}=1025,41\pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,06 \text{ г/см}^3$; $\text{LaKFeCrMnO}_{6,5} - a=20,273\pm 0,027 \text{ \AA}$, $Z=8$, $V^0=8332,09\pm 0,08 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.ұя.}}=1041,51\pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,03 \text{ г/см}^3$.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 57 – 62

NEW NANOSIZED FERRO-CHROME-MANGANITES NdMe^IFeCrMnO_{6,5} (Me^I – Li, Na, K) AND THEIR X-RAY STUDIES

B. K. Kasenov¹, Sh. B. Kasenova¹, Zh. I. Sagintaeva¹,
A. A. Seysenova¹, E. E. Kuanyshebekov²

¹J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan,

²E. A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.

E-mail: kasenov1946@mail.ru

Keywords: iron, chrome, manganite, synthesis, x-ray.

Abstract. Technology using ceramic oxides of Nd, Fe (III), Cr (III), Mn (III) carbonates and Li, Na, K in the range of 800-1200 ° C to synthesize new phases - Ferro-chromium manganites NdMe^IFeCrMnO_{6,5} (Me^I - Li, Na, K).

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

Nanoscale particles are synthesized NdMe^IFeCrMnO_{6,5} (Me^I - Li, Na, K) obtained by grinding them on a vibratory mill company «Retsch» (Germany) brand "MM301".

Size of crushed particles was adjusted with an electron microscope JSPM-5400 Scanning Probe Microscope "JEOL". Mode feedback AC-AFM, the measurement mode "Topogrfiya" type cantilever NSC35 / AIBS, 7,5 nm company «Mikromasch» (Japan).

The method of X-ray revealed that they crystallize in the cubic system with the following lattice parameters: NdLiFeCrMnO_{6,5} – a=20,154±0,020 Å, Z=8, V^o=8186,23±0,06 Å³, V^o_{un.cell.}=1023,28±0,01 Å³, ρ_{x-ray.}=5,11, ρ_{picn.}=5,14±0,03 g/cm³; NdNaFeCrMnO_{6,5} – a=20,066±0,024 Å, Z=8, V^o=8079,46±0,07 Å³, V^o_{un.cell.}=1009,93±0,02 Å³, ρ_{x-ray.}=5,11; ρ_{picn.}=5,13±0,01 g/cm³; NdKFeCrMnO_{6,5} – a=20,233±0,069Å, V^o=8282±0,21Å³, Z=8, V^o_{un.cell.}=1035,36±0,03Å³, ρ_{x-ray.}=5,08; ρ_{picn.}=5,09±0,02 g/cm³.

A IR spectroscopic study of ferro-chrome-manganite.

УДК 546.654:31:72:76:711/.717+621.386.8

НОВЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТЫ NdMe^IFeCrMnO_{6,5} (Me^I – Li, Na, K) И ИХ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Б. К. Касенов¹, Ш. Б. Касенова¹, Ж. И. Сагинтаева¹,
А. А. Сейсенова¹, Е. Е. Куанышбеков²

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан,

²Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Казахстан

Ключевые слова: железо, хром, манганит, синтез, рентгенография.

Аннотация. Методом керамической технологии из оксидов Nd, Fe(III), Cr(III), Mn(III) и карбонатов Li, Na, K в интервале 800-1200 °С синтезированы новые фазы – ферро-хромо-манганиты NdMe^IFeCrMnO_{6,5} (Me^I – Li, Na, K).

Отжиг проводили в печи «SNOL» при температурах 800-1200 °С в течение 20 часов с промежуточными перетираниями в агатовой ступке. Низкотемпературный отжиг проведен при 400 °С также в течение 20 часов.

Наноразмерные частицы синтезированных $\text{NdMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$) получены измельчением их на вибрационной мельнице компании «Retsch» (Германия) марки «ММ301». Размеры измельченных частиц устанавливали на электронном микроскопе JSPM-5400 Scanning Probe Microscope “JEOL”. Режим обратной связи AC-AFM, режим измерения «Топография», тип кантелевера NSC35/AIBS, 7,5 nm фирмы «Mikromasch» (Япония).

Методом рентгенофазового анализа установлено, что все они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{NdLiFeCrMnO}_{6,5} - a=20,154\pm 0,020 \text{ \AA}$, $Z=8$, $V^{\circ}=8186,23\pm 0,06 \text{ \AA}^3$, $V^{\circ}_{\text{эл.яч.}}=1023,28\pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,11$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,14\pm 0,03 \text{ г/см}^3$; $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5} - a=20,066\pm 0,024 \text{ \AA}$, $Z=8$, $V^{\circ}=8079,46\pm 0,07 \text{ \AA}^3$, $V^{\circ}_{\text{эл.яч.}}=1009,93\pm 0,02 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,11$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,13\pm 0,01 \text{ г/см}^3$; $\text{NdKFeCrMnO}_{6,5} - a=20,233\pm 0,069 \text{ \AA}$, $V^{\circ}=8282\pm 0,21 \text{ \AA}^3$, $Z=8$, $V^{\circ}_{\text{эл.яч.}}=1035,36\pm 0,03 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,08 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}}=5,09\pm 0,02 \text{ г/см}^3$.

Проведено ИК-спектроскопическое исследование ферро-хромо-манганитов.

Применением ферритов решаются многие проблемы вычислительной и сверхвысокочастотной техники, электронного приборостроения, техники связи и др. [1, 2].

Сложные оксидные соединения на основе хрома (III) характеризуются наибольшей устойчивостью, так как для него характерно большое число кинетически устойчивых комплексов [3, 4].

Интерес к манганитам во многом обусловлен с их огромным магнитным сопротивлением. Магнитные характеристики нанотрубок манганита, по оценкам их создателей, в целом соответствуют характеристикам массивного образца (магниторезистивные свойства в них проявляются при температурах ниже 200 K), а необычная геометрия открывает новые возможности [5].

До настоящего времени исследовались в основном, как отдельные ферриты, хромиты и манганиты, так и смешанные феррито-манганиты и хромито-манганиты редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов [6-8].

Определенный теоретический и практический интерес представляет синтез комбинированных ферро-хромо-манганитов редкоземельных и щелочных металлов, особенно их наночастиц.

Повышенный интерес исследователей к нанообъектам вызван обнаружением у них необычайных физических и химических свойств [9].

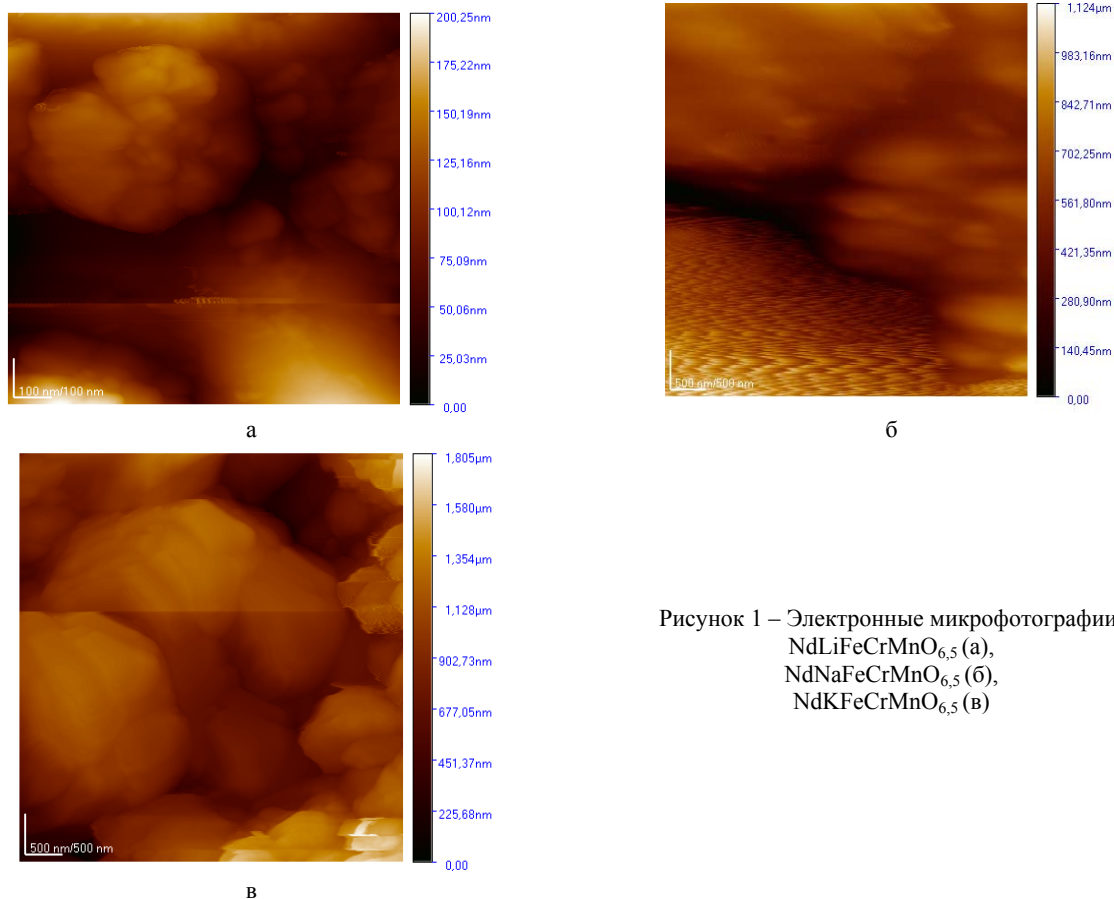


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии:
 $\text{NdLiFeCrMnO}_{6,5}$ (а),
 $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$ (б),
 $\text{NdKFeCrMnO}_{6,5}$ (в)

В связи с вышеизложенными целью данной работы является синтез и рентгенографическое исследование новых фаз – ферро-хромо-манганитов $\text{NdMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$).

Твердофазный синтез соединений проведен методом керамической технологии из оксидов неодима (III) квалификации «ос.ч.», железа (III), хрома (III), марганца (III) и карбонатов лития, натрия и калия марки «ч.д.а.». Предварительно обезвоженные при 400 °С стехиометрические количества исходных веществ тщательно перемешивались, перетирались в агатовой ступке. Затем они в алундовых тиглях в печи «SNOL» отжигались сначала при 800 °С, затем при 1200 °С в течение 20 часов, далее смеси охлаждались, перемешивались и тщательно перетирались. Низкотемпературный отжиг составов проводили при температуре 400 °С также в течение 20 часов.

Наноразмерные частицы ферро-хромо-манганитов получали путем измельчения их на вибрационной мельнице MM301 (Retsch, Германия) аналогично [10-19]. Размеры наночастиц определены на электронном микроскопе JSPM-5400 Scanning Probe Microscope «Jeol». На рисунке 1 приведены электронные микрофотографии наночастиц исследуемых ферро-хромо-манганитов. Как видно из данных рисунка 1 размеры наночастиц (нанокластеров) находятся в пределах 30-100 нм.

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

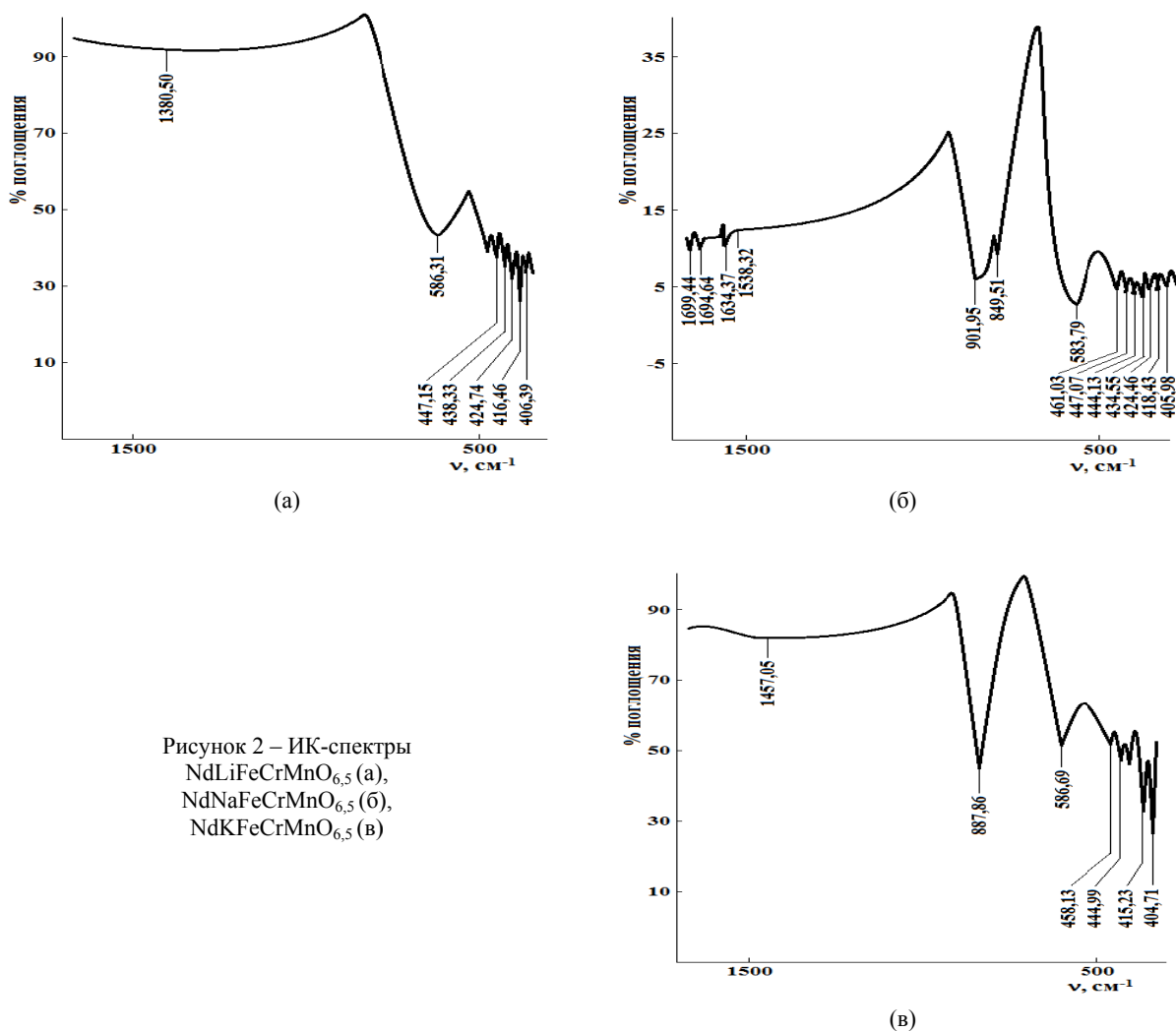


Рисунок 2 – ИК-спектры
 $\text{NdLiFeCrMnO}_{6,5}$ (а),
 $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$ (б),
 $\text{NdKFeCrMnO}_{6,5}$ (в)

Пикнометрические плотности определяли согласно [21]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол.

На основании результатов индицирования установлено, что синтезированные ферро-хромоманганиты кристаллизуются в кубической сингонии, в пространственной группе $Pm\bar{3}m$ в структуре искаженного перовскита: $NdLiFeCrMnO_{6,5}$ – $a=20,154\pm 0,03\text{Å}$, $V^0=8186\pm 0,06\text{Å}^3$, $Z=8$, $V^0_{\text{э.л.ч.}}=1023,28\pm 0,01\text{Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,11$; $\rho_{\text{пикн.}}=5,14\pm 0,03\text{ г/см}^3$; $NdNaFeCrMnO_{6,5}$ – $a=20,066\pm 0,024\text{Å}$, $V^0=8079\pm 0,07\text{Å}^3$, $Z=8$, $V^0_{\text{э.л.ч.}}=1009,93\pm 0,02\text{Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,11$; $\rho_{\text{пикн.}}=5,13\pm 0,01\text{ г/см}^3$; $NdKFeCrMnO_{6,5}$ – $a=20,233\pm 0,069\text{Å}$, $V^0=8282\pm 0,21\text{Å}^3$, $Z=8$, $V^0_{\text{э.л.ч.}}=1035,36\pm 0,03\text{Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,08\text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}}=5,09\pm 0,02\text{ г/см}^3$.

ИК-спектроскопическое исследование соединений проводили на спектрофотометре AVATAR-360. На рисунке 2 представлены ИК-спектры исследуемых соединений. При расшифровке спектров руководствовались монографией [22].

$NdLiFeCrMnO_{6,5}$. Полосы поглощения при 406,39; 416,46; 424,74; 438,33 и 447,15 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям $\delta(\text{Nd-O})$, $\delta(\text{Li-O})$, $\delta(\text{Fe-O})$, $\delta(\text{Cr-O})$, $\delta(\text{Mn-O})$; 586,31 см^{-1} – к колебанию $\nu_i(\text{MnO}_6)$, 1380,50 см^{-1} – к изменениям симметрии групп FeO_3 , CrO_3 и MnO_3 .

$NdNaFeCrMnO_{6,5}$. Полосы поглощения при 405,98; 418,43; 424,46; 434,55; 444,13; 447,07 и 461,03 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям $\delta(\text{Nd-O})$, $\delta(\text{Na-O})$, $\delta(\text{Fe-O})$, $\delta(\text{Cr-O})$, $\delta(\text{Mn-O})$; 583,79 – к колебанию $\nu_i(\text{MnO}_6)$, 849,51 и 901,95 см^{-1} – к гармоническим частотам групп $W_e(\text{Mn-O})$ и $W_e(\text{Cr-O})$, 1538,32; 1634,37 и 1694,64 – к изменениям симметрии групп MnO_3 , CrO_3 и FeO_3 .

$NdKFeCrMnO_{6,5}$. Полосы поглощения при 404,71; 415,23; 444,99; 458,13 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям $\delta(\text{Nd-O})$, $\delta(\text{K-O})$, $\delta(\text{Fe-O})$, $\delta(\text{Cr-O})$, $\delta(\text{Mn-O})$; 586,69 см^{-1} – к колебанию $\nu_i(\text{MnO}_6)$, 887,86 см^{-1} – к гармоническим частотам групп $W_e(\text{Mn-O})$, $W_e(\text{Cr-O})$ и $W_e(\text{Fe-O})$, 1457,05 см^{-1} – к изменениям симметрии групп FeO_3 и MnO_3 .

Таким образом, впервые получены наноразмерные ферро-хромоманганиты состава $NdMe^I\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (Me^I – Li, Na, K), определены типы их сингонии, параметры решеток и проведено ИК-спектроскопическое исследование.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Летюк Л.М., Журавлёв Г.И. Химия и технология ферритов. – Л., 1983. – 256 с.
- [2] Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. – 473 с.
- [3] Гильдерман В.К., Земцова В.И., Пальгубев С.Ф. Электропроводность и термо – э.д.с. ортохромитов редкоземельных элементов подгруппы церия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23, № 6. – С.1001-1004.
- [4] Супоницкий Ю.Л. Термическая химия оксосоединений РЗЭ и элементов VI-группы: автореферат дисс. докт. хим. наук. – Москва, 2001. – 40 с.
- [5] http://perst.isssp.kiae.ru/inform/perst/4_23/index.htm
- [6] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 317 с.
- [7] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Сагинтаева Ж.И., Абильдаева А.Ж., Едильбаева С.Т., Сергазина С.М., Толоконников Е.Г., Жумадилов Е.К. Рентгенография, термодинамика и электрофизика двойных ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 112 с.
- [8] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Ермагамбет Б.Т., Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «TENGRILtd», 2013. – 172 с.
- [9] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
- [10] Касенов Б.К., Сергазина С.М., Касенова Ш.Б. и др. Синтез и рентгенографическое исследование ферритов $\text{ErM}^I\text{Fe}_2\text{O}_5$ (M^I – Li, Na, K, Cs) // Журнал неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 10. – С.1702-1705.
- [11] Инновационный патент. № 28710 от 19.06.2014г. Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. «Способ получения наноразмерных частиц двойных хромитов редкоземельных и щелочноземельных металлов».
- [12] Инновационный патент. № 29247 от 20.11.2014г. Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Толымбеков М.Ж., Ермагамбет Б.Т. и др. «Способ получения наноструктурированных частиц манганито-ферритов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов с общими формулами $\text{LnM}^I\text{MnFeO}_5$ и $\text{LnM}^{II}\text{MnFeO}_{5,5}$, где Ln – редкоземельный, M(I) – щелочной, M(II) – щелочноземельный металл».
- [13] Заключение о выдаче Инновационного патента (№ заявки 2013/1355.1 от 04.05.2014г.). «Способ получения наноразмерных частиц купрато-манганитов щелочноземельных редкоземельных металлов состава $\text{LnM}^{II}_2\text{CuMnO}_6$ (Ln – La, Nd; M^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)» (Б.К. Касенов, Н.С. Бектурганов, М.Ж. Толымбеков и др.).

- [14] Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С. и др. Синтез и рентгенографическое исследование новых наноструктурированных манганито-ферритов $\text{NdM}^{\text{II}}_{1.5}\text{MnFeO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 646.
- [15] Касенов Б.К., Сагнтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Абилядаева А.Ж. Рентгенографическое исследование наноструктурированных частиц манганито-ферритов $\text{NdM}^{\text{II}}\text{MnFeO}_5$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Li, Na, K}$) // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 8. – С. 1095-1098.
- [16] Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагнтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е., Ермагамбет Б.Т., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И. Синтез и рентгенографическое исследование наноструктурированных частиц купрато-манганитов $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CuMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 9. – С. 1243-1247.
- [17] Касенов Б.К., Сагнтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Бектурганова А.Ж., Доспаев М.М. Синтез и рентгенографическое исследование наноструктурированных частиц двойных хромитов $\text{YbMe}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) // Журнал «Энциклопедия инженера-химика», Москва. – 2014. – № 5. – С.11-14.
- [18] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагнтаева Ж.И., Абилядаева А.Ж. Синтез и рентгенографическое исследование манганито-ферритов $\text{La}^{\text{II}}_{1.5}\text{MnFeO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 531-533.
- [19] Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Сагнтаева Ж.И., Исабаева М.А., Давренбеков С.Ж., Касенова Ш.Б., Абилядаева А.Ж. Рентгенографические характеристики новых хромито-манганитов $\text{LaMe}_3^{\text{I}}\text{CrMnO}_6$ и $\text{LaMe}_3^{\text{II}}\text{CrMnO}_{7.5}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na}$; $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca}$) // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 243-245.
- [20] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232 с.
- [21] Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
- [22] Накамото К. ИК спектры и КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

REFERENCES

- [1] Letjuk L.M., Zhuravljov G.I. Chemistry and technology of ferrites. *L.*, **1983**, 256 (In Russ.).
- [2] Levin B.E., Tret'jakov Ju.D., Letjuk L.M. Physical and chemical bases of reception, properties and applications of ferrites. *M.: Metallurgija*, **1979**, 473 (In Russ.).
- [3] Gil'derman V.K., Zemcova V.I., Pal'guyev S.F. *Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy.* – **1987**, 23, 6, 1001-1004 (In Russ.).
- [4] Suponickij Ju.L. Termicheskaja himija oksosojedinenij RZJe i jelementov VI-gruppy: avtoreferat diss. dokt. him. nauk. *Moskva*, **2001**, 40 (In Russ.).
- [5] http://perst.isssph.kiae.ru/inform/perst/4_23/index.htm
- [6] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T. i dr. Double and triple manganites alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 317 (In Russ.).
- [7] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Radiography, thermodynamics and electrophysics double iron alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 112 (In Russ.).
- [8] Kassenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Double and triple chromite alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «TENGR Ltd»*, **2013**, 172 (In Russ.).
- [9] Gusev A.I. Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology. *M.: Fizmatlit*, **2005**, 416 (In Russ.).
- [10] Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S. i dr. *Zhurnal neorgan. himii*. **2013**, 58, 5, 646 (In Russ.).
- [11] Innovacionnyj patent. № 28710 ot **19.06.2014g.** Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I. i dr. (In Russ.).
- [12] Innovacionnyj patent. № 29247 ot **20.11.2014g.** Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Tolymbekov M.Zh., Ermagambet B.T. i dr. (In Russ.).
- [13] Zakljuchenie o vydache Innovacionnogo patenta (№ zjavki 2013/1355.1 ot **04.05.2014g.**) (In Russ.).
- [14] Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S. i dr. *Zhurnal neorgan. Himii*, **2013**, 58, 5, 646 (In Russ.).
- [15] Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Kasenova Sh.B., Davrenbekov S.Zh., Abil'daeva A.Zh. *Zhurnal neorgan. himii. RAN*, **2013**, 58, 8, 1095-1098 (In Russ.).
- [16] Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E., Ermagambet B.T., Sejsenova A.A., Smagulova D.I. *Zhurnal neorgan. himii. RAN*, **2014**, 59, 9, 1243-1247 (In Russ.).
- [17] Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Kuanyshbekov E.E., Sejsenova A.A., Bekturganova A.Zh., Dospaev M.M. *Zhurnal «Jenciklopedija inzhenera-himika»*, *Moskva*, **2014**, 5, 11-14 (In Russ.).
- [18] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Abil'daeva A.Zh. *Zhurnal neorgan. himii. RAN*, **2014**, 59, 4, 531-533 (In Russ.).
- [19] Kasenov B.K., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Isabaeva M.A., Davrenbekov S.Zh., Kasenova Sh.B., Abil'daeva A.Zh. *Zhurnal neorganicheskoy himii. RAN*, **2013**, 58, 2, 243-245 (In Russ.).
- [20] Kovba L.M., Trunov V.K. X-ray analysis. *M.: Izd-vo MGU*, **1969**, 232 (In Russ.).
- [21] Kivilis S.S. Technique measuring the density of liquids and solids. *M.: Standartgiz*, **1959**, 191 (In Russ.).
- [22] Nakamoto K. IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. *M.: Mir*, **1991**, 536 (In Russ.).

**NdMe^IFeCrMnO_{6,5} (Me^I – Li, Na, K) ЖАҢА НАНОӨЛШЕМДІ ФЕРРО-ХРОМ-МАНГАНИТТЕРІ
ЖӘНЕ ОЛАРДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ**

**Б. Қ. Қасенов¹, Ш. Б. Қасенова¹, Ж. И. Сағынтаева¹,
А. А. Сейсенова¹, Е. Е. Қуанышбеков²**

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қарағанда,

²Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан

Тірек сөздер: темір, хром, манганит, синтез, рентгенография.

Аннотация. Керамикалық технология әдісімен Nd, Fe(III), Cr(III), Mn(III) тотықтары мен Li, Na, K карбонаттарынан 800-1200 °С аралықта жаңа фазалар – ферро-хром-манганиттер NdMe^IFeCrMnO_{6,5} (Me^I – Li, Na, K) синтезделініп алынды.

Қосылыстарды қыздыру «SNOL» пеште 20 сағат бойы 800-1200 °С температураларда ағат келіде араластыра отырып жүргізілді. Төмен температуралық қыздыру 20 сағат бойы 400 °С – та жүрді.

Синтезделініп алынған NdMe^IFeCrMnO_{6,5} (Me^I – Li, Na, K) наноөлшемді бөлшектері оларды «ММ301» маркалы «Retsch» (Германия) компаниясының вибрациялық диірменінде үгіту арқылы алынды.

Үгітілген бөлшектер өлшемдері «Mikromasch» (Япония) фирмасының JSPM-5400 Scanning Probe Microscope “JEOL” электрондық микроскопында зерттелді. Кері байланыс режимі AC-AFM, өлшеу режимі «Топография», кантелевер типі NSC35/AIBS, 7,5 nm.

Рентгенфазалық әдіспен олардың кубтық сингонияда кристалданатыны анықталып, келесідей тор көрсеткіштері алынды: NdLiFeCrMnO_{6,5} – a=20,154±0,020 Å, Z=8, V^o=8186,23±0,06 Å³, V^o_{эл.ұя.}=1023,28±0,01 Å³, ρ_{рент.}=5,11, ρ_{пикн.}=5,14±0,03 г/см³; NdNaFeCrMnO_{6,5} – a=20,066±0,024 Å, Z=8, V^o=8079,46±0,07 Å³, V^o_{эл.ұя.}=1009,93±0,02 Å³, ρ_{рент.}=5,11, ρ_{пикн.}=5,13±0,01 г/см³; NdKFeCrMnO_{6,5} – a=20,233±0,069 Å, V^o=8282±0,21 Å³, Z=8, V^o_{эл.ұя.}=1035,36±0,03 Å³, ρ_{рент.}=5,08 г/см³; ρ_{пикн.}=5,09±0,02 г/см³. Ферро-хром-манганитерге ИҚ-спектроскопиялық зерттеулер жүргізілді.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 62 – 68

**SYNTHESIS AND STUDYING PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES
OF EXPANDED GRAPHITE**

**S. Tursynbek, A. Bakkara, K. K. Kudaibergenov,
S. Lyubchik, Ye. K. Ongarbayev, Z. A. Mansurov**

Kazakh national university named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: kenes_85_85@mail.ru

Keywords: expanded graphite, graphite intercalation compounds, thermal degradation, carbon plane.

Abstract. One of the most urgent tasks in the field of assessing the ecological status is to develop a comprehensive integrated approach to the problem of the quality of the environment and, in particular, water, as well as criteria for evaluating this kachestva.ktualneyshih tasks to assess the ecological status of the development of a common approach to the problem kompleksno-go environmental quality and, in particular, water as well as evaluation criteria of quality.

In this study, natural graphite transformed into adsorbent for use in getting rid of oil spills. The microstructure and morphology expanded graphite prepared natural graphite by thermal shock were investigated Raman spectroscopy and scanning electron microscope (SEM).

Discovered and studied thermoinitiating innovative processes in the system "of graphite - oxidizing agent" - a direct oxidative conversion of graphite in the TEG, proceeds through the formation of an unstable intermediate CIG thermolysis reactions.

Research graphite as oil sorbents in science and technology of Kazakhstan is very relevant and have a practical future.

УДК 544.46:665.75:662.7

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОГРАФЕНИТА

С. Тұрсынбек, А. Баккара, К. К. Кудайбергенов,
С. Любчик, Е. К. Онгарбаев, З.А. Мансуров

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

Ключевые слова: термографенит, соединения интеркалирования графита, термодеструкция, углеродная плоскость.

Аннотация. Одной из актуальнейших задач в области оценки экологического состояния является разработка единого комплексного подхода к проблеме качества среды и, в частности, воды, а также критериев оценки этого качества.

В этом исследовании природный графит преобразован в адсорбент, предназначенный для использования в избавлении от нефтяных пятен. Микроструктура и морфология термографенита, приготовленного термоудара природного графита были исследованы Раман спектроскопией и сканирующим электронным микроскопом (SEM).

Обнаружен и исследован инновационный термоиницируемый процесс в системах "графит - реагент-окислитель" - прямая окислительная конверсия графита в ТРГ, протекающий через стадию образования СИГ как нестабильного интермедиата реакций термолиза.

Исследование графитов в качестве сорбентов нефти в Казахстане науке и технике является очень актуальной и имеет практическое будущее.

Введение. Соединения интеркалирования графита (СИГ), получаемые в реакциях графита с кислотами и окислителями, привлекают внимание ученых и практиков на протяжении более 150 лет [1, 3]. Такой неослабевающий интерес вызван как уникальной способностью СИГ в сотни раз увеличивать свой объем при нагревании, так и практической ценностью получаемого при этом продукта - термографенита (ТРГ) [1, 2]. Высокая жаростойкость, химическая инертность, негорючесть, а также способность прессоваться без связующего в углеродные изделия любых форм обусловили широкое применение ТРГ и изделий из него в противопожарной обороне, металлургии, энергетике, аэрокосмической технике и автомобилестроении во всем мире [4-7].

Практическая ориентация на получение ТРГ и изделий из него обусловила преимущественное изучение свойств ТРГ и улучшение его технических характеристик. В то же время вопросы кинетики и конкретные механизмы термодеструкции СИГ и образования ТРГ изучены недостаточно. Основные маршруты термодеструкции СИГ рассмотрены на качественном уровне, количественное описание процесса термодеструкции выполнено для наиболее простых систем.

Такое положение привело к тому, что процесс получения ТРГ рассматривается только как технологически двухстадийный (получение промежуточного продукта СИГ и конечного - ТРГ), а управление этим процессом перенесено в область синтеза СИГ. При несомненной плодотворности, такой подход исключает постановку вопроса о технологически одностадийном получении ТРГ и, тем самым, в значительной степени ограничивает использование реакций термолиза в системах "графит - реагент-окислитель" для синтеза ТРГ с заданными свойствами.

Очевидно, что возможности процессов термолиза далеко не исчерпаны и новые теоретические и практические подходы к процессу получения ТРГ могут быть предложены на основе данных о механизме конверсии графита в системах "графит - реагент-окислитель" [3-5]. Выполненные исследования являются попыткой восполнить указанный пробел и рассмотреть процессы синтеза

СИГ и его термодеструкции до ТРГ как единый процесс прямой окислительной конверсии графита в ТРГ.

Цель работы синтез и изучение физико-химических свойств термографенита.

Экспериментальная часть

Физико-химические свойства образцов определены в лаборатории физико-химических исследований, а также в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби: определена их макроструктура различными методами физико-химического анализа.

Для того, что провести исследование были использовано исходные вещества и некоторые неорганические соли: природный графит, нитрат бария и хлорид железа. Использовали природный чешуйчатый графит марки ГЛ-1 и ГТ-2. Часть графита деминерализовали в целях исключения влияния минеральных компонентов на термические процессы при повышенных температурах.

Деминерализация включала обработку 5% HCl (нагревание в течение 1.5 ч на кипящей водяной бане при соотношении 4 дм³ HCl:1кг графита), фильтрование, отмывку 0.5% HCl, обработку 20% HF (60°C, 3 ч). фильтрование, отмывку водой до нейтральной реакции и доведение до воздушно сухого состояния при комнатной температуре. Зольность деминерализованного образца составляет < 0.5%.

Введение солей осуществляли сухим методом: механические смеси графита с солями в мольном соотношении графит:соль -62,5:1; 33,3:1; 19:1; 6,4:1; 2,7:1. и методом импрегнирования: 0,6 г графита смачивали 0,8 см³ водными растворами соли разной концентрации: 0,41; 1.24; 2,07; 3,33; 4,6 (М) и довели до воздушно сухого состояния при комнатной температуре и периодическом перемешивании. Затем образцы сушили 2 ч при 105 ± 2°C. Образцы представляли собой системы "графит- соль" в мольном соотношении компонентов 119:1; 54:1; 30:1; 18:1; 12:1

Кинетические исследования термодеструкции СИГ в изотермическом режиме проводили на термовесовой установке (рисунок 1), основой которой является проточный по газу реактор (1) имеющий змеевиковый испаритель (2). Реактор с испарителем расположены в камере воздушного термостата (3) (погрешность регулирования температуры ±1°C).

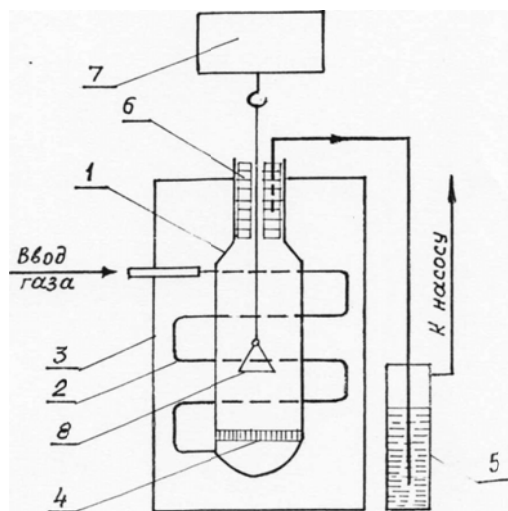


Рисунок 1 – Принципиальная схема термовесовой установки:

- 1 – стеклянный реактор; 2 – змеевиковый испаритель;
- 3 – термостат; 4 – пористая стеклянная перегородка;
- 5 – нейтрализатор газов; 6 – смеситель;
- 7 – торсионные весы; 8 – измерительная ячейка

Для создания равномерного восходящего потока паров и газов внутри реактора (1) впаяна пористая стеклянная перегородка (4). Измерение потери массы проводили с помощью торсионных весов (5) с пределом измерения 0-250 мг.

Навеску СИГ (50-100 мг) помещали в специально сконструированный для этих целей тигель (6) с крышкой (d=12 мм, высота 10 мм), подвешенный к коромыслу весов при помощи тефлоновой нити. Ошибка измерения массы не превышает ± 2×10⁻⁴г. Измерения потери массы образцов проводили в среде воздуха.

Результаты и их обсуждение

Из результатов электронно-микроскопического исследования, можно увидеть, что природный графит состоит из тонких слоев толщиной в 80 нм. Эти слои имеют высокую степень кристалличности.

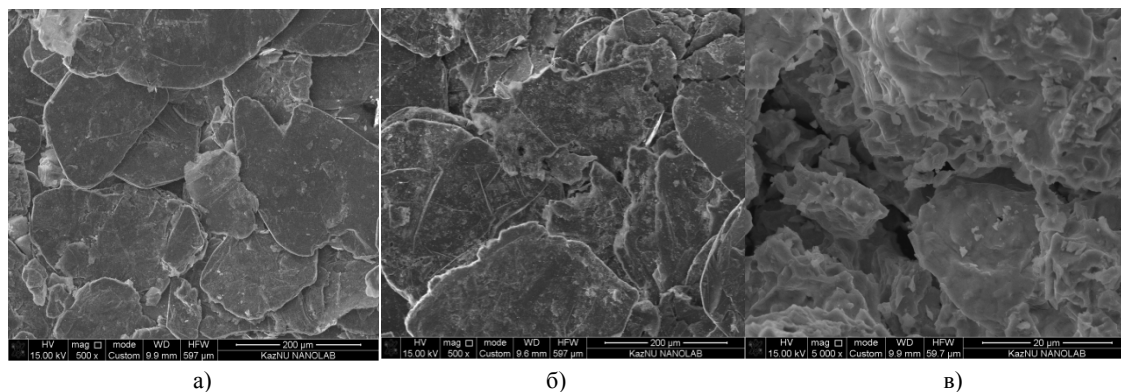


Рисунок 2 – SEM снимки: а) природный графит; б) графит пропитанный с солями FeCl₃; в) модифицированный графит с нитратом бария

Электронно микроскопический анализ показал, что у природного графита пропитанный с раствором нитрата бария имеется макропоры (рисунок 1в). Металл содержащая фаза неравномерно распределена по поверхности пенографитовой матрицы. Форма частиц ПГ определяется слоистым строением графита и вспенивание происходит только в одном направлении, а именно, перпендикулярно укладке слоев, частица пенографита приобретает червеобразную форму. Цвет пено-графита от пепельно-серого до черного без характерного для исходного графита металлического блеска. По своему химическому составу пенографит представляет собой углерод, как и исходный графит, однако уровень примесей в ПГ значительно выше, чем для исходного материала. Поскольку одной из целей настоящей работы являлось допирование пенографита соединениями металлов, то ИГ, модифицированный нитратами металлов (ИГ(Ме)), представляется оптимальным прекурсором. Получение пенографита, допированного оксидами металлов, станет возможно уже при 850°C, то есть при температуре разложения нитрата бария.

Полученные образцы также исследовались на Рамановской спектроскопии. По спектрам можно увидеть, что во всех образцах сохранились углеродная структура.

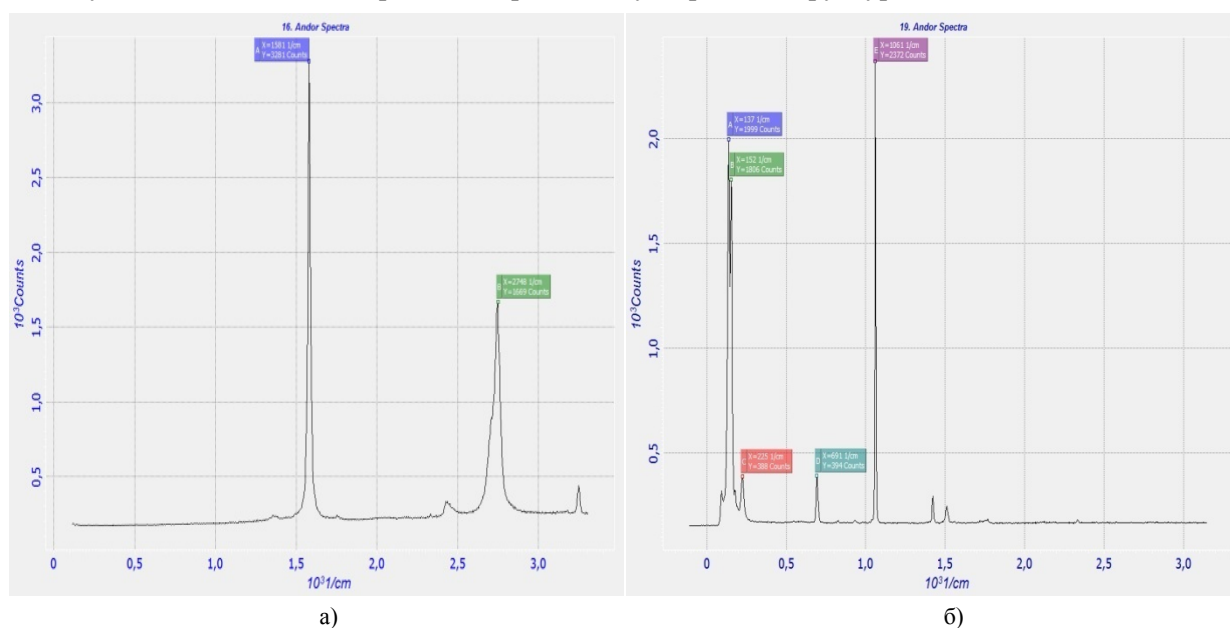


Рисунок 3 – Раман спектры: а) природный графит; б) графит пропитанный с солями BaNO₃

Дальнейший анализ образца структуры исходного и термообработанного графита был проведен методом комбинационного рассеяния света (КРС). Для возбуждения спектров использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 532 нм. Исследование проводилось при комнатной температуре. Анализ спектров комбинационного рассеяния образца исходного графита позволил выявить наличие нескольких линий КРС; Линия А около 1581 1/см, пик В около 2748 1/см. Линии в области 1581 1/см, как принадлежащей дефектам на краях участков идеальных углеродных плоскостей.

В спектрах термообработанного графита появилось несколько разных пиков, который обозначает разных плоскости. Линии А 1371 1/см, пик В 1521 1/см, пик С 225 1/см, пик D 691 1/см, и линии Е 1061 1/см. Углерод связан в плоские листы, аналогичные плоскостям в графите. Такое заключение может быть сделано на основании полного отсутствия в спектре пика 1350 1/см, при наличии интенсивной и узкой линии 1575 1/см, что говорит о том, что подавляющая часть углеродных атомов находится в sp^2 состоянии и образует хорошо сформированные плоские структуры. Наличие линии С и D характерно для графита с высокой степенью порядка.

Таким образом, полученные результаты свидетельствует о том, что термообработанный графит имеет практически идеальную структуру кристаллического графита.

Для образования интеркалированных соединений графита с хлоридами металлов предложен механизм, предполагающий непосредственное участие хлора в процессе интеркалирования.

В газовой фазе молекулы хлора адсорбируются на графите, далее хлор переходит в атомарное состояние и окисляет графитовую матрицу до образования макрокатиона Ср. Электронейтральность поддерживается за счет адсорбированного СГ. В заряженную графитовую матрицу диффундируют молекулы хлорида металла, которые для придания соединению электронейтральности захватывают анионы хлора, и внедренный слой в ИСГ с хлоридами металлов представляет собой анионы хлора, окруженные нейтральными молекулами хлорида металла.

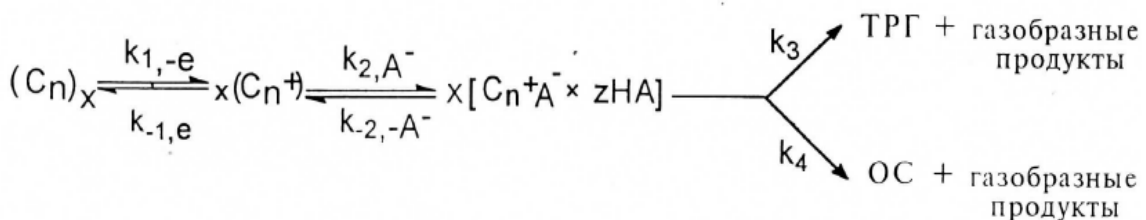
Фазовый состав ПГ независимо от температуры вспенивания представлен графитом с межслоевым расстоянием 3,36 А°. Выход твердого продукта варьируется в пределах 80-94 % и лишней раз показывает, что химическая обработка с последующим вспениванием сопровождается частичным переводом углерода в углекислый газ. Выход по углероду при 900°С в процессе получения химически-модифицированного пенографита составляет 92-95 %.

В таблице 1 приведены основные характеристики природного графита марки ГЛ-1 и ГТ-2. Как видно из таблицы, удельная поверхность природного графита марки ГЛ-1 и ГТ-2 составляет 6,382 и 9,546 м²/г, соответственно. Количество углерода высшее ~92% для природного графита.

Таблица 1 – Основные характеристики природного графита

Образцы	Содержание углерода, %	Размер частиц, мм	Массовая доля влаги, %	Удельная поверхность, м ² /г	Зольность, %
Природный графит марки ГЛ-1	~92	~ 0,5	1,0	6,382	10
Природный графит марки ГТ-2	~95	~ 0,5	0,8	4,546	7

Для образования интеркалированных соединений графита с хлоридами металлов предложен механизм, предполагающий непосредственное участие хлора в процессе интеркалирования.



где $(C_n)_x$ – кристаллит графита; C_n^+ – макрокатион (или катион-радикал); A^- – анион-интеркалант; zHA – молекулы сольватолиганды.

$\times [C_n^+A^- \times zHA]$ - СИГ

Общая схема синтеза и деструкции сиг

Результаты рассмотрены в рамках единой кинетической схемы, включающей синтез СИГ как первую стадию и термодеструкцию его по двум параллельным маршрутам (схема). Также рассмотрены термодинамические условия осуществления процесса прямой окислительной конверсии графита в ТРГ. Определено его место в ряду известных процессов синтеза СИГ и его превращения в ТРГ для систем "графит - реагент-окислитель".

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А., Графит и его кристаллические соединения. - М.: Мир, 1965. - 265 с.
- [2] Enoki T., Suzuki M., and Endo M. Graphite Intercalation Compounds and Applications Book, Oxford University Press (USA), 27 March 2003, 456 Pages ISBN: 9780195128277
- [3] Fischer J.E., Thompson T.E. Graphite intercalation compounds Physics Today, 2008, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2995104>
- [4] Yoon G., Seo D., Ku K., Kim J., Jeon S., and Kang K., Factors Affecting the Exfoliation of Graphite Intercalation Compounds for Graphene Synthesis; Chem. Mater., 2015, 27 (6), pp 2067–2073; DOI: 10.1021/cm504511b
- [5] Rangappa D., Sone K., Wang M., Gautam U., Gilberg D., Iton H., Ichihara M., Honma Rapid and Direct Conversion of Graphite Crystals into High-Yielding, Good-Quality Graphene by Supercritical Fluid Exfoliation Chemistry -A European Journal, 2010, Vol 16, N 22, pp. 6488–6494
- [6] Cai M., Thorpe D., Adamson D. H., and Schniepp H. C., Methods of graphite exfoliation; Mater. Chem., 2012, Vol.22, pp.24992-25002; DOI:10.1039/C2JM34517J
- [7] Parvez K., Wu Z.-S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X. and Müllen K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, Vol. 136, N16, pp 6083–6091; DOI: 10.1021/ja5017156
- [8] Жан Саррю (Франция), Сека С.А. (Франция), Патент, 686598 СССР, МКИ³А 62 Д 1/00. Способ тушения металлов/- N 2348348/ 23 - 26; Заявл. 22. 10. 77; Оpubл. 15. 09. 79. Бюл. N34.-2 с.
- [9] Delmon B. Introduction a Cinetique Heterogene Reactions.- Paris 15: Book Edition Technip. 7 Reu Nelaton, 1969. – 356 pp.
- [10] Бурлешин М. Графит приходит на смену асбеста// Вестник Мосэнерго. 2001. №9. С.3-4.
- [11] Leng Y., Gu J.L., Cao W.Q., Zhang Influences of density and flake size on the mechanical properties of flexible graphite // Carbon. 1998. V.36. P.875-81.
- [12] Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько В.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений// Киев: Наукова думка, 1990, 200 с.
- [13] Chung D.D.L. Review. Exfoliation of graphite // J.Mater.Sci. 1987. V.22. P.4190-4198.
- [14] Когановский А.М., Клименко А.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. // Адсорбция органических веществ и воды. Л., 1990.
- [15] Кельцев Н.В.// Основ адсорбционной техники. М., 1984. . 443.
- [16] Аренс В.Ж., Гридин О.М. Проблема нефтяных разливов и роль сорбентов в ее решении. // Нефть, газ и бизнес. – 2000. – №5. – С. 27–30.
- [17] Орлов Д.С., Садовкина Л.К., Лозановская И.Н. Эко-логия и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высш. шк., 2002. – С. 214.
- [18] Темирханов Б.А., Темердашев З.А., Елецкий Б.Д., Шпигун О.А., Исследование возможности регенерации и повторного использования некоторых сорбентов для сбора нефти// // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2005. – №5. – С. 16
- [19] Тарасевич Ю.И., Природные сорбенты в процессах очистки воды.- 1998. Киев, Наукова думка, 1987.-174 с.
- [20] Кудайбергенов К.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А. Углеродные сорбенты для ликвидации аварийных разливов нефти // Материалы VI Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов / Нанотехнологии». – Алматы: 2010. – С. 119-122.

REFERENCES

- [1] Wbellode A.R., Lewis F.A., Graphite and his crystalline Connections, *M.: Mir*, **1965**, 265 p.(in Russ)
- [2] Enoki T., Suzuki M., and Endo M., Graphite Intercalation Compounds and Applications Book, *Oxford University Press (USA)*, 27 March **2003**, 456 Pages ISBN:9780195128277.(in Eng)
- [3] Fischer J.E., Thompson T.E., **2008**, *Doi*: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2995104>. (in Eng)
- [4] Yoon G., Seo D., Ku K., Kim J., Jeon S., and Kang K., *Chem. Mater.*, **2015**, pp 2067–2073; DOI: 10.1021/cm504511b. (in Eng)
- [5] Rangappa D., Sone K., Wang M., Gautam U., Gilberg D., Iton H., Ichihara M., Honma I., *A European Journal*, **2010**, 16, 22, 6488–6494. (in Eng)

- [6] Cai M., Thorpe D., Adamson D.H., and Schniepp H. C., *J.Am. Chem Mater*, **2012**, 22, 24992-25002; DOI:10.1039/C2JM34517J. (in Eng)
- [7] Parvez K., Wu Z.S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X. and Müllen K. *J.Am. Chem. Soc*, **2014**, 136, 16, 6083–6091; DOI: 10.1021/ja50171567(in Eng)
- [8] Jean Sarryu (France), Seka S.A (France), Patent. 686598 USSR, MKIA 62 D 1/00, №2348348,23,26, statement **22.10.77**, published.**15.09.79**, *bulletins.№34*,p 2.(in Russ)
- [9] Delmon B., Introduction a Cinetique Heterogene Reactions ,*Paris 15,Book Edition Technip*, 7 Reu Nelaton, 1969,356 p. (in France)
- [10] Burlëshin M. Graphite replaces asbestos, *Herald of Mosenergo*, 2001, 9, 3-4. (in Russ)
- [11] Leng Y., Gu J.L. , Cao W.Q., *Carbon*. **1998**, 36, 875-81. (in Eng)
- [12] Chernysh I.G., Karpov I.I., Prikhodko V.P., Shai V.M., Physico chemical properties of graphite and its compounds, *Naukova Dumka*,**1990**, 200p. (in Russ)
- [13] Chung D.D., Review L., Exfoliation of graphite, *J.Mater.Sci.*, **1987**, 22, 4190-4198. (in Eng)
- [14] Koganovsky AM, Klimenko AA, Levchenko TM, IG Rod, Adsorption of organic substance and water, *Leningrad*, **1990**. (in Russ)
- [15] Keltsev N.V., Fundamentals of adsorption technology, *Mir*, **1984**, 443p. (in Russ)
- [16] Arens V.Zh., Gridin O.M., *Oil, gas and business*, **2000**, 5, 27-30. (in Russ)
- [17] Orlov D.S, Sadovkina L.K., Lozanovskii I.N., Ecology and protection of the biosphere by chemical pollution, *M .: High. school*, **2002**, 214p. (in Russ)
- [18] Temirkhanov B.A., Temerdashev Z.A., Eletsii B.D., Shpigun O.A., *Environmental protection in the oil and gas sector*, **2005**, 5, 16.
- [19] Tarasevich Y.I., Natural sorbents in the process of cleaning water, *Kiev, Naukova Dumka*, **1998**, 174 p. (in Russ)
- [20] Kudaybergenov K.K., Ongarbaev E.K., Mancurov Z.A., *VI International Symposium "Physics and chemistry of carbon materials, Nanoengineering."*, *Almaty*, **2010**, 119-122. (in Russ)

ТЕРМОГРАФЕНИТТИ АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: термографенит, интеркалирленген графит қосылыстары, термоқұрылымсыздану, көмір-тек жазықтығы.

Аннотация. Қоршаған ортаны қорғау мәртебесін бағалау аймағында орта сапасы, атап айтқанда, су сонымен қатар осы сапа критерилерінің бағасының бірінғай кешенді көзқарасын қалыптастыру маңызды міндеттердің бірі болып табылады.

Бұл зерттеуде табиғи графит мұай қалдықтарын тазалау мақсатында адсорбент ретінде қолдану үшін өңделді. Термографениттің жылулық соққымен өңделген микроқұрылымдары мен морфологиясы Раман спектроскопиясында және сканирлеуші электронды микроскобында (**SEM**) зерттелді.

Зерттеу барысында «графит - реагент-тотықтырғыш» жүйесіндегі термографенит түзілуі барысында тұрақсыз аралық термоліз реакциялары, яғни интеркалирленген графит қосылыстарының түзілуімен өтетін инновациялық иницирлеу процесі анықталды.

Графит негізіндегі мұнай тазалау сорбенттері зерттеулері Қазақстандық ғылым мен техниканың дамуында өте маңызды және практикалық болашағы бар.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 69 – 76

**THE ELEMENTAL COMPOSITION
OF PATHOGENIC MINERALS AS AN INDICATOR
OF THE ECOLOGICAL STATE OF SOME REGIONS****O. A. Golovanova¹, Sh. K. Amerkhanova², M. Zh. Zhurinov³, A. S. Uali²**¹F. M. Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russia,²E. A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan,³D. V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru

Key words: pathogenic, minerals, kidney, dental, gallstones.

Abstract. The purpose of study is to research the elemental composition of pathogenic minerals taken from the body of residents of several regions as an indicator of the ecological state. The theoretical and experimental studies of the composition of pathogenic minerals were conducted. The methods of elemental analysis, X-ray fluorescence analysis, atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma were used at research. A collection of 170 kidney and 89 dental stones, 120 gallstone of patients of Omsk region were analyzed using X-ray fluorescence elemental analysis. According to the results of the experiment in the composition of kidney stones found 36 items of dental – 14 elements, bile - 13 elements. The elemental composition of samples of oral fluid and bile was established by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP-AES) set. Data on trace element composition of pathogenic minerals can serve as an indicator of the ecological state of the regions.

ӘОЖ 560

**ПАТОГЕНДІ МИНЕРАЛДАРДЫҢ ЭЛЕМЕНТТІК ҚҰРАМЫ
АЙМАҚТАР ҚАТАРЫНЫҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ
ЖАҒДАЙЫНЫҢ КӨРСЕТКІШІ РЕТІНДЕ****О. А. Голованова¹, Ш. К. Амерханова², М. Ж. Жұрынов³, А. С. Уәли²**¹Ф. М. Достоевский атындағы Омск мемлекеттік университеті, Омск, Ресей,²Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан,³Д. В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан**Тірек сөздер:** патогенділік, минералдар, бүйрек, тіс, өт тастары.

Аннотация. Зерттеудің мақсаты адам ағзасынан алынған патогенді минералдардың элементтік құрамы кейбір аймақтардың экологиялық жағдайының индикаторы ретінде қарастыру. Патогенді минералдардың құрамы теориялық және тәжірибелік зерттелді. Зерттеулерде элементтік анализ, рентген-флуоресценттік анализ, индуктивті плазмамен байланысқан атомды-эмиссиялық анализ қолданылды. Омск аймағында тұратын пациенттердің 170 бүйрек, 89 тіс және 120 өт тастарынан тұратын коллекциясы рентген-флуоресценттік элементтік анализ көмегімен талданды. Тәжірибе нәтижелері бойынша бүйрек тастарында 36 элемент, тіс тасында – 14, өт тастарынан – 13 элемент анықталды. Индуктивті-байланысқан плазмалық атомды-эмиссиялық спектроскопия көмегімен ауыз сұйықтығының және өттің үлгілерінің элементтік құрамы орнатылды. Патогенді минералдардың микроэлементтік құрамы бойынша мәліметтер аймақтың экологиялық күйінің индикаторы болып табылады.

Адам ағзасы құрамында өмірге керекті белгілі бір элементтердің қасиеттерден құралған жүйелерден тұратын, биохимиялық жүйеден құралған күрделі құрылыс болып табылады. Ол адам ағзасында болатын көптеген терілердің құрылуымен және тікелей қоршаған ортадағы геохимиялық факторлардың болуымен байланыстырылатын қайтымды процестердегі элементтердің қатысуымен анықталатын физиологиялық іліммен байланысты. Бұлардың теріс әсерлері қалыпты элементтік құрамның өзгеруіне әсерін тигізеді, бұл көптеген метаболизмдік процестердің бұзылуына әкеліп соғады, нақтырақ айтсақ, патологияның, мысалға; әр түрлі органдық процестердің: уролиттердің, холеолиттердің, дентолиттердің, саливалиттердің, ринолиттердіне, кальцификаттардың, пульмалиттердің, остеолиттердің және де тағы басқа процесстердің қалыптасуына әсерін тигізеді [1, 2]. Микроэлементтердің қозғалысымен байланысқан аурулардың жұмыстары, міне 20 жылдың көлемінде зерттеліп жүр, және авторлар қатарында аурулардың биохимиялық табиғатына байланысты анықтамалар жүргізілді [3, 4].

Омск аумағы үлкен өндірістің және административті-территориялық орталық болғандықтан, қазіргі уақытта мұндай типті аурулардың күн санап өсіп келе жатқандықтан Омск ауданы мұндай орталықтарға енеді (1-кесте).

1-кесте – Омск қаласындағы стационарлы көдерінен атмосфераға түскен ластаушы заттардың шығарулардың динамикасы

Саланың атауы	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Омск бойынша, мың т:	292,9	20,3	198,6	197,7	200,5	192,0
Соның ішінде, %						
электроэнергетика	58,0	55,5	58,7	60,3	61,7	60,7
мұнай қайта өңдеу	25,0	27,8	26,8	24,8	25,3	26,4
химиялық және мұнай химиялық	3,4	3,9	4,2	4,8	4,2	4,1
Машина құру және металл өңдеу (соның ішінде қорғаныс)	3,6	3,7	4,0	2,6	2,0	1,4
Басқа	10,0	9,1	6,3	7,5	6,8	7,4

Қазіргі кезде Омск қаласында 470-ке жуық өнеркәсіптік ұйымдар бар, олардың ішінде 55-62% көлемдегі зиянды заттар электроэнергиялық өнеркәсіп, 25-28% мұнай өндіруші өнеркәсіп, 3-5% - жуығы химия және мұнай химиясынан алынады.

Қолайсыз ауа сапасы мен ауыз су сапасының төмендігі патогенді минералды тыныс алу жүйесі, асқазан-ішек жолдары, жарақат және улану, зәр, сүйек, қан айналымы және жүйке жүйелерінің ауруларының сандарының өсуіне ықпалын тигізеді (2-кесте, 1-сурет).

2-кесте – Аурулардың негізгі кластары бойынша тұрғылықты халықтың ауруға шалдығуы, 100 мың адамға шаққандағы

Аурулар	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Омск бойынша	72,0	74,4	79,1	80,3	84,1	83,8
Соның ішінде:						
инфекциялық	4,4	4,2	4,2	4,8	4,8	4,5
жаңа дененің пайда болуы	0,6	0,6	0,7	0,6	0,8	0,8
Жүйке жүйесі	1,8	1,8	1,7	1,7	1,8	1,9
Қан айналым жүйесі	1,8	1,9	2,1	2,2	2,4	2,5
Тыныс алу	27,2	29,4	31,6	31,4	31,2	31,0
Ас қорыту	7,2	7,4	8,3	8,6	9,4	9,4
Сүйек жүйесі	3,0	2,8	3,1	3,2	3,3	3,6
Зәр шығару жүйесі	3,9	4,3	4,2	4,3	4,5	4,7
Сынықтар, уланулар	8,9	7,9	8,2	8,2	8,6	8,5

Жиынтық адам ағзасына сыртқы әсер туралы ақпаратты және оған жауап пайдалы қазбалардың патогенді табиғаты болғандықтан, ол жергілікті табиғи және антропогенді қоршаған орта

факторларына қарай әр түрлі оқшаулау патогенді құралымдардың макро- және микроэлементтер құрамының ерекшеліктерін анықтау үшін маңызды болып табылады. Бұл мақалада осы үлгі Омск облысы мысалында көруге болады.

Тәжірибелік бөлім

Зерттеу объектілері болып: 170 бүйрек тастар (уролог қалалық аурухана көзделген), 89 тістік тастар және ауызша сұйықтық (45-60 жастағы емделушілер, қалалық стоматологиялық клиниканың №1 ұсынған), 120 өттің тастары және өт орталықтары Омск облысының (қарастырылған хирург облыстық аурухана) тұрғындары болып табылады. Одан бұрын патогендік минералдардың минералдығын (фазалық) анықтау үшін рентгенфазалық анализ жүргізілді [5-7].

Барлық тастардың сынақ үлгілері энергия-дисперсиялық рентгендік флуоресценция элементтік талдау станциясында ВЭПП-3 Синхронды сәулелендіру BINP (Новосібір, NV Максимов талдаушы) деңгейінде талданды. Зерттелген үлгілердің сәулелену спектрі 25 кэВ полярлық монохроматтық жарық энергиясының қозғалуы болды. Сынамалар салмағы 30 мг және диаметрі 5 мм және беттік тығыздығы 0,15 г/см² болатын ұнтақ басу таблеткалары арқылы өлшеніп дайындалды.

Элементтердің құрамының есептеулері ішкі стандартты әдіс арқылы есептелді. Элементтер үшін анықтау шектері (0.1-2.0) түскен $\cdot 10^{-4}$ % дейін, 10 кГц және 1000 секунд өлшеу уақыты спектрометриялық арнамен анықталған. Сәулелену спектрі өңдеу мамандандырылған бағдарламасын пайдалана отырып жүргізіледі. Сандық есептеу әдісі «сыртқы стандарты» әдіспен пайдаланылды. Элементтерін анықтау кезінде 2-5% қателікті көрсетеді.

Ауызша сұйықтық және өт үлгілерінің элементтік құрамын индуктивті плазмасы (ICP-AES) бар атомдық-эмиссиялық спектроскопия арқылы анықталды. Өлшеу IRS спектрометр Optima 2000 DV арқылы жүргізілді. Емдеу нәтижелері спектрометрлер бағдарламалық құралын пайдаланып жүзеге асырылды. Калибрлеу қисық пайдаланылатын сандық есептеу үшін калибрлеу қисығын пайдаланды. Осыған орай, тиісті аралығы (0.1-5) бойынша индуктивті плазмалы атомдық-эмиссиялық спектроскопия элементтерін анықтау шектері $\cdot 10^{-4}$ мг/кг, барлық элементтерін анықтау қателігі 1-3% құрады.

Нәтижелерді талқылау

Әр түрлі құрамды минералдық өттік тастардың микроэлементтері. Рентгендік флуоресценция талдау нәтижелері бойынша бүйрек тастардағы бүйрек тастарда болатын 29 элемент зерттеліп анықталды: K, Na, V, Ni, P, S, Ga, As, Se, Br, Cl, F, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, W, Ag, Cd, In, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, C.

Бүйрек тастардың құрамына кіретін элементтерді салыстыра келгенде, қоспа элементтерінің тізімі мен концентрациясы сынамалардың минералдық құрамына байланысты болып келетіні анықталды (3-кесте).

3-кесте – Омск және Новосибирск коллекциясының әртүрлі минералдық құрамдарымен сипатталатын бүйрек тастарының элементтік құрамының ерекшеліктері (рентген-флуоресценттік және эмиссиялық спектралды анализ мәліметтері бойынша)

Минералдар тобы	Омск аймағының коллекциясы		Новосибирск аймағының коллекциясы	
	C _{мин}	C _{макс}	C _{мин}	C _{макс}
Фосфатты топ	Mg, P, K, Sr, Cd, Zr, Sb, I, Ba, Si, F, Zn, Rb	Pb, Br	K, Sr, Ti, Ni, Zn, V, Mo, Mn, Fe, Cu, Cd, I, Br, Rb	Cr, As, Ag
Оксалатты топ	Ca, S, Fe, Cr, Cu	K, I, Al	Ca, K, Zn, Sr, Fe, Ni, Cu, Ti, I	Ag, Sn, Mo
Уратты топ	Na, U, Mn, Cu, As, Se	Ca, Mg, P, Sr, Cd, Zr, Sb, Ba, Si, Cr, Zn	Ca, K, Br, Fe, Ti, Mn, Zn, I, Cu	Sr, Cd, Mo, Rb, Ag, Cr, As

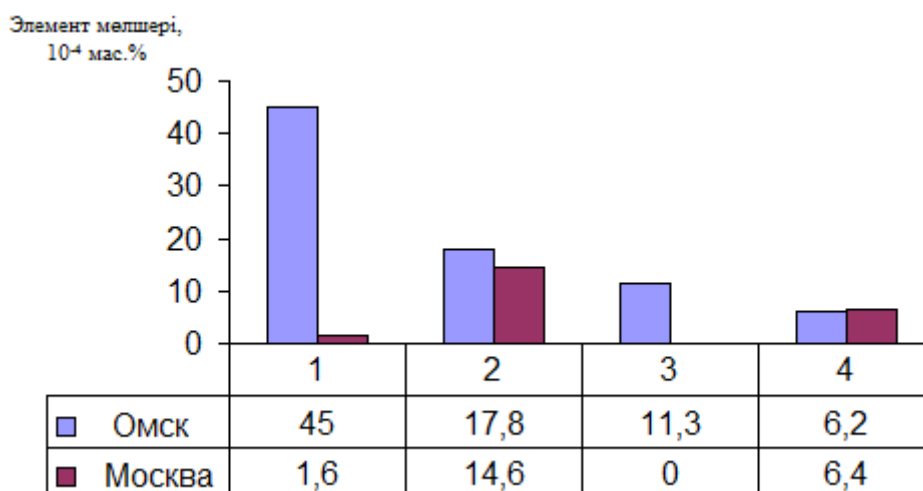
Кластерлік талдау нәтижелері бойынша бүйрек тастардың үш тобы (кластерлер) - оксалат, фосфат және ураттар мына қосылыстардан Ca, P, Mg, Na, K, S, F (31-0,4 мас.% дейін) және Sr, Zn, Ba, Cu, Br, Pb, Sb, Zr, Rb (0,05-0,0005 мас.%) құрамы бойынша ерекшеленеді және де оксалатты топтар құрамында күкірттің көп мөлшерде болуымен (0,4-0,7 мас.%), ал қалғандарында – 0,07 мас.% күкірт мөлшері аз болып келетіні анықталды. Бұл нәтижелермен ақуыз сипаттағы күкірт органикалық қосылыстардың тобында оксалат тастар жоғары деңгейде болатынын түсіндіреді [8]. Бүйрек тастардағы P, K, F, Sr, Zn, Ba, Zr, Sb, Rb элементтері құрамы фосфаттық топта жоғары, ал оксалатты топтарда одан азырақ. Ал фосфаттық топтар мен оксалаттық топтармен салыстырғанда ураттық тастарда Na, Br элементтері көбірек кездеседі. Микроэлементтердің (Sr, Cd, Zr, Sb, I, Ba, Si, F, Zn, Rb) көптеген бөлігі фосфат типтес тастарда болатыны анықталды.

Өзге аймақтарда уролиттердің кластері бойынша микроэлементтердің кездесуі өзгеше болып келеді. Новосибирск коллекциясы бойынша (3 кесте) ауыр металдардың жиынтығы бақыланды, Ti, Ni, Zn, V, Mo сияқты элементтерді фосфаттық топқа, Ni, Ti, Zn, Sr – оксалатты топқа, Ti, Zn, Fe – уратты топқа кіреді. Бұдан басқа, агрегатты топтарда күміс қоспалары бар, ал фосфатты және уратты топтарда – мышьяқтың қоспалары бар (Омскта – As көп мөлшері уратты тастарда ғана кездеседі), уратты және оксалатты топтарда – молибден кездеседі.

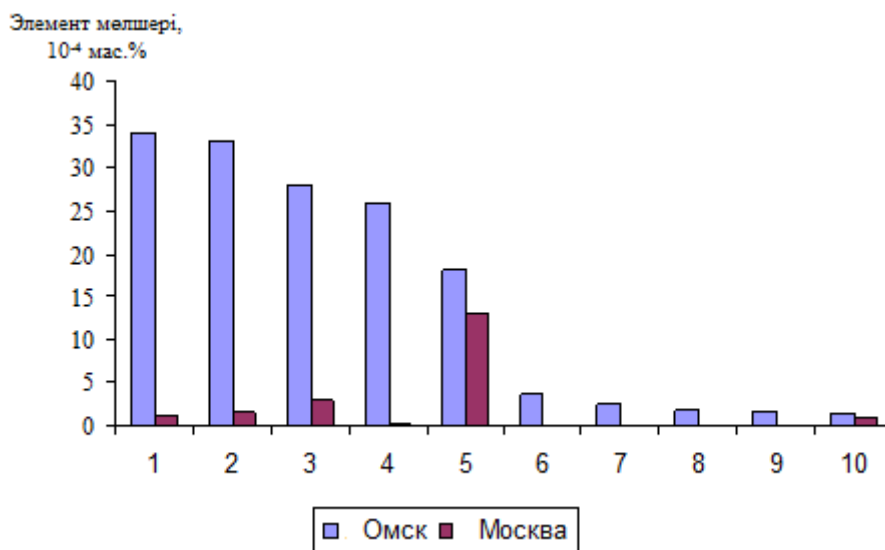
Несеп Na > K > S > Si > Br > Fe > Zn > Ni > Mn > I > Cu, Se > Pb > As және бүйрек тастарындағы Na > K > S > Si > Fe > Zn > I > Pb > Br > Ni, Cu > Mn > As > Se микроэлементтердің құрамында Омск қаласындағы тұрғындардың орташа есеппен алғандағы көлеміне байланысты, I және Pb қарағанда, микроэлементтердің Fe, Zn, Cu, As құрамы бүйрек тастарында көбірек, несепке қарағанда, яғни олар патогендік минералдардың құрылуына әкеліп соғады. Бұны сондай-ақ оған сәйкес деректер [10-13] дәлелдейді, бүйрек тастардағы микроэлементтер концентрациясының болуы биогеохимиялық провинциялар мен тұрғындардың білімі тұрақты этиологиялық факторға байланысты екенін көрсетеді.

Тістегі тастар мен ауыз сұйықтықтарының микроэлементтері. Әдебиеттерден көретініміздей, тістік тастардың құрамы өте бай [14]. Зерттелген тістік тастардағы сынамалардан 14 микроэлемент анықталды: Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Zr, Ag, Sn, I, Ba (1, 2-сурет). Зерттелетін сынамалардағы элемент қатарының құрамы жоғары болуы, олардың апатитке изоформдық енуімен түсіндіріледі [15].

Әдебиетпен эксперименттік деректерді салыстыру кезінде [14] Мәскеу мен Омск тұрғындарының тістің тасын химиялық элементтердің орташа концентрациясы саны бойынша қарасақ: Zn > Fe > Rb > Ti > Ba > Cu > Ni > V > Mn > Br > Омск үшін, ал Мәскеу үшін Ag > Sn > Мен > Zr мүлдем қарама-қарсы орташа концентрациялар саны көрсетілген: Fe > Ti > Zn > Mn > Ni > Cu > Ba > Zr > V.



1-сурет – ИПБ-РФА мәліметтері бойынша тіс тастарының элементтік құрамы, ·10⁻³ мас. %:
1 – Zn, 2 – Fe, 3 – Rb, 4 – Ti



2-сурет – ИПБ-РФА мәліметтері бойынша тіс тастарының элементтік құрамы, $\cdot 10^{-4}$ мас.%. 1 – Ba, 2 – Cu, 3 – Ni, 4 – V, 5 – Mn, 6 – Br, 7 – Ag, 8 – Sn, 9 – I, 10 – Zr

Түрлі өңірлерде [16] алынған елеулі вариация құндылықтарды элементтерінің деңгейлері қоршаған орта жағдайларына байланысты екенін атап өтті. Сондықтан, Омск облысының сипатына байланысты мүмкін тастын микроэлементтердің құрамы жоғары. Ал Мәскеуде мырыштың саны темірге қарағанда (9 есе) айтарлықтай [14], ал (Fe 2,5 есе артық) Zn айтарлықтай өсуі байқалады, бұл облыстардың ерекшеліктерімен анықталады.

[17-18] авторлары тістің тасындағы ауыз сұйықтығының құрылуы ерекше рол атқаратынын айтады. Аралас сілекейдің болуы минералды компоненттердің неғұрлым пайдалы екенін айтады, сонымен қатар, стоматологиялық тақтаның микроэлементтерінің пайда болуы жатады.

Тістік тас пен ауыз сұйықтықтарының химиялық элементтерінің концентрацияларын орташа есеппен салыстырғанда; Омск тұрғындары үшін тістік тас: Zn>Fe>Cu>Ni>Mn және ауыз сұйықтығы бойынша Zn>Fe>Cu>Mn>Ni элементтердің орналасуы бірдей екенін көруге болады, бірақ стоматологиялық тақтаның құрамына кіретін микроэлементтер аралас сілекейден туындайтынын аңғаруға болады.

Өт тастары мен өттің микроэлементтері. Өт тастар Омск облысы үшін XRF ММ алынған деректерді талдау кезінде он үш элементтердің астамы 4.10 мас.% жаппай фракциясының бір тобына бөлінді. Өт тастары элементтердің мазмұны туралы эксперименттік деректер былайша кему қатарына жатқызуға болады: Ca, K, Mn, Fe, Cu, Pb, Ti, Zn, V, Ni, Bi, Cr. Осыған орай, кальцийдің құрамы жоғары, хром мен висмут құрамы төменірек, ал кальцийден кейінгі екінші құрамды калий алады. Және де, пигментті тастардың ішінен күмісте анықталды (7,68 мкг/г).

Анализ нәтижесінде тастардың үш тобы анықталды, пайыздық көрсеткішіне байланысты марганецтің, темірдің және мыстың топтары анықталды. Бұл элементтердің жоғары құрамы өттегі тастың жоғарылауынан туады, басқа микроэлементтермен салыстырғанда.

Орташа есеппен алынған элементтердің бір біріне ұқсамайтын құрамы бойынша өт тастары зерттелді. Бірінші үлгідегі үшін қорғасын құрамы өтті тастарда орташа мән 50 рет асып түседі. Екінші холеолитте сынап құрамы 12 есе, орташа алғанда. 10 рет орташадан төмен: үшінші таста барынша мыс құрамы мыс орташа үлгідегі қарағанда 290 есе артық, темір, 59 есе артық, ал 310 рет висмут атап өтуге болады, бұл сол ең аз никель құрамын атап өтуге болады.

Омск облысының қоршаған орта жағдайларына байланысты осы үлгілерді, және осындай жағдайларда адам ағзасындағы болып жатқан нақты физиологиялық процестермен байланысты таңдалған үлгілерде микроэлементтер бөлу Mn, Fe және Cu құрамы жоғары болуы мүмкін. Гидрометеорология және қоршаған ортаны мониторинг Обь-Ертіс облысаралық аумақтық басқармасының мәліметі бойынша, Ертіс марганец (44 жол берілетін шекті шоғырлануын), темір (24), мыс (23) мырыш (14) және марганец Оми концентрациясы және мыс қамту 100-ден астам MPC қосылыстарымен ластанған[19].

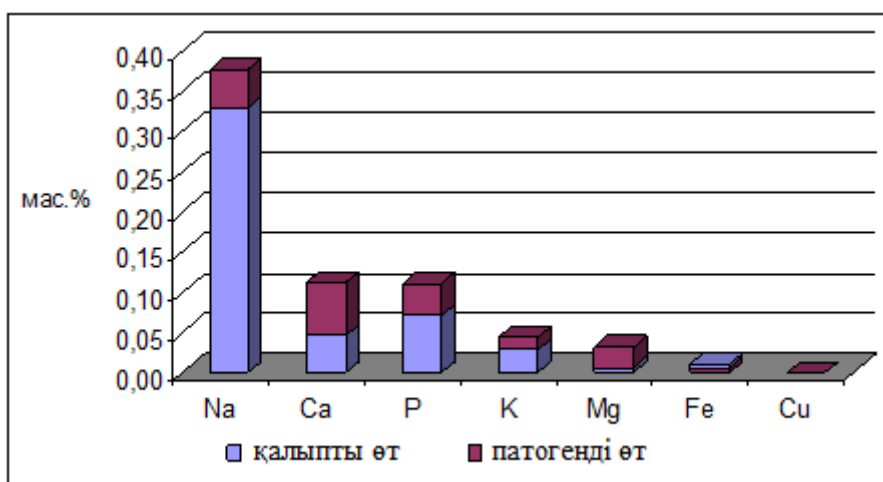
Омск коллекциясынан алғандағы (әдеби мәліметтер) [2] Забайкалье мен Новосибирскті (4-кесте) [20] салыстырғанда хелеолит құрамына кіретін спектрлер қосылыстары көп таралған.

4-кесте – Өт тастарындағы микроэлементтердің мөлшері

Элемент	Әдеби мәліметтер (Новосибирск)		Тәжірибелік берілгендер (Омск)		Әдеби мәліметтер (Забайкалье)	
	Үлгілер саны	Орташа мөлшері, мас.%	Үлгілер саны	Орташа мөлшері, мас.%	Үлгілер саны	Орташа мөлшері, мас.%
Ca	19	2,340	12	2,0721	207	6,395
K	19	0,0580	12	0,0735	–	–
Mn	19	0,0426	12	0,0085	207	0,076
Fe	19	0,0604	12	0,0058	207	0,285
Cu	19	0,0433	12	0,0033	207	0,018
Pb	19	0,0011	12	0,0025	57	0,002
Ti	19	0,0020	12	0,0016	207	0,011
Zn	19	0,0055	12	0,0011	–	–
V	19	0,0011	12	0,0006	194	0,0012
Ni	–	–	12	0,0005	2	0,0012
Bi	–	–	8	0,0005	8	0,002
Cr	19	0,0039	12	0,0005	207	0,018
Hg	–	–	4	0,0004	–	–
Br	19	0,0022	12	0,0007	–	–
Sr	19	0,0015	12	0,0005	–	–
Se	19	0,0007	12	0,00003	–	–

Забайкалье аймағында Омсктегідей кең таралған элемент болып кальций табылады. Әлбетте, өт тастар түрлі өңірлердің микроэлементтер құрамы олардың әрқайсысының табиғи және техногендік сипаттағы ерекшеліктермен сипатталады.

[20] айтуынша, тәжірибелік үлгі мен микроэлементтердің өт құрамы ерекшеленеді: P, Ca, K, Mg, Fe және KO: төмендегідей эксперименттік деректермен салыстырғанда өт басым элемент өт тастарындағы элементтердің бірізділігі кейін, натрий болып табылады. Біз өт операциялық элементтерін қамтамасыз ету үшін өт бірқатар зерттеген қандай байланысты ол тастар алып тастау операциялар кезінде өт тас бар науқастарда алынды. Өттің құрамынан тоғыз элемент анықталды, олардың құрамы 10^{-4} мас.% тең (3-сурет).



3-сурет – Қалыпты және патогенді өттегі элементтердің қатынасы

Өттегі элементтердің пайыздық көрсеткішінің төмендеуіне байланысты мына қатар бойынша орналасқан: Na, Ca, P, K, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn. Әдебиеттегі мәліметтерге сүйене отырып [20], өттегі үстемді элемент компонентті ретінде натрий алынады. Жоғарыда айтылған, элемент құрамы бойынша натрийдан кейінгі екінші орынды кальций алады, ал қалған элементтер қайталады. Патогенді өттің құрамындағы P және K 1,5 есе норманы бұзады, кальций 2,5 есе көп, және темір 3,5 есе физиологиялық құрамнан аз. Алынған мәліметтер өттегі тастағы этиологиялық түсініктер үшін өте маңызды болғандықтан, тас қалыптасатын ортаның көрсеткішін бағалауға мүмкіндік береді.

Қорытынды. РФА СИ және АЭС-ИСП әдістері арқылы Омск облысындағы тұрғындардың патогендік биоминералдарының элемент құрамдарының үлгілері жасалынды. Аймақтық табиғи және технологиялық фон байланысты шығарылған түрлі патогенді пайдалы қазбаларды элементтік құрамының ерекшеліктері көрсетілген. K, Zn, Ba, Zr, Rb, Mn, Fe, Cu, Ti, V, Ni элемент құрамы фосфат типті, тістік, сілекейлік және өттік тастар тобында кездесетіні анықталды. Органикалық минералдардың құрамында мыс, темір, никель сынды элементтердің құрамының жоғарылауы Омск қаласының қоршаған ортасына байланысты екенімен байланыстыруға болады. Омск – Сібір аумағындағы бірден бір кең орын алатын өндірістік және административті орталықтардың бірі.

Қоршаған ортадағы органикалық-топтар мен бөлшектердің элементтік құрамын кешенді анықтау адам ағзасына зиянды заттардың көздерін анықтау және жою, сондай-ақ, адам денсаулығына қоршаған ортаның ластану әсерін орнатуға мүмкіндік береді.

Зерттеулерді Ресейдің Іргелі Зерттеулер қоры бөлшектен қаржыландырды (№ 15-33-50250 мол_нр).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Голованова О.А., Борбат В.Ф. Почечные камни. М.: Медицинская книга, 2005. 171 с.
- [2] Кораго А.А. Введение в биоминералогию. СПб: Недра, 1992. 280 с.
- [3] Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. 496 с.
- [4] Трунин М.А., Вепринцев И.И., Руденко Е.И. Профилактика болезней солевого обмена. Л.: Знание, 1980. 36 с.
- [5] Голованова О.А., Пятанова П.А., Красногорова Е.В. Определение условий формирования малорастворимых соединений уролитов // Известия ВУЗов. Серия «Химия и химическая технология». 2003. Т. 46. №2. С. 94-97.
- [6] Голованова О.А., Пятанова П.А., Борбат В.Ф. Исследование состава и строения почечных камней с помощью методов рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии // Известия ВУЗов. Серия «Химия и химическая технология». 2002. Т. 45. № 1. С. 64-67.
- [7] Голованова О.А. Комплексное изучение почечных камней (обзор) // Известия ВУЗов. Серия «Химия и химическая технология». 2004. Т. 47. № 1. С. 3-12.
- [8] Wandt M.A.E., Underhill L.G. Covariance biplot analysis of trace element concentrations in urinary stones // J. British journal of urology. 1988. № 1. P. 474-481.
- [9] Бородин Е.А. Биохимический диагноз. Ч.1. Благовещенск, 1989. 77 с.
- [10] Потапов С.С., Пальчик Н.А., Мороз Т.Н. Сравнительный анализ минерального состава уролитов жителей Челябинской и Новосибирской областей // Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологи. Сыктывкар. 2000. С. 113-114.
- [11] Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Чиглинцев А.Ю., Лукьянов Л.Я. Металлические частицы в почечных камнях как индикатор профессиональной деятельности пациентов // Минералогия техногенеза – 2004: Научное издание. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. С. 105-114.
- [12] Шуберт Г., Чудновский М.В., Брин Г., Тыналиев М.Т. и др. Особенности химического состава и структуры мочевых камней и их распространенность в городах Москве, Берлине и Киргизской ССР // Урология и нефрология. 1990. № 5. С. 49-54.
- [13] Baryshev V.B., Kulipanov G.N. and Skrinisky A.N. Handbook on Synchrotron Radiation. Elsevier. Amsterdam. 1991. V. 3. P. 639.
- [14] Ткаленко А.Ф. Влияние физико-химических характеристик слюны, слюнных и зубных отложений на исход лечения больных слюнокаменной болезнью. Автореф. канд. дис. М., 2004. С.16-24.
- [15] Франк-Каменецкая О.В., Голубцов В.В., Пихур О.Л., Зорина М.Л., Плоткина Ю.В. Нестехиометрический апатит твердых тканей зубов человека (возрастные изменения) // Журн. ЗМО. 2004. №5. С. 104-109.
- [16] Кудряшов В.И., Серебряков А.С. Использование физических методов элементного анализа для определения влияния окружающей среды на организм человека // Экологическая химия. 2003. №12. С.179-189.
- [17] Пилат Т.Л. Зубной камень и его влияние на ткани пародонта // Стоматология. 1984. №3. С.88-90.
- [18] Галиулина М.В., Загора Л.К., Анисимова И.В. Электролитные компоненты смешанной слюны человека в условиях камнеобразования в полости рта // Кариес зубов и его осложнения. Сб. научн. тр. Омск, 1991. С. 25-27.
- [19] Куркин Б. Медно-марганцевый Иртыш // Комсомольская правда. Омск. 5 июля. 2002.
- [20] Пальчик Н.А., Столповская В.Н., Мороз Т.Н. и др. Фазовый и элементный состав желчных камней // Неорганическая химия. 2003. Т.48. № 12. С. 2080-2085.

REFERENCES

- [1] Golovanova O.A., Borbat V.F. Kidney stones. M.: *Meditsinskaya Kniga*, **2005**, 171 p. (in Russ.).
- [2] Korago A. Introduction to biomineralogy. St. Petersburg: *Nedra*, **1992**, 280 p. (in Russ.).
- [3] Avtsyn A.P., Zhavoronkov A.A., Risch A., Strochkova L.S. Mikroehlementozy cheloveka. M.: *Meditsina*, **1991**, 496 p. (in Russ.).
- [4] Trunin M.A., Veprintsev I.I., Rudenko E. Disease prevention salt exchange. L.: *Znanie*, **1980**, 36 p. (in Russ.).
- [5] Golovanova O.A., Pyatanova P.A., Krasnogorova E.V. *Izvestiya VUZov. Seria «Khimiya I khimicheskaya tehnologiya»*, **2003**, 46(2), 94-97 (in Eng.).
- [6] Golovanova O.A., Pyatanova P.A., Borbat V.F. *Izvestiya VUZov. Seria «Khimiya I khimicheskaya tehnologiya»*, **2002**, 45 (1), 64-67 (in Eng.).
- [7] Golovanova O.A. *Izvestiya VUZov. Seria «Khimiya I khimicheskaya tehnologiya»* **2004**, 47(1), 3-12 (in Eng.).
- [8] Wandt M.A.E., Underhill L.G. *J. British journal of urology*, 1988, 1, 474-481 (in Eng.).
- [9] Borodin E.A. Biochemical diagnosis. *Blagoveshchensk*, **1989**, 1, 77 p. (in Russ.).
- [10] Potapov S.S., Thumb N.A., Moroz T.N. Mineralogy and Life: biomineral homologs, *Syktvykar*, **2000**, 113-114 (in Russ.).
- [11] Sokol E.V., Maksimova N.V., Nigmatulin E.N., Chiglintsev A., Lukyanov L.Y. Mineralogy technogenesis-2004: Scientific publication. *Miass: Yimin UB RAS.-2005*, 105-114 (in Russ.).
- [12] Schubert G., Chudnovsky M., Breen G., Tynaliev M.T., et al. *Urology and nephrology*, **1990**, 5, 49-54 (in Russ.).
- [13] Baryshev V.B., Kulipanov G.N., Skrinisky A.N. Handbook on Synchrotron Radiation, Amsterdam: *Elsevier*, **1991**, 3, 639 p. (in Eng.).
- [14] Tkalenko A.F. Influence of physical and chemical properties of saliva, saliva and dental plaque on the outcome of treatment of patients with disease sialolithic. Cand. Dis. M.: **2004**, 16-24 (in Russ.).
- [15] Frank Kamenetskaya O.V., Golubtsov V.V., Pihur O.L., Zorina M.L., Plotkin Y. *Journal of ZMO*, **2004**, 5, 104-109 (in Russ.).
- [16] Kudryashov V.I., Serebryakov A.S. *Ecologicheskaya Khimiya*, **2003**, 12, 179-189 (in Russ.).
- [17] Pilate T.L. *Stomatology*, **1984**, 3, 88-90 (in Russ.).
- [18] Galiulina M.V., Zakora L.K., Anisimov I.V. Caries and its complications, *Kol. Nauka. tr.Omsk*, **1991**, 25-27 (in Russ.).
- [19] Kurkin B. Copper-manganese Irtysh, *Komsomolskaya Pravda*, Omsk (5th of July), **2002** (in Russ.).
- [20] Thumb N.A., Stolpovskaya V.N., Moroz T.N., et al. *Neorganicheskaya Khimiya*, **2003**, 48(12), 2080-2085 (in Russ.).

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПАТОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ
КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЯДА РЕГИОНОВ

О. А. Голованова¹, Ш. К. Амерханова², М. Ж. Журинов³, А. С. Уали²

¹Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, Россия,

²Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Казахстан,

³Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: патогенность, минералы, почечные, зубные, желчные камни.

Аннотация. Цель исследования – это изучение элементного состава патогенных минералов в качестве показателя экологического состояния ряда регионов. Состав патогенных минералов изучен теоретически и экспериментально. В исследованиях используются элементный анализ, рентгено-флуоресцентный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой. С помощью рентгено-флуоресцентного элементного анализа проанализирована коллекция из 170 почечных, 89 зубных и 120 желчных камней пациентов Омского региона. По результатам эксперимента в составе почечных камней обнаружено 36 элементов, зубных – 14, желчных – 13 элементов. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) установлен элементный состав образцов ротовой жидкости и желчи. Данные по микроэлементному составу патогенных минералов могут служить индикатором экологического состояния региона.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 77 – 81

**ANODIC DISSOLUTION OF ZINC ELEKTRODE
IN THE SOLUTION OF SODIUM SULFITE****A. E. Konurbaev, A. S. Myryshova, A. B. Baeshov**

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

E-mail: bayeshov@mail.ru, ardak_zink@mail.ru

Key words: sodium sulfite, electrolyze, concentration, direct current, anode, polarization, zinc electrode

Abstract. In this article was shown anodic dissolution of zinc electrode in sodium sulfite solution. By the formation of zinc hydroxide and zinc acid. The obtained of zinc sulfite was identified using electrochemical method. During the research the influence of different parameters for dissolution of zinc electrode output were investigated which; the current density, the concentration of Na_2SO_3 and the concentration of solution. When anodic polarization the influence of current density for current output of zinc electrode in sodium sulfite were investigated from 50 to 250 A/m^2 at anodic space formed $\text{Zn}(\text{OH})_2$ which white color and poorly soluble. At anodic polarization for current output electro chemical dissolution of zinc electrode in sodium sulfide was reached. It was shown that by the increasing the current output of zinc electrode dissolution decreased from 118% to 77% the decrease for dissolution at formation of zinc hydroxide on the electrode, and that could be passivated the process of zinc electrode's dissolution. The influence of temperature was investigated, during the polarization was identified that by the increasing of electrolyte temperature to 60°C ; the current output of zinc dissolution was decreased because at high temperature formatted metal oxides were electrode surface are passivated

УДК 541.13

**МЫРЫШ ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ НАТРИЙ СУЛЬФИТІ
ЕРІТІНДІСІНДЕ АНОДТА ЕРУІ****Ә. Е. Қоңырбаев, А. С. Мырышова, А. Б. Башов**

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

Тірек сөздер: натрий сульфиті, электролиз, концентрация, тұрақты ток, анод, поляризация, мырыш электроды.

Аннотация. Мақалада мырыш электродын натрий сульфиті ерітіндісінде анодта еруі негізінде мырыш гидроксиді мен оксиді қосылыстарының түзілетіні көрсетілді. Мырыштың оттекті қосылыстарын электрохимиялық әдіспен алу мүмкіншіліктері анықталды. Зерттеу барысында мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымына: ток тығыздығының, Na_2SO_3 концентрациясының және ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды. Анодты токпен поляризацияланғанда мырыш электродының натрий сульфиті ерітіндісінде еруінің ток бойынша шығымына мырыш электродындағы ток тығыздығының әсері $50\text{-}250 \text{ A/m}^2$ аралығында зерттелінді. Мырыш аноды аумағында ақ түсті тұнба түзіле бастады, яғни ерігіштігі төмен $\text{Zn}(\text{OH})_2$ және ZnO түзіледі. Анодты токпен поляризацияланған мырыш электродының электрохимиялық еру ерекшелігі натрий сульфиті концентрациясы $0,25\text{н} - 1,0\text{н}$ аралығында зерттелінді. Натрий сульфиті концентрациясын 1н -ға дейін жоғарылатқанда мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымы 118% -дан 77% -ға дейін төмендейтіндігін көрсетті. Жоғары концентрацияда мырыш еруінің ток бойынша шығымының төмендеуі электрод бетінде мырыш гидроксиді қосылысының түзілуіне байланысты пассивация бастауымен деп түсіндіруге болады. Мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымына ерітінді температурасының әсері қарастырылды. Поляризациялау барысында электролит температурасын 60°C -қа дейін жоғарылатқанда мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымының төмендейтіндігі анықталды. Бұл құбылыста жоғары температурада электрод бетінде метал оксидтерінің байланысты пассивация құбылысының орын ала бастауымен түсіндіруге болады.

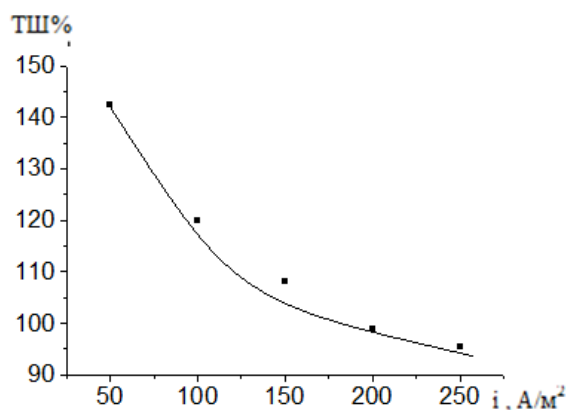
Электрохимия ғылымы, уақыт өте біртіндеп өркендеп -химия, металлургия өндірістеріне өз үлесін қосып, жоғары деңгейдегі жетістіктерімен ерекшеленуде [1, 2]. Одан электрохимиялық тәсілдер – басқа химиялық ток көзі - батарея (біріншілік ток көзі), аккумулятор (екіншілік ток көзі), бейорганикалық заттарды синтездеуде металдарды коррозиядан қорғау мақсатында, қоршаған ортаны қорғаудың электрохимиялық әдістерін жасауда, электроника салаларында кеңінен қолданыс тауып келеді.

Қазіргі кезде металл қалдықтарын электрохимиялық тәсілмен өңдеу саласындағы жетістіктердің бірі, сол металдардың бейорганикалық таза қосылыстарын алудың қарапайымдылығы. Мысалы, электрохимиялық жолдармен, яғни стационарлы және стационарлы емес токтармен поляризациялау арқылы металдардың түрлі бейорганикалық қосылыстарын алуға болатындығы [3, 4] жұмыстарда көрсетілген. Сондықтан мырыштың сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиеттерін зерттеудің теориялық және практикалық та маңызы зор.

Мырыш электродының электрохимиялық қасиеттер профессор А. Баешовтың жетекшілігімен жүргізілген ғылыми жұмыстарында жан-жақты қарастырылған [5-20].

Бұл мақалада натрий сульфиті ерітіндісінде мырыш электродының анодты токпен поляризациялау арқылы оның әр түрлі қосылыстарын алу мақсатында зерттеулер жүргізілді. Зерттеу барысында мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымына: ток тығыздығының, Na_2SO_3 концентрациясының және ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды.

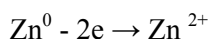
Зерттеулер электрод кеңістіктері бөлінбеген электрохимиялық шыны ұяшықта жүргізілді. Анод ретінде мырыш пластинкасы қолданылды, ал катод қызметін графит электроды атқарды. Металл электродының салмағының өзгеруіне қарап, олардың ток бойынша шығымдары есептелінді.



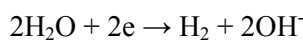
$\text{Na}_2\text{SO}_3=0,25\text{н}; \tau=0,5\text{с}; t= 25^\circ\text{C}$

1-сурет – Анодты поляризацияланған мырыш электродтарының натрий сульфиті ерітіндісінде еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері

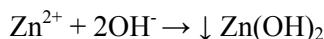
Анодты токпен поляризацияланғанда мырыштың еруіне мырыш электродындағы ток тығыздығының әсері $50\text{-}250\text{A/m}^2$ аралығында зерттелінді (1-сурет). Мырыш электродындағы ток тығыздығы 50A/m^2 болғанда, мырыштың екі валентті иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымы 142% болса, 250A/m^2 - 105% дейін төмендейді. Анодта мырыш ионизацияланып, оның иондары түзіледі:



Ал катодта, сутегі иондары бөлініп, ерітіндіде гидроксид-иондары жинақталады:

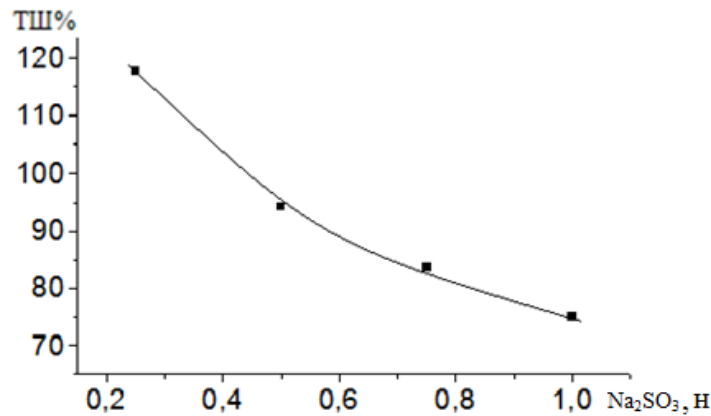


Мырыш аноды аумағында ақ тұнба түзіліп біртіндеп электролиз түбіне жинала бастады, бұл құбылыс ерігіштігі төмен $\text{Zn}(\text{OH})_2$ қосылысының түзілуімен байланысты:



Мырыштың еруінің ток бойынша шығымының 100% жоғары болуын, бұл металдың потенциалының теріс болуына байланысты, химиялық еруімен түсіндіруге болады. Ал ток тығыздығы өскен сайын мырыштың еруінің ток бойынша шығымының аздап төмендеуін, электрод бетінің $Zn(OH)_2$ қосылысының қапталуымен байланысты.

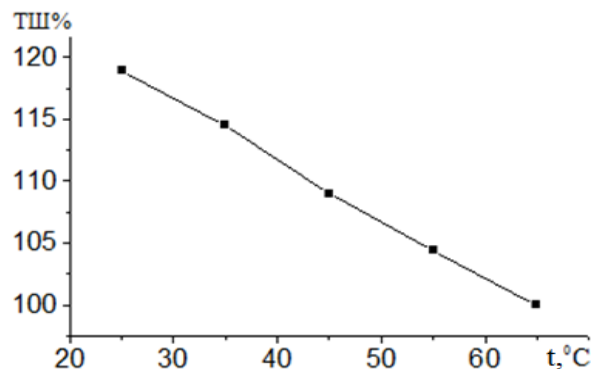
Анодты токпен поляризацияланған мырыш электродының электрохимиялық еру ерекшелігі натрий сульфиті концентрациясы 0,25н - 1,0н аралығында және мырыш электродындағы ток тығыздығы $100A/m^2$ кезінде зерттелінді. Натрий сульфиті концентрациясын 1н дейін жоғарылатқанда мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымы 118%-дан – 77%-ға дейін төмендейтіндігін көрсетті (2-сурет). Жоғары концентрацияда мырыш еруінің ток бойынша шығымының төмендеуі электролит бетінде мырыш гидроксиді қосылысының түзілуіне байланысты пассивациялануымен байланысты деп түсіндіруге болады.



$i=100A/m^2$; $\tau=0,5сағ$; $t=25^{\circ}C$;

2-сурет – Анодты поляризацияланған мырыш электродтарының натрий сульфиті ерітіндісінде еруінің ток бойынша шығымына натрий сульфиті концентрациясының әсері

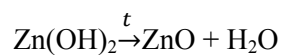
Мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымына ерітінді температураның әсері зерттелінді (3-сурет). Поляризациялау барысында электролит температурасын $60^{\circ}C$ -қа дейін жоғарылатқанда мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымының төмендейтіндігі анықталды. Бұл құбылысты, жоғарғы температураларда түзілетін өнімдердің, электродты пассивациялануымен байланысты деп түсіндіруге болады.



$Na_2SO_3=0,25н$; $i=100A/m^2$; $\tau=0,5сағ$;

3-сурет – Анодты поляризацияланған мырыштың еруінің ток бойынша шығымына ерітінді температурасының әсері

Жоғары температураларда мырыш гидроксидінің дегидратацияланып, өз оксидіне өтетіндігі анықталды:



Электрод кезінде алынған тұнбаның химиялық және рентгенофазалық анализ нәтижелері $Zn(OH)_2$ және ZnO қосылыстарының түзілетіндігін көрсетеді.

Қорыта айтқанда, мырыш электродының натрий сульфиті ерітіндісіндегі анодты еруі алғаш рет зерттелді. Зерттеу нәтижелері төменгі температураларда мырыш гидроксидінің, ал жоғары температурада мырыш оксидінің түзілетіндігін көрсетті.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Современная электрохимия, Наука, Москва, 1965. –С. 110
- [2] Баешов А, Баешова А.К, Жұрынов М. Электрохимия әлемінде, Рауан, Алматы 1993, - С 66
- [3] Баешов А. Электрохимический методы извлечения меди, халькогенов и синтез их соединений. Алматы: Наука, 1990, 107 с.
- [4] Баешова А. Электрохимические процессы при поляризации промышленным переменным током // Материалы международной научно-практической конференции «Современные состояние и перспектива развития науки, образования в Центральном Казахстане». Караганда, 2008, С 205-209.
- [5] Баешов А. Битұрсын С. Электрохимические поведения цинка в щелочной среде //Материалы международный научно - практической конференции «Комплексная переработка минерального сырья» Караганда, 2008 С. 431-433.
- [6] Баешов Ә.Б., Жұрынов М.Ж., Баешова А.К. Электрохимия негіздері. Түркістан, 2001.-148с.
- [7] Kichimoto А. Сверхтонкий порошок оксида цинка // Finish and Paint. - 1997. -№12. -С. 27-33.
- [8] Фурсенко В. Ф., Эстрин И. А. Получение ZnO с заданными свойствами // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1983. - № 2. - С. 7-8.
- [9] Бахвалов Г.Т.Скоростное электроосаждение меди и цинка из цианистых электролитов при периодическом изменении направления постоянным током // Вест. инж. и техн.-1953.№ 4.-С.8-26.
- [10] Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. - 2011. № 2, - 3-23с.
- [11] Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации промышленным переменным током. Материалы Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы развития науки, образования в Центральном Казахстане», Караганда, 2008, -209-214с.
- [12] Баешов А.Б., Бейбитова А., Борова Е.Н., Омелянович Е., Бревнова Е.Ф. электрохимическое поведение меди, титана, свинца, олова, алюминия при поляризации переменным током // Нестационарные электрохимические процессы: Тезисы докладов. – Барнауыл, 1989. – С.63.
- [13] Способ получения оксида цинка Инновационный патент РК № 21329 от 27.05.08, бюл. № 6, 2009 Битұрсын С. Баешова А.К. Баева К.Ж.
- [14] Способ получения фосфата цинка Инновационный патент РК № 24693 от 12.11.10 Битұрсын С. Баешова А.К. Сарбаева Г.
- [15] Способ получения уксуснокислого цинка (ацетата цинка) Иннов.патент РК № 28703 от 30.07.13, Бюл. № 7 от 15.07.2014 Битұрсын С.С. Сарбаева Г.Т.
- [16] Битұрсын С., Баешов А.Б., Журинов М.Ж. «Стационарлы емес токпен поляризацияланған мырыш электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі еруі» Хабаршы, Алматы - 2012, №2, 45-49 б.
- [17] Битұрсын С., Баешов А.Б., Айнымалы токпен поляризацияланған мырыш электродының натрий нитраты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті «Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институтында қыркүйекте өтетін Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институтының «Минералды шикізатты кешенді ұқсату» Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының материалдары» Қарағанды, 2013
- [18] Битұрсын С., Баешов А.Б., Журинов М.Ж. «Стационарлы емес токпен поляризацияланған мырыш электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі еруі» Хабаршы, Алматы - 2012, №2, 45-49 б.
- [19] Баешов А.Б., Урумбаева А.Ә., Жұрынов М.Ж. Алтын электродының айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиетіне Cl^- иондарының әсері //ҚР Мемлекеттік сыйлығының лауреаты, профессор Ә.Баешовтың 60-жылдығына арналған «Экология, білім және ғылым» республикалық ғылыми-теориялық конференциясы.- Кентау, 2006. – 120-122 С.
- [20] Коробочкин В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока. – Томск, 2004 – 5-7 С.

REFERENCES

- [1] Damascene B.B, Peter O. Modern electrochemistry, *Nauka, Moscow*, 1965, 110 p (in Russ).
- [2] Baeshov A Baeshova AK, Zhurinov M. In the world of electrochemistry, *Rauan, Almaty*, 1993, 66 p (in Kaz).
- [3] Baeshov A. Electrochemical methods to extract copper, chalcogen and synthesis of compounds. *Almaty: Nauka* 1990, 107 p (in Russ).
- [4] Baeshova A. Electrochemical processes priopolyarizatsii industrial AC Proceedings of the international scientific - practical conference "Modern state and prospects of development of science and education in Central Kazakhstan." *Karaganda*, 2008, 205-209 (in Russ).
- [5] Baeshov A., Bitursyn S. Proceedings of the international scientific-practical conference "Complex prerabotka mineral resources" *Karaganda*, 2008, 431-433 (in Russ).
- [6] Baeshov A.B. Zhurynov M.J. Baeshova A.K. Fundamentals of electrochemistry. *Turkistan*, 2001, 148 p (In Kaz).

- [7] Kichimoto A. Ultra-thin zinc oxide powder *Finish and Paint*, **1997**, 12, 27-33 (in Russ).
- [8] Fursenko B.F., Estryn Y.A., Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye, **1983**, 2, 7-8 (in Russ).
- [9] Bahvalov G.T. West. Ing i tehn **1953**, 4, 8-26 (in Russ.)
- [10] Baeshov A.B. Proceedings of National Academy of Sciences of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series. *Vestnik NAN RK*, **2011**, 2, 3-23 (in Russ).
- [11] Baeshov A. Electrochemical polarization processes in industrial alternating current. International scientific and practical conference, *Karaganda*, 2008, 209-214 (in Russ).
- [12] Baeshov A.B., Beybitova A., Borova E.N. Non-stationary electrochemical processes; Tezis dokladov, *Barnaul*, **1989**, 63 p (in Russ).
- [13] A method for producing a zinc oxide Innovation patent of RK from 27.05.2008 № 21329, Bul Number 6, **2009**, Bitursyn S., Baeshova A.K. Baetovo K.J.
- [14] A method for producing a zinc phosphate Innovative patent RK № 24693 from 12.11. **2010**, Bitursyn S.S, Baeshova A.K., Sarbayeva G. (in Russ).
- [15] A process for producing acetic acid, zinc (zinc acetate) Innov.patent Kazakhstan number 28703 on 07/30/13. Bul. № 7 of 07.15. **2014**, Bitursyn S.S, Sarbayeva G.T (in Russ).
- [16] Bitursyn S.S., Baeshov A.B., Zhurinov M.J. "The melting of the non-stationary current polarized solution of sodium sulfate and zinc electrode" Bulletin, **2012**, number 2, 45-49 (in Kaz).
- [17] Bitursyn S.S., Baeshov A.B. "Chemical Metallurgy, Chemical and Metallurgical Institute after named J. Abishev the complex processing of mineral raw materials," International scientific – practical conference" *Karaganda*, **2013** (in Kaz).
- [18] Bitursyn S., Baeshov A.B., Zhurinov M.J. Habarshy, *Almaty*, **2012**, 2, 45-49 (in Kaz).
- [19] Baeshov A.B. Zhurinov M.J. Urumbaeva A.A. laureate of the State bonus Republics of Kazakhstan, on 60-th anniversary of professor of A.Baeshov " of environment, educations and sciences " Republican scientific-theoretical conference, *Kentau*, **2006**, 120-122 (in Kaz).
- [20] Koroboshkyn B.B. Prozesy polucheniya nanodispersnyh oksydov s ispolzobanyem elektrohimicheskogo okysleniya metallov pry deystviy peremennogo toka, *Tomsk*, **2004**, 5-7 (in Russ).

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЦИНКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРЕ СУЛЬФИТА НАТРИЯ

А. Е. Конурбаев, А. С. Мырышова А. Б. Башов

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

Ключевые слова: сульфит натрия, электролиз, концентрация, постоянный ток, анод, поляризация, цинковый электрод.

Аннотация. Показана возможность образования оксида и гидроксида цинка в результате анодного растворения цинкового электрода в растворе сульфита натрия. Показана возможность получения кислородных соединений цинка электрохимическим методом. В ходе исследований рассмотрено влияние плотности тока, концентрация Na_2SO_3 и температуры раствора на выход по току растворения цинка. Исследовано влияние плотности тока на ВТ растворения анодно-поляризованного цинкового электрода в растворе сульфита натрия в диапазоне $50\text{-}250 \text{ A/m}^2$. В анодном пространстве образуется осадок белого цвета, который идентифицирован как малорастворимый гидроксид цинка -Zn(OH)_2 . Особенность электрохимического растворения цинкового электрода при анодной поляризации в зависимости от концентрации сульфита натрия исследовано в диапазоне концентраций $0,25\text{н} - 1,0\text{н}$. Показано, что при увеличении концентрации сульфита натрия до $1,0 \text{ н}$ ВТ растворения цинкового электрода уменьшается от 118% до 77% . Снижение ВТ растворения цинка при высоких концентрациях раствора объясняется тем, что происходит пассивация вследствие образования гидроксида цинка на поверхности электрода. Рассмотрено влияние температуры раствора на ВТ растворения цинкового электрода. Установлено, что в процессе поляризации повышение температуры электролита до 60°C приводит к снижению ВТ растворения цинкового электрода. Данное явление можно объяснить тем, что при высокой температуре поверхность электрода пассивируется вследствие образования оксида металла.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 82 – 88

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED CATALYSTS BASED ON PALLADIUM FOR NEUTRALIZING OF HARMFUL EMISSIONS OF MOTOR TRANSPORT

A. T. Massenova, **Sh. A. Gil'mundinov**, D. Sh. Kassenova, L. R. Sassykova,
K. S. Rakhmetova, V. N. Bunin, Zh. T. Basheva, A. K. Ussenov

«D. V. Sokolsky Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry» JCC, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: dilara.kasenova@mail.ru

Key words: ecology, motor transport, exhaust gases, catalysts, cleaning, palladium

Abstract. Reducing of emissions of vehicles to international standards now possible only with catalytic methods. Aim of the work the test of a palladium catalyst in the process of cleaning the exhaust gases of vehicles on the installation of catalytic tubular reactor with integral type, and optimized parameters of the catalyst bed.

Catalysts on the basis of metal organic compounds were developed and tested in reactions of oxidation of CO, C₃H₈ and in reactions of reduction of NO_x. Concentration of palladium was varied - from 0.1 to 0.2 weight of %. The method of preparation of the catalyst includes impregnation of the carrier with a secondary active layer of oxide of an alumina by water solution of compound of palladium, the subsequent drying and heat treatment. It was established that, the promotion of catalysts by acetates of metals considerably increases activity of catalysts in reaction of reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons. Metals of platinum group provide high activity, heat stability.

Block catalysts on a basis the metal organic of compounds of platinum are developed and reactions of oxidation of CO, C₃H₈ and reduction of NO_x in the wide temperature interval are studied. Reduction of NO_x at various catalysts, at 300° C shows high degree transformation – from 35% to 59%. Extent of transformation of CO at various (200-500°C) is oxidized from 93.2 to 100%, and C₃H₈ at high temperatures 500°C is reached 100% of oxidation.

The catalysts were studied by various physico- chemical methods of research. With the electron microscope, the distribution of active catalyst component on the entire surface of the corrugated medium was shown. It is found that the active metal is distributed throughout the carrier surface substantially uniformly.

УДК 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

АВТОКӨЛІКТЕРДІҢ УЛЫ ТАСТАНДЫЛАРЫН БЕЙТАРАПТАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ ПАЛЛАДИЙ НЕГІЗІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРДЫ СИНТЕЗДЕУ

A. T. Масенова, **Ш. А. Гильмундинов**, Д. Ш. Касенова, Л. Р. Сасыкова,
К. С. Рахметова, В. Н. Бунин, Ж. Т. Башева, А. К. Усенов

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

Тірек сөздер: экология, автокөлік, шығынды газдар, катализаторлар, тазалау, палладий.

Аннотация. Автокөліктердің зиянды шығындыларын халықаралық нормаға сай төмендетуді қазіргі таңда тек катализдік әдіспен жүзеге асыруға болады.

Жұмыстың мақсаты - интеграл типтес құбырлы реакторлы катализдік қондырғыда және катализатордың оңтайландырылған параметрлері қабатында автокөліктің тастанды газдарын тазарту процестерінде палладий негізіндегі катализаторларды сынау.

Палладий қоспалары бар металорганикалық негізіндегі блокты катализаторлар өңделді, CO, C₃H₈-ді тотықтыру реакциясы кезіндегі әсері және NO_x-тің түрлі температурада тотықсыздану процестері зерттелді. Палладий концентрациясы 0,1-ден 0,2 салмақ % өзгертілді. Катализаторларды дайындау әдістері қатарына тасымалдағышқа алюминий оксидін палладий қосылыстары ерітінділерімен активті қабатта сіңдіру, әрі қарай кептіру және термоөңдеу әдістері жатады. Азот оксидін көмірсутектермен тотықсыздандыру реакцияларында катализаторларды металл ацетаттарымен промоторлау катализаторлардың активтілігін едәуір жоғарылататындығы анықталды. Платина тобының металдары жоғары активтілікті және термотұрақтылықты қамтамасыз етеді.

Платинаның металорганикалық қосылыстары негізіндегі блокты катализаторлар жасалынып, олар кең температуралық интервалда CO, C₃H₈ тотықтыру және NO_x тотықсыздандыру реакцияларында зерттелді. NO_x әр түрлі температурада тотықсыздандырылды, 300°C температурада жоғары алмасу дәрежесін көрсетіп отыр - 35%-тен 59% дейін. CO алмасу дәрежесі әр түрлі температурада (200-500°C) - 93,2-ден 100%, ал C₃H₈ тотығуы 500°C температурада 100% дейін барады.

Катализаторлар әр түрлі физика-химиялық әдістермен зерттелді. Электронды микроскоп көмегімен гофрленген тасымалдағыштың бетіндегі катализатордың активті компонентінің орналасуы байқалды. Тасымалдағыш-тың бетінде активті металдың біртекті орналасатындығы анықталды.

Кіріспе. Заманауи қалалар тұрғындарының барлығын атмосфера тазалығы мәселесі қызықтырады және қобалжытады. Әр адамның өз қаласының ауа бассейнін қорғау мәселесіне ерекше назар аударуынан барлық адамзаттың өмір сүру жағдайы мен денсаулығы тәуелді. Автокөлік – қоршаған ортаны ластау-шылардың бірі.

Автокөліктің зиянды тастандыларының негізін төмендегілер құрайды: көміртегі оксиді, көмірсутектер және азот оксидтері, алайда тұрғындар денсаулығына қауіпті канцерогенді заттар (құрым, бензол, қорғасын, 1,3-бутадиен) және органикалық заттар (формальдегид, акролеин, толуол, ксилолдар) [1-6].

Автокөліктердің зиянды тастандыларын халықаралық нормаға сай төмендету қазіргі таңда тек катализдік әдіспен жүзеге асыруға болады. Өндіріс орындары мен автокөліктерден шығатын зиянды тастандыларды катализдік тазалау - атмосферадағы зиянды заттар көлемінің айтарлықтай азаюына септігін тигізеді және әлемнің алдыңғы қатарлы мемлекеттерінде қолданысқа ие. Тазалау катализаторларына қазіргі таңда талап қатаң: катализаторлар жоғары активті, көлемі мен бағасы төмен болуы керек. Негізгі металл оксидтері кобальт оксиді, мыс хромиті мен хром оксиді сияқты CO және көмірсутектерді активті тотықтыру катализаторы болғанымен, асыл металдар өзінің жоғары катализдік активтілігіне ие және іштей жану қозғалтқышының шығаратын шығынды газдарын тазалауға сай келеді.

Платина тобының металдары қаныққан көмірсутектерді тотықтыру кезінде жоғары активтілікке ие, күкірттің әсерінен аз дезактивацияланады және құрамы негізгі металл оксидтерінің катализаторларымен салыстырғанда термотұрақты. Негізгі палладий металды катализаторлар төмен температурада жоғары активтілігімен, ұзақ қолданылуымен және көлемді жоғарғы температурада тұрақты жұмыс істеу қасиеттеріне ие. Катализаторлардың көп көлемде пайдалануына байланысты бірқатар ғылыми орталықтардың жұмысы келесі мақсаттарға бағытталған: өңдеу әдістерін жақсартып отырып шығынды азайту немесе активті асыл металдарды жартылай қарапайым металдармен алмастыру. Активті фазаны тасымалдаушыға енгізу дәстүрлі әдістермен дайындалған катализаторлар полидисперсті болып келеді және бөлшектердің тең мөлшерде жайылу қасиетіне ие. Алғаш қолданылған катализаторлар ретінде платина металдарының коллоидтық ерітінділері мен металорганикалық қосылыстарын пайдалану - бұл салада келешегі мол бағыт болып табылады. Металорганикалық қосылыстар синтезделген катализаторлар сіңіру әдісімен алынған. Енгізілген металды катализаторлар бөлшектерінің көлемі бойынша жіңішке болып таралуымен ерекшеленеді. Іштей жану қозғалтқышының шығынды газдарындағы азот оксидтерін қайта тотықсыздандыру және көмірсутектермен CO-ны толығымен тотықтырудағы тиімді катализатордың құрамындағы платина тобының металдарының мөлшерін төмендету үлкен практикалық мәселе. Бөлшектердің көлемі реттелетін, біртекті негізгі коллоидты металдардан тұратын төмен процентті енгізілген катализаторларды синтездеу - осындай катализаторды өңдеуге мүмкіншілік береді [7-13].

Автокөліктердің зиянды қалдықтарын толық тотықтыру процесстеріне арналған жаңа буынды жоғары тиімді катализаторлар жасау Қазақстан Республикасының экологиялық мәселелерін шешуге мүмкіндік береді.

Тәжірибелік бөлім

Жұмыстың мақсаты – көмірсутектерді тотықтыру және азот оксидтерін тотықсыздандыру реакцияларын зерттеу.

Зерттеуге арналған катализаторлар зертханада жасалған әдіс бойынша дайындалып тасымалдағыш ретінде металл блоктары қолданылды (зерттеліп отырған процесс үшін палладийдің металорганикалық қосылыстарының негізінде блокты тасымалдағыш катализаторлары өңделген).

Тастанды газдарды тазалауға арналған металл блокты катализаторларды сынау үшін интегралды типті құбыр тәрізді реакторы бар ағынды қондырғы қолданылды. Көмірсутектер және көміртек оксидтері реакторға дейінгі және кейінгі талдауы 100°C температурада алаулы – ионды детек-торлы 3700 хроматографында жүргізілді. Азот оксидінің талдауын «ОПТОГАЗ – 500.3» газоанализаторында жүргізілді. Құрылғылар таза газдар көмегімен реттелді. Катализаторда зерттеу температурасы 150°C-нен 500°C аралығында 50°C интервалымен өзгерту арқылы жүргізілді. Газ қосын-дыларының көлемді жылдамдығын 24000сағ⁻¹-тан 100000сағ⁻¹-қа ара-лығында өзгертіліп отырды. Зерттеліп отырған газ құрамына көмірсутектер (пропилен, пропан-бутан, метан) көміртек оксиді, азот оксиді, ауадағы оттегі, азот енді. Блокты тасымалдағышты дайыдау үшін ені мен ұзындығы өлшенген, қалыңдығы 50 мкм болатын, ыстыққа төзімді фольга кесіп алынады. Кейіннен фольга гофрленіп, жұмсақ фольгаға гофрленген лентаны қойып, цилиндр тәріздес блок жасап орайды [14-17]. Каналдары ұялы құрылымды металл блокты тасымалдағышқа екінші реттік тасымалдағыш жағылады. Азот оксидтерін тотықсыздандыру және көмірсутектер мен СО- ны тотықтыру реакциясында платиналы катализатордың активтілігін арттыру мақсатында платиналы металдар коллоидты жағдайға келтірілді. Бұл беттігі дамыған, кеуектілігі реттелетін, жоғары активті және термотұрақты катализаторлар жасауға мүмкіншілік берді.

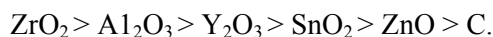
Алдын ала өлшелінген блоктар Pd ацетаттарының ерітіндісіне салынып, блоктың каналдарының арасында қалған артық ерітіндіден тазарту үшін аздап сілкіп, сосын 100°C-да 4 сағат бойы кептірілген, одан кейін труба тәрізді электр пешінде қыздырылды, онда 500°C-де 2 сағат бойы алдымен аргон, кейіннен сутегі жіберіліп отырды. Осы кезде тасымалдағыштың бет-тігінде палладийдің ұсақ дисперсті бөліктері пайда бола отырып металл тұздары ыдырай бастайды. Блоктарды қайтадан өлшеп, отырғызылғанға дейінгі және кейінгі салмақтарына қарап отырғызылған металдың концент-рациясы анықталды. Палладий ацетаты ерітіндісін 3%-ті HNO₃ құрамды сірке қышқылында Pd-ді еріту жолымен дайындады. Азот қышқылы азот оксиді толығымен бөлініп шыққанша буландыру процесі кезінде жойылды. Pd-дің активті компоненттері алдын ала әзірленген ерітінділері алдын ала өлшелінген блокты тасымалдағыштарға ылғал сіңіргіштігіне байланысты орналастырылды, кейіннен 2 сағат көлемінде 100°C температурада блоктар қыздырылды.

Катализаторлар интеграл типтес құбырлы реакторлы катализаторлардың оңтайландырылған параметрлер қабатты ағынды катализдік қондырғыда сыналды. Реактор диаметрі - 10 мм, катализатор көлемі 2 см³.

Катализаторларды зерттеу температурасы 200°C-тан 500°C-қа дейін аралығы 50°C интервалда болды. Газ қоспаларын беру жылдамдығы 36000с⁻¹. Газ қоспасы құрамына пропилен, пропан-бутан қоспасы, метан, азот оксиді, азотпен араластырылған ауа кіреді [18-20]. Процестің сапалы және сандық сараптамасы Кристаллюкс 2000М, Хром 3700 хроматографында және ГИАМ-15 газ анализаторында жасалды. Катализаторлардың меншікті беті БЭТ әдісі бойынша “Accusorb” азот адсорбциясы қондырғысында анықталды.

Нәтижелер мен талқылаулар

Тасымалдағыштың құрамы отырғызылған активті заттардың катализдік қасиеттеріне едәуір әсер етеді. Мысалы, итрий-құрамдас катализаторларды зерттеуде Al₂O₃ пен салыстырғанда NO_x алмасу дәрежесі 10-нан 42% жоғары-лайды. Цирконий қатысында α-NO_x конверсиясы 58-ден 52 % өседі (300 және 350°C температурада, сәйкесінше). Активтілігі төмендеуіне байланысты тасымалдағыштарды келесі қатарға орналастыруға болады:



Зерттеу нәтижелері азот оксидін көмірсутектермен тотықсыздандыру реакцияларында катализаторларды металл ацетаттарымен промотирлеу катализаторлардың активтілігін едәуір жоғарылататындығын көрсетіп отыр.

Никель ацетатымен промотирленген катализатордың активтілігі NO нің N₂ айналуы реакциясында жоғары активтілікке ие (55%). Никель формиаты негізінде дайындалған катализаторларда NO айналу дәрежесі 50% және берілген температуралық интервалда сақталады. Кобальт негізінде дайындалған катализаторлар төмен активтілік көрсетті.

1-кестеде азот оксидін пропанмен оттегінің артық мөлшерінде тотықсыздандырудың нәтижелері көрсетілген.

1-кесте – NO (9600ppm), C₃H₈(0,1%), O₂ (11%) әр түрлі катализаторларда тотықсыздандыру

№	Катализатор	NO, % алмасу дәрежесі						
		Зерттеу температурасы, °C						
		200	250	300	350	400	450	500
1	Co+Pd (0,2%)	12,0	15,0	35,0	30,0	15,0	10,0	10,0
2	Co +Mn+Pd(0,2%)	18,0	33,0	45,0	40,0	20,0	15,0	15,0
3	Ni+Pd(0,2%)	20,0	39,0	55,0	50,0	42,0	40,0	30,0
4	Ni+Mn+Pd(0,2%)	14,0	43,0	59,0	35,0	20,0	20,0	15,0

Mn-Ni промоторын отырғызғанда NO алмасу дәрежесі 59% жоғарылайды, ал CO - 100%, CH_x - 97% тотығады. Mn-Co қоспалар активтілікке аз әсер етеді, 300°C NO алмасу дәрежесі 45%. Көп мөлшерде немесе тотықтырғыш - көмірсутектер ара қатынасында кобальтті катализатор CoO дейін тотықсызданады және өз тиімділігін жоғалтады.

2-кестеде Pd ацетаты негізіндегі блокты металды катализаторлардың CO, C₃H₈ тотығуы және NO_x әр түрлі температурада тотықсыздануы реакциялары нәтижелері көрсетілген.

2-кесте – Pd ацетаты негізіндегі катализаторларды CO, C₃H₈ тотығуы және NO_x тотықсыздануы реакцияларында сынау

Активті металл концентрациясы, %	Алмасу дәрежесі, %											
	CO				C ₃ H ₈				NO _x			
	Зерттеу температурасы, °C				Зерттеу температурасы, °C				Зерттеу температурасы, °C			
	500	350	250	200	500	400	350	200	500	350	250	200
0,1	100	100	100	70	87	79	12	0	53	30	22	20,1
0,15	100	100	100	81,6	96	82	35	6	41	33	19	13,2
0,2	100	100	100	93,2	100	90	54	21	47	43	22,6	14,5

Катализаторлар әр түрлі физика-химиялық әдістермен зерттелді. Беттік орналасу және палладидің дисперстілігін зерттеу үшін металл тасымалдағыштан бір сатылы репликаларды алу әдістері арқылы блокты ЭМ- 125 К катализаторынан фрагменттерді алу жолдарымен зерттелетін үлгілер жасалынды. Электронды микроскоп көмегімен гофрланған тасымалдағыш бетінде активті компоненттің орналасуы байқалды. Активті металл тасымалдағыштың бетіне айтарлықтай біркелкі орналасады.

Pd үлгісінде жеке шашыраңқы мөлшері 12 және 15 нм болатын тығыз бөліктер көрінеді (сурет). Pd құрамды катализаторларды РФА әдісімен зерттегенде рентген сәулелерінің таралғанын көрсетті, ол дегеніміз металорганикалық комплекстерді термиялық ыдырату жолы арқылы алынған катализаторлардың жоғары дисперсті болуын дәлелдейді. Осылайша, электрономикроскопиялық және РФА зерттеулерінің нәтижесі бойынша зерттелген катализаторлар жоғары дисперстілігімен (10-12 нм) тасымал-дағыш беттігіндегі металдың біркелкі жайылуымен ерекшеленеді.

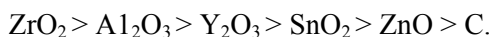
Мыс анодты ДРОН-4-0.7 рентгенді дифрактометрде рентгендіфазалық сараптама жасалынды. Pd рентгендіфазалық сараптамасы спектрдің шашы-рауын көрсетті, бұл металдың жоғары дисперстілігін дәлелдейді.



Тасымалдығыштағы Pd-дің электронды-микроскопиялық таралуы
Pd үлгісінде жеке тығыз 12-15нм бөлшектер байқалады

C₁-C₄ көмірсутектерін температурада толық тотықтыру процестерінде әр түрлі оксидті және көміртекті тасымалдағыштарға (Al₂O₃, ZnO, SnO₂, Y₂O₃, ZrO₂) отырғызылған Pd-катализаторларға зерттеулер жүргізілді. Катализаторлардың активтілігін реакция қоспасы құрамы көмегімен 5% және 10% (көлем)O₂ анықталды: NO_x+C₃H₆+O₂ (0,05NO_x+0,05C₃H₆+O₂+Ar;V=24000ч⁻¹), барлық катализаторларда активті фазаларының процентті мөлшері бірдей болды.

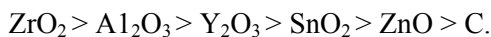
Температура 250-ден 500°C-қа жоғарылаған сайын пропан конверсиясы 20-дан 5-8% дейін төмендейді. Тасымалдағыштарды активтілігі төмен-деген сайын мына қатарға орналастыруға болады:



Процесті 10% (көлем) O₂ сондай реакциялық құрамда зерттеу катализаторлардың активтілігінің аз ғана жоғарылауын көрсетті, конверсия 400°C -та 23% -ке жетті.

Қорытынды. Активті фаза ретінде палладий ацетаты қолданылған блокты тасымалдағыштардағы катализаторлар дайындалды. Co, Co+Mn, Ni, Ni+Mn катализаторларының промотирлеудің NO_x+C₃H₆+O₂ (0,05 NO_x +0,5C₃H₆ + N₂, V = 36 000 сағат⁻¹) реакцияларындағы активтілікке әсері зерттелді. Азот оксидін көмірсутектермен тотықсыздандыру реакцияларында катализаторларды металл ацетаттарымен промотирлеу катализаторлардың активтілігін едәуір жоғарылататындығы анықталды. Промоторлар ретінде Co, Mn, Ni ацетаттары мен формиаттары қолданылды. Палладий концентрациясы 0,1-ден 0,2 салмақ % өзгертілді. Pd-катализаторларының активтілігі әр түрлі оксидті тасымалдағыштарға Al₂O₃, ZnO, SnO₂, Y₂O₃, ZrO₂ және көміртегіге отырғызылған C₁-C₄ көмірсутектердің толық тотығуы процестерінде 250-500°C температуралық диапазонда зерттелді. Тасымалдағыштың құрамы отырғызылған активті заттың катализдік қасиетіне айтарлықтай әсер етеді.

Тасымалдағыштарды активтілігі төмендеген сайын мына қатарға орналастыруға болады:



ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ахатов А. Г. Экология и международное право. Ecology & International Law. - М.: АСТ-ПРЕСС, 1996. - 512 с.
- [2] Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изв-во МНЭПУ, 2000. - 112с.
- [3] Практика Комитета по соблюдению Орхусской конвенции (2004-2008) / Под ред. А. Андрусевич, Т. Алге, К. Клеменс, Э. Козак. - Львов, 2008. - 78 с.
- [4] Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа. - 2001. - №1. - С.20-29.

- [5] FCCC/CP/2001/20. Guidelines for national systems under Article 5, paragraph 1, of the Kyoto Protocol. UNFCC Conference of the Parties, Seventh session, 10 November, 2001.
- [6] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [7] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [8] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Synthesis of platinum nanoparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide//*Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*- 2003.- Vol..221,№1-3.-P.131-134.
- [9] Kramer M., Schmidt T., Stowe K., Maier W.F. Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst//*Applied Catalysis A: General* 302 (2006) 257–263.
- [10] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [11] Lucena P., Vadillo J.M., Joseña J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry//*J.Appl.Spectrosc.*, 2001, V.55, №3, P.267-272.
- [12] The effects of yttrium on the hydrogenation performance and surface properties of a ruthenium-supported catalyst Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu.// *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (12) 1419–1425 (2005)
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T. The high effective catalysts for neutralization of the exhaust gases of motor transport // ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, 23-26 Sept.2012, Tlemcen, Algeria.- P. 121
- [14] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// «Catalysis:Fundamentals and Application» Novosibirsk 4–8 July 2007, Abstracts, V.II.- P.532-534.
- [15] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. Development of the block catalysts of new generation for cleaning of exhaust gases of motor transport.// 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 71-17 July 2012. Abstract.- PP-03- 456.
- [16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The catalysts for synthesis of dimethyl ether - new ecologically pure fuel The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6) Taipei, Taiwan , October 13-17, 2013, P2-177, Abstracts P. 255.
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. The effective catalytic systems on the base of colloid platinum metals for oxidation of CO, methane and decomposition of nitrogen oxides //Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014. - P.181-187.
- [18] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification // Microporous and Mesoporous Mater. : Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials. - 2002. –Vol.55, № 2.-P. 217-230.
- [19] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. Cold start vehicle emission control using trapping and catalyst technology. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456.
- [20] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. Surface Raman spectroscopic study of NO transformation over Pd-based cata-lysts//*Phys.Chem.Chem.Phys*,2003, 5, №20, P.4402-4406.

REFERENCES

- [1] Akhatov A.G. Ecology and International law. M.: *AST-PRESS*, 1996, 512 (In Russ.).
- [2] Vystrobets E.A. International cooperation in the field of environment and natural resources. M.: *Izdatelstvo MNEPU*, 2000, 112 (In Russ.).
- [3] The practice of Committee on compliance of Aarhus convention (2004-2008). Pod redaktsiei A. Andrusevich, T.Alge, K.Klemens, Z.Kozak. L'vov, 2008, 78p. (In Russ.).
- [4] Inozemtsev V.L. *Priroda*, 2001, 1, 20-29 (In Russ.).
- [5] FCCC/CP/2001/20. Guidelines for national systems under Article 5, paragraph 1, of the Kyoto Protocol. UNFCC Conference of the Parties, Seventh session, 10 November, 2001 (In Eng.)
- [6] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April *Washington, DC, USA* 2001, 15, (In Eng.)
- [7] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. *Astana*, 2006 (In Russ.).
- [8] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. *Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 221,1-3, 131-134(In Eng.)
- [9] Kramer M., Schmidt T., Stowe K., Maier W.F. *Applied Catalysis A: General* 302, 2006, 257–263 (In Eng.)
- [10] Gryaznov V., Serov Ju. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, 1583-1588 (In Eng.)
- [11] Lucena P., Vadillo J.M., Joseña J.J. *J.Appl.Spectrosc.*, 2001, 55, 3, 267-272 (In Eng.)
- [12] Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu. *J. Serb. Chem. Soc.* 2005, 70 (12), 1419–1425, (In Eng.)
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T. ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, Tlemcen, *Algeria*, 2012,121 (In Eng.)
- [14] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. “Catalysis:Fundamentals and Application”, *Novosibirsk*, 2007, Abstracts, II, 532-534 (In Eng.)
- [15] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. 15th International Congress on catalysis ICC15, *Germany, Munich*, 2012, PP.03,456 (In Eng.)

[16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT- 6) Taipei, Taiwan, **2013**, 2, 177, 255 (In Eng.)

[17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, **2014**, 181-187 (In Eng.)

[18] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. *Microporous and Mesoporous Mater.* : Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials, **2002**, 55, 2, 217-230 (In Eng.)

[19] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, **2000**, July 9 -14: Elsevier 2000, 1451-1456 (In Eng.)

[20] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. *Phys.Chem.Chem.Phys*, **2003**, 5, 20, 4402-4406 (In Eng.)

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ АВТОТРАНСПОРТА

А. Т. Масенова, **Ш. А. Гильмундинов**, Д. Ш. Касенова, Л. Р. Сасыкова,
К. С. Рахметова, В. Н. Бунин, Ж. Т. Башева, А. К. Усенов

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

Ключевые слова: экология, автотранспорт, выхлопные газы, катализаторы, очистка, палладий

Аннотация. Снижение вредных выбросов автотранспорта до международных норм в настоящее время возможно только каталитическими методами.

Цель работы - испытание катализаторов на основе палладия в процессах очистки выхлопных газов автотранспорта на каталитической установке с трубчатым реактором интегрального типа и оптимизированными параметрами слоя катализатора.

Были разработаны катализаторы на основе металлоорганических соединений, и испытаны в реакциях окисления CO, C₃H₈ и в реакциях восстановления NO_x. Концентрацию палладия варьировали - от 0,1 до 0,2 вес %. Способ приготовления катализатора включает пропитку носителя с вторичным активным слоем оксида алюминия водным раствором соединения палладия, последующую сушку и термообработку. Было установлено что, промотирование катализаторов ацетатами металлов значительно повышает активность катализаторов в реакции восстановления оксидов азота углеводородами. Металлы платиновой группы обеспечивают высокую активность, термостабильность.

Разработаны блочные катализаторы на основе металлорганических соединений платины и изучены реакции окисления CO, C₃H₈ и восстановления NO_x в широком температурном интервале. Восстановление NO_x при различных катализаторах, при 300°C показывает высокую степень превращения – от 35 % до 59%. Степень превращения CO при различных (200-500°C) окисляется от 93,2 до 100%, а C₃H₈ при высоких температурах 500°C достигает 100% окисления.

Катализаторы исследованы различными физико-химическими методами исследования. С помощью электронного микроскопа было рассмотрено распределение активного компонента катализатора по всей поверхности гофрированного носителя. Установлено, что активный металл распределяется по всей поверхности носителя практически равномерно.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 89 – 96

**DEGREE OF CONVERSION OF NITRIC OXIDE
AND STABILITY OF THE BLOCK CATALYSTS
IN THE PROCESSES OF EXHAUST GAS CLEANING****L. R. Sassykova, K. S. Rakhmetova, A. T. Massenova, Sh. A. Gil'mundinov,
Zh. T. Basheva, M. Kalykhberdyev, A. Ussenov**JCC «D. V. Sokol'skii Institute of Fuels, Organic Catalysis & Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan.
E-mail: larissa.rav@mail.ru**Key words:** nitrogen oxide exhaust gases motor transport, catalysts, catalyst poisons, modifying zeolites

Abstract. The aim of the work was to study the stability of the carrier and the active phase deposited on the metal blocks catalysts to poisons: to SO₂, oxygen, water vapor in the processes of exhaust gas cleaning. The surface was modified by introducing of zeolites. The composition of the catalyst, besides the basic active metal as dopants were introduced platinum, cobalt, nickel, manganese, iron, and their mixtures. Reaction of reduction of nitrogen oxide was studied in a flow installation. The inhibition effect of the reaction by SO₂ was revealed as in the presence of oxygen and as in the absence of it. Physico-chemical methods of analysis of freshly prepared and exhaust catalysts have shown that the reason of decreasing of activity of Pt-containing catalysts in the cleaning of combustion products is associated with the accumulation of sulfur compounds. The incorporation into the secondary carrier of clinoptilolite of Chankanay deposit increases the stability of the catalysts to poisoning by poisons. The activity of the catalyst containing H-form of the natural clinoptilolite symbatically depends on the concentration of sulfuric acid used for decationation of the zeolite. According to the study the catalysts that are resistant to poisoning by sulfur compounds were developed. The effect of oxygen on the activity and stability of catalysts metal block was studied. The most resistant to influence of oxygen is Ni-Mn catalyst with the addition of 0.1% Pt (wt.). The effect of water vapor on the activity of catalysts at 300-5000C was researched. In the presence of water vapor the conversion of nitric oxide on the catalysts did not promoted of Pt, decreased to zero, while the catalysts which were promoted by 0.1%Pt (wt.) maintained the higher activity over 50 hours of experiments.

УДК 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

**СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА
И УСТОЙЧИВОСТЬ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ К ЯДАМ
В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ****Л. Р. Сасыкова, К. С. Рахметова, А. Т. Масенова, Ш. А. Гильмундинов,
Ж. Т. Башева, М. Калыкбердиев, А. Усенов**

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

Ключевые слова: оксид азота, выхлопные газы, автотранспорт, катализаторы, каталитические яды, модифицирование, цеолиты.

Аннотация. Целью работы являлось изучение устойчивости носителя и активной фазы катализаторов, нанесенных на металлические блоки, к ядам: к SO₂, кислороду, водяным парам, в процессах очистки выхлопных газов. Поверхность вторичного носителя модифицировали введением цеолитов. В состав катализатора, кроме основного активного металла, в качестве легирующих добавок вводили платину, кобальт, никель, марганец, железо и их смеси. Реакция восстановления оксида азота изучена в проточной установке.

Выявлено, что эффект торможения реакции SO_2 проявляется как в присутствии кислорода, так и в его отсутствии. Физико-химические методы анализа свежеприготовленного и отработанного катализаторов показали, что причина снижения активности Pt-содержащих катализаторов в процессе очистки продуктов сгорания топлива связана с накоплением сернистых соединений. Введение в состав вторичного носителя клиноптилолита Шанканайского месторождения увеличивает устойчивость катализаторов к отравлению ядами. По результатам исследования разработаны катализаторы, устойчивые к отравлению соединениями серы. Изучено влияние кислорода на активность и устойчивость металлических блочных катализаторов. Наиболее устойчив к воздействию кислорода Ni-Mn катализатор с добавкой 0,1 % Pt (вес.). Исследовано влияние водяных паров на активность катализаторов при 300-500°C. В присутствии водяных паров степень превращения оксида азота на катализаторах, не промотированных Pt, снижается до нуля, тогда как катализаторы, промотированные 0,1 % Pt (вес.), сохраняли более высокую активность в течение 50 ч. эксперимента.

Введение. Снижение содержания оксидов азота, выбрасываемых в атмосферу в составе топочных газов электростанциями и промышленными предприятиями и выхлопных газов автотранспорта - один из важных и актуальных аспектов в решении экологической проблемы загрязнения окружающей среды. Накопление во влажном воздухе токсичных компонентов выхлопных газов автотранспорта и хвостовых газов химических производств и отопительных систем является причиной катастрофических бедствий для населения [1-6]. Охрана окружающей среды от промышленных и транспортных загрязнений ежедневно ставит перед человечеством требования к улучшению методов синтеза катализаторов нейтрализации и очистки газовых выбросов от вредных примесей. В Казахстане свыше 1 млн. автомобилей ежедневно выбрасывают около 3 млн. т вредных веществ, таких, как оксиды углерода, азота, углеводороды и др. Уровень загрязнения воздуха многих промышленных городов Казахстана более, чем в 6-10 раз выше существующих нормативных пределов из-за выбросов автотранспорта, котельных и промышленных установок. Полное каталитическое окисление органических веществ до углекислого газа и воды – один из самых эффективных способов утилизации и обезвреживания вредных выбросов промышленности и автотранспорта [7]. Наиболее эффективный метод извлечения оксидов азота из продуктов горения различных видов топлива, промышленных отходов, выхлопных газов автотранспорта является процесс восстановления оксидов азота до инертного газообразного азота посредством реакции с редуцирующим агентом с использованием технологии селективного каталитического восстановления (СКВ) [8, 9]. В таком процессе возможно восстановление оксидов азота до 88-90% и более. Монолитные блоки - наиболее подходящие носители катализаторов, используемых для решения экологических проблем благодаря их техническим характеристикам : развитой поверхности, низкому перепаду давления, высокой термической и механической устойчивости, легкости расположения в реакторе и возможности использования их в роли подложки для вторичного носителя катализатора [10, 11]. Известно, что природные цеолиты (мордениты, клиноптилолиты) проявляют заметную активность в процессах селективного восстановления оксидов азота низшими углеводородами. Декатионирование этих минералов значительно увеличивает их удельную поверхность, изменяет кислотные свойства, значительно повышает активность. Специалистами интенсивно изучается отравляющее влияние каталитических ядов на свойства катализаторов : водяного пара и SO_2 [12]. Отравления серой - это один из наиболее важных факторов в уменьшении каталитической активности катализатора. В ходе каталитической реакции катализатор может быть отравлен, даже если реактивная система содержит лишь незначительную концентрации серы. Целью работы являлось изучение устойчивости носителя и активной фазы катализаторов, нанесенных на металлические блоки, к ядам: исследование активности катализаторов в присутствии SO_2 , кислорода, а также водяных паров в процессах очистки выхлопных газов.

Экспериментальная часть

В работе для приготовления катализаторов использовали в качестве первичных носителей - металлические блоки. Синтез катализаторов проводили по разработанной в лаборатории методике [13, 14]. Для приготовления металлического блочного носителя использовали жаростойкую фольгу толщиной 50 мкм, которую подвергали гофрированию. На приготовленные блочные металлические носители с сотовой структурой каналов наносился вторичный носитель. Вторичный

носитель представлял себя суспензию, в состав которой входят соли алюминия и различных металлов. После операций сушки и прокалики проводилось нанесение активных компонентов катализатора на металлический блок. Нанесенные соли металлов разлагались с образованием оксидов металлов на поверхности блочных носителей [15-17].

Для синтеза активных и сероустойчивых катализаторов в работе в состав носителя вводились модифицированный природный клиноптиллолит Шанканайского месторождения (5%) и высококремнеземный цеолит ZSM-5 (модуль-30). Химический состав исходной клиноптиллолит-содержащей породы (% вес): SiO_2 - 65; Al_2O_3 - 6; Fe_2O_3 - 4; Na_2O_3 - 0,3; K_2O_3 - 0,5. При приготовлении модифицированного клиноптиллолита для декатионирования и деалюминирования исходный образец обрабатывали растворами 0,25-5,0н серной кислоты в течение 3 часов при температуре 100°C и соотношении твердой и жидкой фаз 1:10, затем отмывали дистиллированной водой и добавляли 0,2н раствор хлористого аммония. Далее образцы прокаливали при температуре 550°C в течение 4 часов в атмосфере воздуха. В состав катализатора в качестве легирующих добавок вводили платину, кобальт, никель, марганец, железо, а также их смеси. Поверхность катализаторов по БЭТ составляла $4,8-15 \text{ м}^2/\text{г}$.

Реакция восстановления оксида азота углеводородом (пропаном) изучалась на блочных металлических катализаторах в проточной установке при атмосферном давлении. Катализаторы исследовали при составе исходной смеси газов NO -4 ppm, кислорода от 3 до 10%, пропана - 2,5 ppm, азота - 800 ppm в интервале температур $200-500^\circ\text{C}$. Анализ оксида углерода и углеводородов проводили на хроматографах "Кристалл-2000", ЦВЕТ-500, оксида азота - на газоанализаторе ГИАМ-14.

Результаты и их обсуждения

В работе изучена активность свежеприготовленного и отработанного в присутствии SO_2 (после длительных испытаний в течение 50 часов) катализаторов в процессе СКВ. Исследования катализаторов методом РФЭС показали, что в спектрах проработавшего катализатора замечены интенсивные полосы, характерные для 2-р-электронов серы, концентрация которой сопоставима с концентрацией активного металла [18-20]. РФЭС-исследования подтвердили, что причиной снижения активности платиносодержащих катализаторов в процессе очистки продуктов сгорания топлива является накопление сернистых соединений. Выявлено, что эффект торможения реакции SO_2 проявляется как в присутствии кислорода, так и в его отсутствии. Максимальную активность в реакции проявили предварительно обработанные кислотой образцы катализаторов (рисунок 1). Такие катализаторы оказались более устойчивыми к воздействию диоксида серы. Данные рисунка 1 свидетельствуют, что активность предварительно обработанных кислотами образцов катализаторов в присутствии SO_2 в реакционной смеси даже немного выше, чем в его отсутствие.

Рисунок 1 –
Температурные зависимости конверсии NO при восстановлении пропан-бутаном на модифицированном природном клиноптиллолите, обработанном серной кислотой:
1 - обработанный 0,5н., 2 - 2,5н., 3 - 3,0н.,
4 - не обработанный серной кислотой,
5, 6 - ZSM-5, 7 - обработанный 0,5 н. HCl

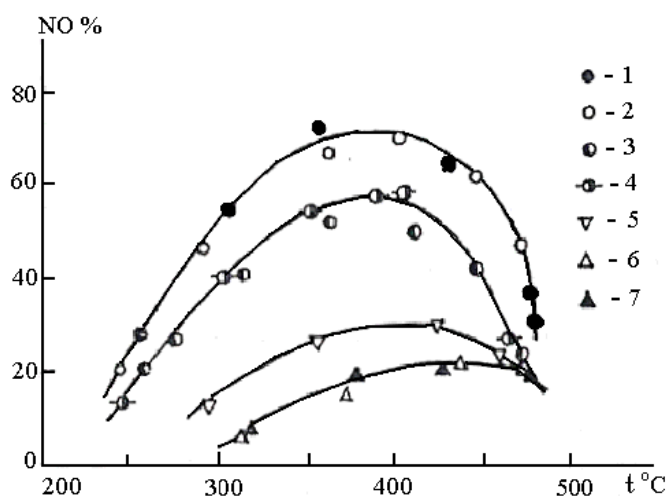


Таблица 1 – Кислотные свойства природного клиноптилоллита, обработанного серной кислотой различной концентрации

Образец (обработка серной кислотой)	Концентрация кислотных центров, ммоль/г			Активность в процессе взаимодействия NO-C ₃ -C ₄ , %
	240-250 °С	450-570 °С	Суммарная концентрация	
НМ	0,57	0,42	0,99	24
НМ (0,50)	0,63 (0,77)	0,53 (0,56)	1,16 (1,33)	70
НМ (2,50)	0,65	0,55	1,20	48
НМ (6,00)	0,38	0,25	0,63	25

В таблице 1 приведены данные о кислотных свойствах образцов клиноптилоллита, полученные методом термопрограммированной десорбции аммиака. Обработка образца более разбавленной кислотой (0,25-0,5 н) приводит к увеличению концентрации сильных кислотных центров, при этом увеличивается активность этих образцов в СКВ - процессе.

Результаты эмиссионного спектрального анализа образцов, обработанных серной кислотой различной концентрации, показали различную степень деалюминирования, то есть снижение суммарной концентрации кислотных центров связано со значительным уменьшением содержания Al₂O₃ в клиноптилоллите, обработанного серной кислотой.

Максимальную активность показали Н-формы природного клиноптилоллита, при обработке которых применяли 0,25-0,5 н растворы серной кислоты (рисунок 2). Из сравнения активности Н-формы предварительно обработанных катализаторов видно, что существует зависимость между концентрацией H₂SO₄, используемой для обработки катализаторов, и активностью полученного катализатора в процессе (таблица 2).

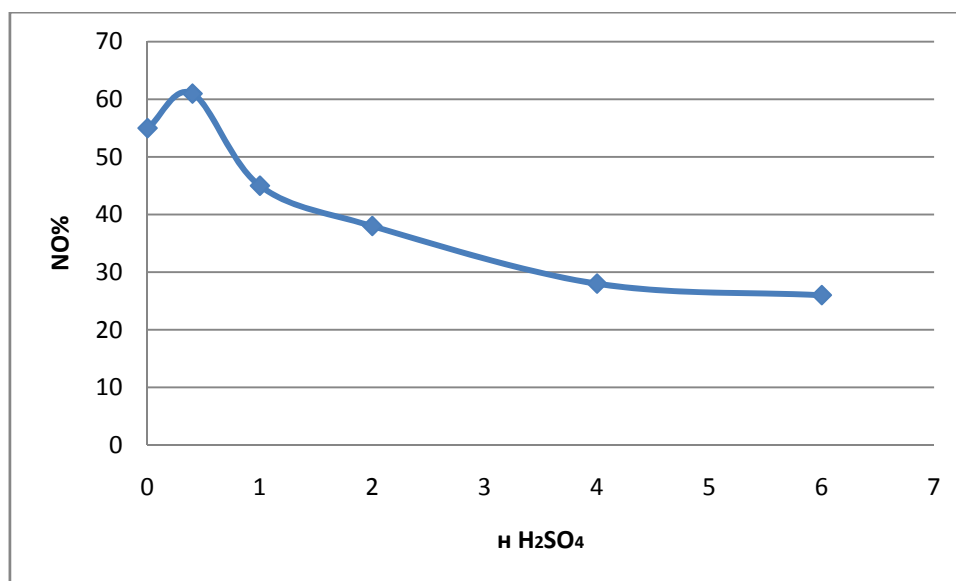


Рисунок 2 – Зависимость конверсии превращения NO до N₂ при 400°С на предварительно активированных Н-формах природного клиноптилоллита от концентрации серной кислоты

Данные таблицы 2 показывают, что активность Н-формы образцов природного клиноптилоллита, при модифицировании которого использовали растворы серной кислоты различной концентрации, прямо пропорционально увеличивает активность катализатора с уменьшением концентрации серной кислоты. При модифицировании вторичного носителя клиноптилоллитом Н-формы железо- и кобальтсодержащими компонентами наблюдается постоянство активности этих катализаторов в реакционных смесях с SO₂ при восстановлении NO.

В работе изучено влияние кислорода на активность и устойчивость металлических блочных катализаторов. Установлено, что в присутствии 3% кислорода на катализаторах наблюдается резкое возрастание активности при повышении от 200° к 300°С, особенно заметное для Co+Mn и

Таблица 2 – Влияние условий модифицирования на активность Н-формы природного клиноптиллита в СКВ-процессе

Концентрация серной кислоты	Степень деалюминирования, %	Степень превращения NO, % (деалюминированные образцы)	Степень превращения NO % (активированные образцы)
6,0	38,5	12,5	25
2,0	31,1	30	43
1,0	23,2	38	42
0,5	13,7	46	70
0,25	5,9	–	62

Ni+Mn. Повышение содержания кислорода до 10% снижает эффективность катализаторов. Влияние кислорода заметно проявилось в интервале температур 250-300°C (таблица 3). Наиболее устойчив к воздействию кислорода - никель-марганцевый катализатор, промотированный 0,1 вес. % Pt.

Таблица 3 – Влияние концентрации кислорода на степень превращения оксида азота пропан-бутановой смесью при различной температуре

Катализатор	Степень превращения оксида азота, %							
	Содержание кислорода, %							
	3,0		5,0		7,0		10,0	
	250°C	300°C	250°C	300°C	250°C	300°C	250°C	300°C
Ni+Mn+Pt	65	75	62	70	40	58	12	25
Co+Mn+Pt	69	75	23	65	0	35	0	20
Fe+Mn+Pt	71	80	0	38	0	16	0	0
Co+Mn	23	72	0	32	0	0	0	0
Ni+Mn	35	88	0	38	0	10	0	0
Fe+Mn	52	60	0	25	0	0	0	0

Известно, что в отходящих газах автотранспорта в процессе сжигания топлива образуется водяной пар, поэтому были проведены исследования устойчивости синтезированных катализаторов к водяному пару, содержание которого составляло 5% в азоте. Добавление в газовую смесь водяного пара осуществлялось с помощью сатуратора, выдерживаемого при 50°C в термостате и откалиброванного по изменению объема воды при постоянной скорости подачи через него азота. При добавлении водяных паров некоторые катализаторы резко уменьшили свою активность (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние паров воды на активность катализаторов в реакции восстановления окиси азота пропиленом при 5% содержании кислорода

Катализатор	Степень превращения NO при температурах		
	300°C	400°C	500°C
Ni+Mn+Pt	70	80	73
Ni+Mn+Pt(H ₂ O)	64	71	61
Co+Mn+Pt	65	77	74
Co+Mn+Pt(H ₂ O)	54	58	49
Fe+Mn+Pt	38	52	50
Fe+Mn+Pt(H ₂ O)	30	47	40
Co+Mn	32	54	47
Co+Mn(H ₂ O)	28	29	22
Ni+Mn	38	53	50
Ni+Mn+(H ₂ O)	32	51	48
Fe+Mn	25	42	40
Fe+Mn(H ₂ O)	0	10	4

Так, при 300°C на катализаторах, не промотированных Pt, степень превращения оксида азота снижалась до нуля, в то время, как в отсутствие водяных паров на этих катализаторах степень превращения оксида азота достигала 30-38%. В присутствии водяных паров при 400°C активность данных катализаторов становилась неустойчивой. Кобальт-марганцевый и никель-марганцевый катализаторы, промотированные 0,1%Pt, сохраняли более высокую активность, которая не снижалась в течение 50-ти часового эксперимента. Результаты эксперимента показали, что отравление водяным паром обратимо, и катализаторы вновь активируются путем прогрева при температуре 300° в токе сухого воздуха в течение 4 часов.

Выводы. Изучено отравляющее действие SO₂ в процессе очистки выхлопных газов. РФЭС исследования свежеприготовленного и отработанного (после длительных испытаний 50 часов) катализаторов показали, что причина снижения активности Pt-содержащих катализаторов в процессе очистки продуктов сгорания топлива связана с накоплением сернистых соединений. Выявлено, что активность катализатора, содержащего H-формы природного клиноптилолита, симбатно зависит от концентрации серной кислоты, используемой для декатионирования природного цеолита. Исследовано влияние кислорода на активность и устойчивость металлических блочных катализаторов. Наиболее устойчив к воздействию кислорода Ni-Mn катализатор, промотированный 0,1 %Pt (вес.). Изучено влияние водяных паров на активность катализаторов при 300-500°C. В присутствии водяных паров степень превращения оксида азота на катализаторах, не промотированных Pt, снижается до нуля, тогда как катализаторы, промотированные 0,1 % Pt (вес.) сохраняли более высокую активность в течение 50 ч. эксперимента. Отравление катализаторов, промотированных Pt, водяным паром, обратимо, катализаторы активируются вновь путем прогрева при T=300°C в токе сухого воздуха в течение 4 часов. Разработаны кобальт и никель-марганцевые катализаторы, устойчивые к отравлению водяным паром и соединениями серы. Установлено, что введение катионов Ni и Co в H-формы клиноптилолита приводит к получению активных сероустойчивых блочных катализаторов селективного восстановления оксидов азота углеводородами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ахатов А. Г. Экология и международное право. Ecology & International Law.- М.: АСТ-ПРЕСС, 1996. - 512 с.
- [2] Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изв-во МНЭПУ, 2000.- 112с.
- [3] Практика Комитета по соблюдению Орхусской конвенции (2004-2008) / Под ред. А. Андрусевич, Т. Алге, К. Клеменс, З. Козак. - Львов, 2008. - 78 с.
- [4] Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа.- 2001.- №1.- С.20-29.
- [5] FCCC/CP/2001/20. Guidelines for national systems under Article 5, paragraph 1, of the Kyoto Protocol. UNFCC Conference of the Parties, Seventh session, 10 November, 2001.
- [6] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [7] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [8] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Synthesis of platinum nanoparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide//Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.- 2003.- Vol.221, No.1-3.-P.131-134.
- [9] Kramer M., Schmidt T., Stowe K., Maier W.F. Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst//Applied Catalysis A: General 302 (2006) 257-263.
- [10] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [11] Lucena P., Vadillo J.M., Josema J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry//J.Appl.Spectrosc., 2001, V.55, №3, P.267-272.
- [12] The effects of yttrium on the hydrogenation performance and surface properties of a ruthenium-supported catalyst Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu.// J. Serb. Chem. Soc. 70 (12) 1419-1425 (2005)
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T. The high effective catalysts for neutralization of the exhaust gases of motor transport // ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, 23-26 Sept.2012, Tlemcen, Algeria.- P. 121

[14] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// «Catalysis:Fundamentals and Application» Novosibirsk 4–8 July 2007, Abstracts, V.II.- P.532-534.

[15] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. Development of the block catalysts of new generation for cleaning of exhaust gases of motor transport.// 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 71-17 July 2012. Abstract.- PP-03- 456.

[16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The catalysts for synthesis of dimethyl ether - new ecologically pure fuel The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6) Taipei, Taiwan , October 13-17, 2013, P2-177, Abstracts P. 255.

[17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. The effective catalytic systems on the base of colloid platinum metals for oxidation of CO, methane and decomposition of nitrogen oxides //Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014. - P.181-187.

[18] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification // Microporous and Mesoporous Mater. : Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials. - 2002. –Vol.55, № 2.-P. 217-230.

[19] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. Cold start vehicle emission control using trapping and catalyst technology. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456.

[20] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. Surface Raman spectroscopic study of NO transformation over Pd-based catalysts//Phys.Chem.Chem.Phys.,2003, 5, №20, P.4402-4406.

REFERENCES

- [1] Akhatov A.G. Ecology and International law. M.: *AST-PRESS*, **1996**, 512 (In Russ.).
- [2] Vystrobets E.A. International cooperation in the field of environment and natural resources. M.: *Izdatelstvo MNEPU*, **2000**, 112 (In Russ.)
- [3] The practice of Committee on compliance of Aarhus convention (2004-2008). Pod redaktsiei A. Andrusevich, T.Alge, K.Klemens, Z.Kozak. L'vov, **2008**, 78p. (In Russ.).
- [4] Inozemtsev V.L. *Priroda*, **2001**, 1, 20-29 (In Russ.).
- [5] FCCC/CP/2001/20. Guidelines for national systems under Article 5, paragraph 1, of the Kyoto Protocol. UNFCC Conference of the Parties, Seventh session, 10 November, **2001** (In Eng.)
- [6] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, **2001**, Washington, DC, USA (In Eng.)
- [7] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, **2006** (In Russ.).
- [8] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2003**, 221,1-3, 131-134(In Eng.)
- [9] Kramer M., Schmidt T., Stowe K., Maier W.F. Applied Catalysis A: General **302**,**2006**, 257–263 (In Eng.)
- [10] Gryaznov V., Serov Ju. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, **2000**, July 9-14: Elsevier 2000, 1583-1588 (In Eng.)
- [11] Lucena P., Vadillo J.M., Joserna J.J. J.Appl.Spectrosc., **2001**, 55, 3, 267-272 (In Eng.)
- [12] Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu. J. Serb. Chem. Soc. **2005**, 70 (12), 1419–1425, (In Eng.)
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T. ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, Tlemcen, Algeria, **2012**,121 (In Eng.)
- [14] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. “Catalysis:Fundamentals and Application”, Novosibirsk, **2007**, Abstracts, II,532-534 (In Eng.)
- [15] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, **2012**, PP.03,456 (In Eng.)
- [16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6) Taipei, Taiwan , **2013**, P2-177, 255 (In Eng.)
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, **2014**,181-187 (In Eng.)
- [18] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. Microporous and Mesoporous Mater. : Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials, **2002**, 55,2,217-230 (In Eng.)
- [19] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, **2000**, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456 (In Eng.)
- [20] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. Phys.Chem.Chem.Phys.,**2003**, 5, 20, 4402-4406 (In Eng.)

ТАСТАНДЫ ГАЗДАРДЫ ТАЗАРТУ ПРОЦЕСТЕРІНДЕГІ АЗОТ ОКСИДІНІҢ АЛМАСУ
ДӘРЕЖЕСІ МЕН БЛОКТЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ УЛАРҒА ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ

Л. Р. Сасыкова, К. С. Рахметова, А. Т. Масенова, Ш. А. Гильмундинов,
Ж. Т. Башева, М. Калықбердиев, А. Усенов

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

Тірек сөздер: азот оксиді, тастанды газдар, автокөлік, катализаторлар, катализдік улар, модификациялау, цеолиттер.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты тасымалдағыштың тұрақтылығы мен металды блоктарға отырғызылған катализаторлардың активті фазаларының улы заттарға әсерін зерттеу: SO₂, су булары, тастанды газдарды тазарту процестерінде. Екіншілік тасымалдағыштың беттік қабатын цеолиттерді отырғызу арқылы модифицирледі. Катализаторлардың құрамына лигирлеуші қоспалар ретінде негізгі активті металдардан басқа платина, кобальт, никель, марганец, темір және олардың қоспалары отырғызылды. Азот оксидін тотықсыздандыру реакциясы ағынды қондырғыда зерттелді. SO₂ тежелу реакциясының тиімділігі оттегінің қатысуымен де қатысуынсыз да байқалатындығы анықталды. Жаңа дайындалған және жұмыс жасалған катализаторлардың физика – химиялық әдістер сараптамасы Pt-құрамдас катализаторлардың отынды жану өнімдерінен тазарту процестерінде активтілігінің төмендеуі күкіртті қосылыстардың жиналуына байланысты екенін көрсетті. Екіншілік тасымалдағыштың құрамына Шанқанай кен орындарының клиноптилолитін қосу катализаторлардың уға қарсы тұрақтылығын күшейтеді. Зерттеу нәтижелері бойынша күкірт қосылыстарымен улануға қарсы тұрақты катализаторлар жасалынды. Металды блокты катализаторлардың активтілігі мен тұрақтылығына оттегінің әсері зерттелді. Оттегінің әсеріне ең тұрақты 0,1 % Pt (салмақ) қосылған Ni-Mn катализаторы. 300-500°C температурада катализаторлардың активтілігіне су буларының әсері зерттелді. Су булары қатысында азот оксидінің алмасу дәрежесі Pt промотирленген катализаторларда нөлге дейін төмендесе, 0,1 % Pt (салмақ) промотирленген катализаторлар тәжірибеде 50 сағат бойы жоғары активтілікті сақтады.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 96 – 103

CO₂ REFORMING OF METHANE
OVER BIMETALLIC Co-M/Al₂O₃ CATALYSTS

S. K. Kussanova, S. S. Itkulova, Z. E. Kenzhebulatov, Y. A. Boleubayev, A. I. Tumabayeva

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E-mails: kusanova_sholpan@mail.ru, s.itkulova@ioce.kz

Keywords: methane, carbon dioxide, conversion, synthesis gas, catalyst.

Abstract. This work deals with the production of synthesis gas by carbon dioxide conversion of methane over the new bimetallic Co-M/Al₂O₃ catalysts, where the second metal (M) has been chosen from the VI Group of Elements. The effect of temperature and steam addition into the feed on the methane conversion over the synthesised catalysts has been studied depending on the amount of the second metal. For comparison, the monometallic Co/Al₂O₃ catalyst has been tested in both the CO₂ and combined CO₂-steam reforming of methane. It has been observed that the addition of the certain amount (0.25-2 mas.%) of second metal significantly increased the activity of the Co/Al₂O₃ catalyst in the dry (CO₂) reforming of methane. Syngas with a ratio of H₂/CO ≥ 1 is only the product of dry reforming of methane over the bimetallic catalysts under high temperatures. Increasing the content of the second metal up to 4 mas.% is accompanied with the declining of the catalyst activity in the CO₂-CH₄ reforming and less producing hydrogen and consequently decrease in H₂/CO ratio. Addition of steam into a CO₂-CH₄ feed is depressed the methane conversion over both the mono- and bimetallic Co-containing catalysts.

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Co-M/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ш. К. Кусанова, Ш. С. Иткулова, Ж. Е. Кенжебулатов, Е. А. Болеубаев, А. И. Тумабаева

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

Ключевые слова: метан, диоксид углерода, конверсия, синтез-газ, катализатор.

Аннотация. В работе рассмотрен процесс получения синтез-газа углекислотной конверсией метана на новых биметаллических Co-M/Al₂O₃ катализаторах, где второй металл относится к VI -ой группе элементов. Было изучено влияние температуры процесса, добавок паров воды и количества добавок второго металла на процесс углекислотной конверсии метана. Для сравнения в процессах углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана был протестирован монометаллический Co/Al₂O₃ катализатор. Было обнаружено, что добавление определенных количеств (0,25-2 масс.%) второго металла значительно усиливает активность Co/Al₂O₃ катализатора в процессе сухого риформинга метана. Единственным продуктом сухого риформинга метана на биметаллических катализаторах является синтез-газ с соотношением H₂/CO ≥ 1. Увеличение содержания второго металла до 4% сопровождается падением активности катализатора в CO₂-CH₄ риформинге и меньшим образованием водорода и, соответственно, уменьшением соотношения H₂/CO. Введение паров воды в исходную CO₂-CH₄ смесь подавляет конверсию метана как на моно-, так и биметаллических Co-содержащих катализаторах.

Углекислотная конверсия метана (УКМ), называемая также сухой риформинг метана, является одной из важнейших химических реакций (ур.1), в результате которой происходит преобразование смеси CH₄ и CO₂ в синтез-газ (H₂ и CO). Этот процесс пригоден для промышленного получения водорода и дает начало производству из синтез-газа углеводородов по методу Фишера-Тропша и других промышленно важных продуктов [1].



Синтез-газ является ценной газовой смесью и используется не только для промышленного получения синтетических углеводородов и метанола, но и, в частности, как усилитель сгорания вследствие своей высокой реакционной способности. Это способствует улучшению эффективности сгорания и снижению выбросов двигателя [2]. Синтез-газ дополнительно обогащенный H₂ может использоваться в топливных элементах [3]. Для полного перевода CH₄ и CO₂ в синтез-газ необходимы высокие температуры (до 900°C), поскольку реакция является эндотермической (ур.1) [4].

УКМ обычно сопровождается побочными реакциями, такими как реакция конверсии водяного газа (ур.2) и образования углерода по реакции Будуара (ур.3), восстановления CO (ур.4) и разложения CH₄ (ур.5). Обратная реакция водяного газа (6) – слегка эндотермическая и усиливается при высоких концентрациях CO₂ при сухом риформинге, что приводит к образованию воды и уменьшает соотношение H₂/CO в образующемся синтез-газе. Соотношение H₂/CO меньше единицы в диапазоне температур 400-800°C. При температуре выше 900°C происходит полная конверсия CH₄ и CO₂, что ведет к получению синтез-газа с H₂/CO=1.



Соотношение H₂/CO, приблизительно равное 1, пригодно для некоторых процессов таких как, синтез Фишера-Тропша с получением жидких видов топлива, и, в особенности, для производства высших спиртов [5]. Реакции Будуара, восстановления CO и разложения CH₄ (ур. 3-5) вносят вклад в формирование углерода, что снижает селективность по отношению к синтез-газу [6] и, в целом,

ведет к дезактивации катализатора. Науглероживание поверхности является основным недостатком катализаторов и препятствием для промышленного использования процесса углекислотной конверсии метана, при котором утилизируются два парниковых газа: метан и углекислый газ. В отличие от паровой конверсии метана УКМ может быть применена в местах, где вода не доступна, а также на месторождениях природного газа, содержащего значительное количество CO_2 [7, 8].

Катализаторы для процесса УКМ, как правило, состоят из металлов VIII группы. Среди них катализаторы на основе никеля, коммерчески предпочтительные из-за доступности и низкой стоимости никеля. Также большой интерес вызывает кобальт [9-15]. Катализаторы на его основе имеют высокую активность при низких температурах ($< 523\text{K}$) и высокую селективность [16]. Имеются работы по изучению влияния носителя [11, 14], способа приготовления [13] и пр. с целью оптимизации кобальтовых катализаторов для процесса УКМ и минимизации углеродистых отложений [9-15]. Проблемой как никелевых, так и кобальтовых катализаторов является образование кокса, что приводит к их дезактивации [17]. Катализаторы на основе благородных металлов характеризуются высокой реакционной способностью, пониженным образованием кокса и более стабильны в процессе риформинга. Однако низкая доступность и высокая стоимость ограничивает их применение [18]. Поэтому благородные металлы предпочтительнее использовать в небольших количествах в качестве промоторов [4]. В настоящее время основные усилия направлены на создание дешевых катализаторов, обладающих высокой активностью, стабильностью и устойчивостью к коксообразованию.

Целью данной работы являлась разработка нового биметаллического Со-содержащего катализатора с добавкой второго металла, не относящегося к благородным (6-ая группа элементов) и изучение их поведения в процессе углекислотной конверсии метана. Также было изучено влияние температуры процесса, добавок паров воды и количества добавок второго металла на процесс углекислотной конверсии метана на синтезированных катализаторах. Для определения влияния второго металла на свойства Со-содержащего катализатора был протестирован и монометаллический $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор в процессах УКМ и пароуглекислотной конверсии метана.

Экспериментальная часть

Процессы проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в отсутствие (УКМ) и присутствии паров воды (пароуглекислотная конверсия метана – ПУКМ) при соотношении CH_4/CO_2 , равном 1:1, объемной скорости подачи сырья (V_0) 1000ч^{-1} и варьировании температуры процесса от 300 до 1050°C . Анализ исходных и конечных продуктов реакции проводился с помощью газовой хроматографии в режиме “on-line”. Объем катализатора составлял 6 мл, продолжительность процесса 10-12 часов.

Были синтезированы $4\%\text{Co-M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, где М – металл 6-ой группы. Количество второго металла М варьировалось от 0,25 до 4 масс.% от массы катализатора, а количество Со оставалось постоянным – 4 масс.%. Площадь удельной поверхности свежих и отработанных образцов катализаторов определялась методом БЭТ. Были проведено изучение катализаторов методами РФА и ПЭМ.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 графически представлены данные по влиянию температуры на поведение монометаллического $2,5\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в процессе УКМ при атмосферном давлении.

$2,5\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор проявляет низкую активность в УКМ. В интервале температур $400-650^\circ\text{C}$ конверсия метана увеличивается незначительно от 1,3 до 10,2%, а конверсия диоксида углерода колеблется в пределах 6,8-7,8%. В области температур $650-700^\circ\text{C}$ наблюдается резкий подъем степени конверсии метана от 10,2 до 48,1%. При дальнейшем повышении температуры от 750 до 1000°C степень превращения исходных газов – CH_4 и CO_2 увеличивается от 49,3 до 91,1 и от 6,7 до 76,0% соответственно (рисунок 1). Характер зависимости конверсии CH_4 и CO_2 от температуры позволяет предположить прохождение параллельных реакций разложения CH_4 и CO_2 , причем активация CO_2 идет значительно труднее.

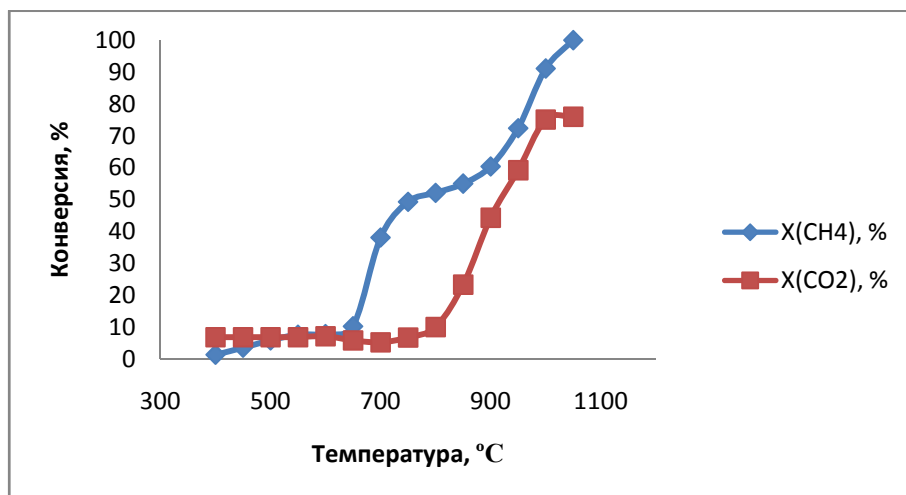


Рисунок 1 – Влияние температуры на степени конверсии CH₄ и CO₂ на 2,5% Co/Al₂O₃ в реакции CH₄+CO₂ (CH₄:CO₂=1:1; P=1 атм; V₀=1000 ч⁻¹)

Соотношение H₂/CO в образующемся синтез-газе меньше единицы, но с увеличением температуры приближается к единице. Например, с повышением температуры от 700 до 1050°C соотношение H₂/CO увеличивается от 0,38 до 0,92.

С целью повышения содержания водорода в синтез-газе была предпринята попытка проведения пароуглекислотной конверсии метана (ПУКМ) на 5%Co/Al₂O₃ катализаторе при следующем объемном соотношении реагентов CH₄:CO₂:H₂O =1:1:0,2, атмосферном давлении, объемной скорости – 1000 ч⁻¹ и варьировании температуры в пределах 350-800°C. 5%Co/Al₂O₃ катализатор проявляет очень низкую активность в ПУКМ. В интервале температур 350-800°C конверсия метана колеблется в пределах 0,5-5,9, а степень конверсии диоксида углерода – 2,5-4,9%. Синтез-газ является единственным продуктом и образуется при температуре ≥ 700 °C. При T<700°C не происходит образования CO, являющегося компонентом синтез-газа. Соотношение H₂/CO равно 0,9-1,2 в зависимости от температуры (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние температуры на активность 5%Co/Al₂O₃ в паровой конверсии метана (CH₄:CO₂:H₂O =1:1:0,2; P=1 атм; V₀=1000 ч⁻¹)

t, °C	Степень конверсии, %		H ₂ /CO
	X (CH ₄)	X (CO ₂)	
700	3,3	3,9	1,2
750	5,9	4,9	1,2
800	3,2	2,5	0,9

Таким образом, изучение влияния паров воды на монометаллический Co/Al₂O₃ катализатор выявило отрицательное воздействие воды. Возможной причиной этого является окисление металлического Co водой, приводящее к образованию неактивных в данной реакции гидроксидов Co, обнаруженных методом электронной микроскопии. Также ПЭМ было установлено образование графита на поверхности Co/Al₂O₃ катализатора, отработанного в процессе УКМ.

С целью модифицирования кобальтового катализатора были синтезированы биметаллические Co-M/Al₂O₃ катализаторы, где M – металл из 6-ой группы элементов. Содержание Co оставалось постоянным – 4 мас.%, а содержание второго металла M варьировалось в пределах 0,25-4 мас.% от массы катализатора.

Типичное влияние температуры на процесс УКМ представлено на примере 4%Co–1%M/Al₂O₃ катализатора (рисунок 2). С повышением температуры степени конверсии обоих исходных газов возрастают на всех катализаторах. Так, степень конверсии CH₄ на 4%Co–1%M/Al₂O₃ растет от 16,2 до 89,6%, а степень конверсии диоксида углерода повышается от 19,6 до 92,4% с увеличением температуры от 450 до 800°C.

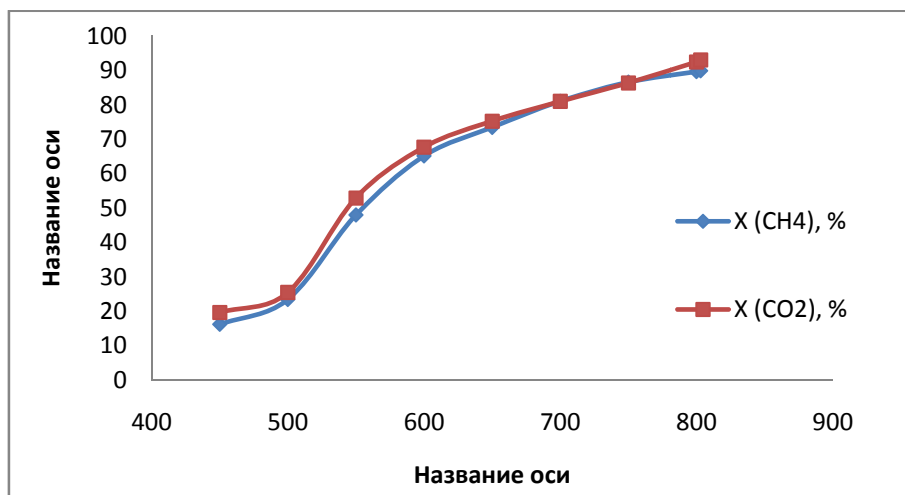


Рисунок 2 – Влияние на температуры на конверсию CH₄ и CO₂ в УКМ на 4%Co–1%M/Al₂O₃ (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Во всем изученном интервале температур основным продуктом углекислотной конверсии метана на 4%Co–1%M/Al₂O₃ катализаторе является синтез-газ, выход которого растет с повышением температуры.

Введение второго металла в состав Co/Al₂O₃ способствует образованию C₂–C₇ углеводородов из метана при его углекислотной конверсии при относительно низких температурах. Наиболее высокий выход наблюдается на катализаторе с добавкой М – 1 мас.%, на котором при температуре 400-450°С их суммарный выход достигает 20%, а при 800°С - 2%.

Было изучено влияние добавок паров воды в исходную смесь на поведение биметаллического 4%Co–1%M/Al₂O₃ катализатора в конверсии метана при объемном соотношении реагентов CH₄:CO₂:H₂O = 1:1:0,2, атмосферном давлении, объемной скорости – 1000 ч⁻¹ и варьировании температуры в пределах 350-750°С (рисунок 3).

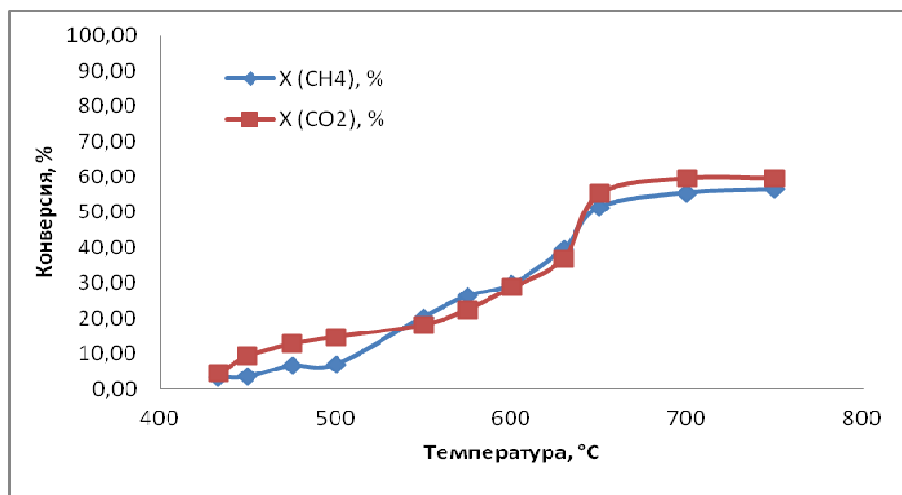


Рисунок 3 – Влияние температуры на конверсию CH₄ и CO₂ при пароуглекислотной конверсии метана на 4%Co–1%M/Al₂O₃ катализаторе (CH₄:CO₂:H₂O=1:1:0,2, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Протекание паровой конверсии приводит к изменению соотношения H₂/CO в зависимости от температуры. При 750°С отношение H₂/CO составляет 1,3.

Полученные результаты свидетельствуют об одновременном протекании углекислотной и паровой конверсии метана на катализаторе 4%Co–1% M/Al₂O₃. Пары воды отравляют катализатор, окисляя частицы металлов. По сравнению с монометаллическим Co/Al₂O₃ наблюдается большая устойчивость биметаллических катализаторов к воздействию паров воды.

На диаграмме (рисунок 4) представлена сравнительная характеристика моно- и биметаллических $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в углекислотной конверсии метана при 700°C (давление атмосферное, объемная скорость 1000 ч^{-1} , соотношение $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1$). В этих условиях на монометаллическом катализаторе конверсии CH_4 и CO_2 составляют всего 3,3 и 3,9% соответственно. Тогда как на биметаллических $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторах с добавкой второго металла 0,25-2% степени конверсии метана и диоксида углерода гораздо выше и колеблются в пределах 81-91,2 и 86,8-92,8% соответственно в зависимости от количества добавки.

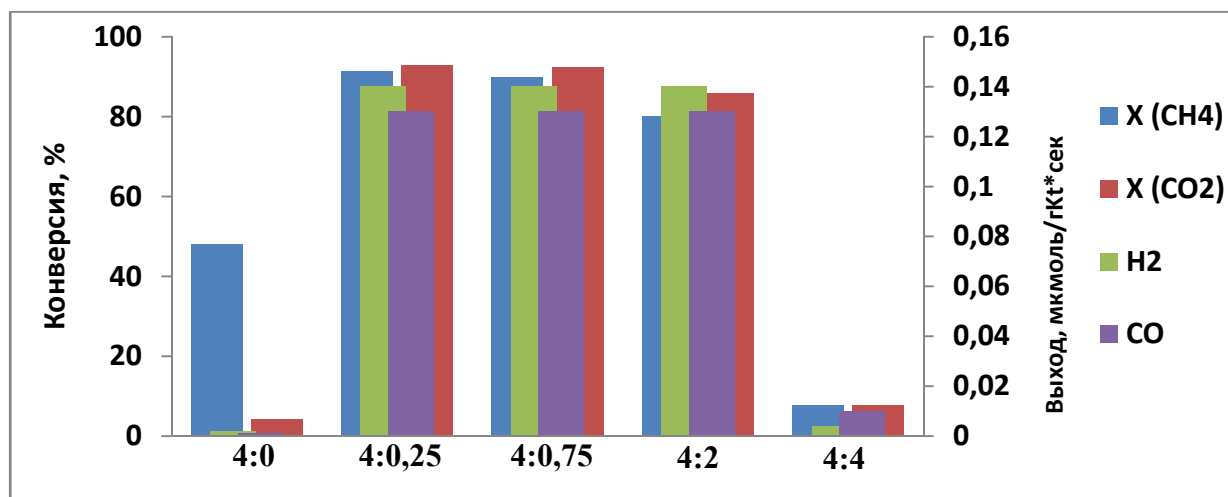


Рисунок 4 – Влияние количества добавки второго металла на активность $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в углекислотной конверсии метана ($\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, $V_0 = 1000 \text{ ч}^{-1}$, $T = 700^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$)

При увеличении содержания второго металла до 4 масс.% конверсии метана и диоксида углерода снижаются и не превышают 10%. Т.о. зависимость активности Co-M катализаторов от количества второго металла носит экстремальный характер. На биметаллических катализаторах с количеством добавки $M=0,25-2\%$ образование H_2 и CO начинается уже при 400°C , а на монометаллическом при $T \geq 700^\circ\text{C}$. На $4\%\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ ($M=0,25-2\%$) образовавшийся синтез-газ имеет состав $\text{H}_2/\text{CO} = 1,06-1,12$, а при содержании $M=4$ масс.% соотношение H_2/CO в два раза ниже (рисунок 4).

Таким образом, синтезированные Co-M катализаторы позволяют осуществить конверсию метана с образованием синтез-газа с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} > 1$, что приемлемо для его дальнейшего использования в синтезе Фишера-Тропша с целью получения синтетических углеводородов. Изученные в данной работе $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторы превосходят по своей активности, например $9\%\text{Co-1\%Sr/Al}_2\text{O}_3$ катализатор, на котором при 700°C степени конверсии метана и диоксида углерода ниже – 72,0 и 62,0 соответственно [19-20]. На синтезированных в данной работе катализаторах степени конверсии метана и диоксида углерода при этой же температуре составляют 81-91,2 и 86,8-92,8% соответственно, а соотношение H_2/CO в полученном синтез-газе составляет 1,06-1,12 в зависимости от содержания второго металла.

В таблице 2 приведены данные по площади удельной поверхности биметаллических $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, полученных до и после процесса углекислотной конверсии метана.

Таблица 2 – Площадь удельной поверхности $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Соотношение Co:M	Удельная поверхность образцов катализаторов, $\text{м}^2/\text{г}$	
	Исходный	Отработанный в УКМ
4:0,25	151,7	133,7
4:0,5	163,1	146,5
4:0,75	167,0	136,8
4:2	159,4	114,5
4:4	149,4	135,0

Как видно из таблицы, в отработанных образцах катализаторов по сравнению со свежими происходит некоторое снижение удельной поверхности, что может быть связано с науглероживанием поверхности катализаторов.

Выводы. Добавка второго металла в количестве 0,25-2мас.% в состав Со-содержащего катализатора оказывает промотирующий эффект. Биметаллические катализаторы в отличие от монометаллического кобальтового активны уже при $t=400-500^{\circ}\text{C}$, а при 800°C конверсия метана составляет 89,6-98,6%.

Биметаллические катализаторы способствуют образованию $\text{C}_2\text{-C}_7$ углеводородов из метана при невысоких температурах процесса. Это позволяет получить в одну стадию высокомолекулярные углеводороды при соответствующем подборе условий процесса.

Изучение влияния паров воды на поведение биметаллических $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов выявило отрицательное воздействие воды на активность катализаторов в углекислотной конверсии метана.

Таким образом, введение второго металла (6-ая группа элементов) приводит к увеличению активности кобальтового катализатора в углекислотной конверсии метана и данный металл может использоваться как одна из промотирующих добавок.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] О.В. Крылов. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ. // Российский Химический Журнал. – 2000. – №1. – С.19 – 33.
- [2] M.P. Kohn, J. Lee, M.L. Basinger, M.J. Castaldi. Performance of an Internal Combustion Engine Operating on Landfill Gas and the Effect of Syngas Addition. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – P. 3570 – 3579.
- [3] R.J. Farrauto. C. Bartholomew. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. // John Wiley & Sons; American Institute of Chemical Engineers. Portland, Oregon. – 2006.
- [4] D. Pakhare, J. Sprivey. A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts. // *Chem. Soc. Rev.* – 2014 - №43 – P.7831-7837.
- [5] J. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Nørskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO_2 reforming. // *Advances in Catalysis*. – 2002. – P. 65 – 139.
- [6] M.P. Kohn, J. Lee, M.L. Basinger, M.J. Castaldi. Performance of an Internal Combustion Engine Operating on Landfill Gas and the Effect of Syngas Addition. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – P. 3570 – 3579.
- [7] J. Cheng, W. Huang. Effect of cobalt (nickel) content on the catalytic performance of molybdenum carbides in dry-methane reforming. // *Fuel Processing Technology*. – 2010 – P. 185 – 193.
- [8] M. Ocsachoque, C. E. Quinoces, M. G. Gonzalez. Effect of Rh addition on activity and stability over $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts during methane reforming with CO_2 . // *Elsevier B.V.* – 2007. – P. 397 – 403.
- [9] D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illán-Gómez, M.C. Román-Martínez. Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane. // *Appl. Catal.* – A 371 – 2009 – P. 54 – 59.
- [10] K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariyai, K. Aika. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. // *J. Catal.* – 2005 – P. 268 – 275.
- [11] E. Ruckenstein, H.Y. Wang. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts. // *Appl. Catal.*, A 204 – 2000 – P. 257 – 263.
- [12] E. Ruckenstein, H.Y. Wang. Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO_2 Reforming of CH_4 over $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. // *J. Catal.* – 2002 – P. 289 – 293.
- [13] L. Ji, S. Tang, H.C. Zeng, J. Lin, K.L. Tan. CO_2 reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts from organometallic precursors. // *Appl. Catal.* – 2001 – P. 247 – 255.
- [14] K.C. Mondal, V.R. Choudhary, U.A. Joshi. CO_2 reforming of methane to syngas over highly active and stable supported CoO_x . // *Appl. Catal.* – 2007. – P. 47 – 52.
- [15] K. Nagaoka, K. Takanabe, K. Aika. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. // *J.Catal.* – 2005. – P. 268 – 275.
- [16] G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B.H. Davis. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. // *Applied Catalysis*. – 2002. – P. 263 – 281.
- [17] J.R. Rostrup-Nielsen, J.-H.B. Hansen. CO_2 -reforming of methane over transition metals. // *J. Catal.* – 1993. – P. 144.
- [18] H. Shao, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor. Catalysts for hydrogen production from methane. // *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* – 2004. – P. 49.
- [19] A.W. Budiman, S.H. Song, T.S. Chang, C.H. Shin, M.J. Choi. Dry Reforming of Methane Over Cobalt Catalysts: A Literature Review of Catalyst Development. // *Catalyst Survey Asia*. – 2012. – P. 183 – 197.
- [20] SanJose-Alonso C., Illan-Gomez M.J., Roman-Martinez M.C. K and Sr promoted Co alumina supported catalysts for the CO_2 reforming of methane. // *Catalysis Today*. – V.176. –2011. – P.187 – 190.

REFERENCES

- [1] O. V. Krylov. Carbon dioxide conversion of methane to syngas. *Ross. Khim. Zh.*, **2000**, P. 19. (in Russ.)
- [2] M.P. Kohn, J. Lee, M.L. Basinger, M.J. Castaldi. Performance of an Internal Combustion Engine Operating on Landfill Gas and the Effect of Syngas Addition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, 3570 - 3579. (in Eng.)
- [3] R.J. Farrauto. C. Bartholomew. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. *John Wiley & Sons; American Institute of Chemical Engineers, Portland, Oregon*, **2006**. (in Eng.)
- [4] P D. Pakhare, J. Sprivey. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 7831-7837.
- [5] J. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Advances in Catalysis*, **2002**, 65 – 139. (in Eng.)
- [6] M.P. Kohn, J. Lee, M.L. Basinger, M.J. Castaldi. Performance of an Internal Combustion Engine Operating on Landfill Gas and the Effect of Syngas Addition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, 3570 – 3579. (in Eng.)
- [7] J. Cheng, W. Huang. Effect of cobalt (nickel) content on the catalytic performance of molybdenum carbides in dry-methane reforming. *Fuel Processing Technology*, **2010**, 185 –193. (in Eng.)
- [8] M. Ocsachoque, C. E. Quincoces, M. G. Gonzalez. Effect of Rh addition on activity and stability over Ni/γ-Al₂O₃ catalysts during methane reforming with CO₂. *Elsevier B.V.*, **2007**, 397 – 403. (in Eng.)
- [9] D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illán-Gómez, M.C. Román-Martínez. Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane. *Appl. Catal.*, **2009**, A 371, 54 – 59. (in Eng.)
- [10] K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariai, K. Aika. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *J. Catal.*, **2005**, 268–275. (in Eng.)
- [11] E. Ruckenstein, H.Y. Wang, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts. *Appl. Catal.*, **2000**, A 204, P. 257–263. (in Eng.)
- [12] E. Ruckenstein, H.Y. Wang, Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO₂ Reforming of CH₄ over Co/γ-Al₂O₃ Catalysts. *J. Catal.*, **2002**, 289–293. (in Eng.)
- [13] L. Ji, S. Tang, H.C. Zeng, J. Lin, K.L. Tan. CO₂ reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made Co/γ-Al₂O₃ catalysts from organometallic precursors. *Appl. Catal.*, **2001**, 247 – 255. (in Eng.)
- [14] K.C. Mondal, V.R. Choudhary, U.A. Joshi. CO₂ reforming of methane to syngas over highly active and stable supported CoO_x. *Appl. Catal.*, **2007**, 47–52.
- [15] K. Nagaoka, K. Takanabe, K. Aika. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *J. Catal.* **2005**, 268 – 275. (in Eng.)
- [16] G. Jacobs, t.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B.H. Davis. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Applied Catalysis*, **2002**, 263 – 281. (in Eng.)
- [17] J.R. Rostrup-Nielsen, J.-H.B. Hansen. CO₂-reforming of methane over transition metals. *J. Catal.*, **1993**, 144. (in Eng.)
- [18] H. Shao, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor. Catalysts for hydrogen production from methane. *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, **2004**, 49. (in Eng.)
- [19] A.W. Budiman, S.H. Song, T.S. Chang, C.H. Shin, M.J. Choi. Dry Reforming of Methane Over Cobalt Catalysts: A Literature Review of Catalyst Development. *Catalyst Survey Asia*, **2012**, 183 – 197. (in Eng.)
- [20] SanJose-Alonso C., Illan-Gomez M.J., Roman-Martinez M.C. K and Sr promoted Co alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane. *Catalysis Today*, **2011**, 176, 187 – 190. (in Eng.)

СО-М/АІ₂О₃ БИМЕТАЛДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА МЕТАННЫҢ КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ КОНВЕРСИЯСЫ

Ш. К. Кусанова, Ш. С. Иткулова, Ж. Е. Кенжеболатов, Е. А. Бөлеубаев, А. И. Тумабаева

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

Тірек сөздер: метан, көміртек диоксиді, конверсия, синтез-газ, катализатор.

Аннотация. Жұмыста екінші металы VI топ элементіне жататын жаңа Со-М/АІ₂О₃ биметалды катализаторда метанның көмірқышқылды конверсиялануымен жүретін синтез-газ алу процесі қарастырылған. Метанның көмірқышқылды конверсиясымен жүретін процеске температураның әсері, су буының мөлшері және екінші металдың үлестік мөлшері зерттелді. Салыстырмалы түрде, метанның көмірқышқылды және булы көмірқышқылды конверсияларымен жүретін процестерде Со/АІ₂О₃ монометалды катализаторы тестілеуден өткен болатын. Екінші металдың белгілі мөлшерінің (0,25-2 масс.%) үстемеленуі метанның сусыз риформингі процесінде Со/АІ₂О₃ катализатор белсенділігін күшейтетіні байқалған. Биметалды катализаторларда метанның сусыз риформингінің бірден-бір өнімі Н₂/СО≥1 қатынасындағы синтез-газ болып табылады. Екінші металл мөлшерінің 4%-ға дейін өсуі, СО₂-СН₄ риформингінде катализатор белсенділігінің төмендеуіне және Н₂/СО қатынасының азаюына сәйкес сутектің аз түзілуіне алып келеді. СО₂-СН₄-ның бастапқы коспасына су буының енгізілуі Со-құрайтын монометалды катализаторлардағыдай, биметалды катализаторларда да метан конверсиясын түсіреді.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 104 – 109

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF Rh, Pd SMALL CLUSTERS ADSORPTION ON THE FACES OF α - Al_2O_3 MONO-CRYSTAL

I. A. Shlygina, A. R. Brodskii, B. K. Musaev, A. A. Shapovalov

“D. V. Sokolsky Institute of Fuel Catalysis and Electrochemistry”, AS, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: i.shlygina@ioce.kz, albrod@list.ru

Key words: quantum chemical calculations, heterogeneous catalytic systems.

Abstract. The models of Rh, Pd atoms and clusters adsorption on $(00\bar{1})O$ and $(\bar{1}00)Al_2O_3$ faces of α - Al_2O_3 mono-crystal where designed using the method of digital modeling (Material Studio, Accelrys software). The structures were optimized by means of molecular mechanics. Quantum chemical calculations (Gaussian-09 software) were made for surface fragments of the relevant faces with Rh, Pd atoms and clusters. The geometry of Rh, Pd atoms and clusters on the fragments of the faces was optimized using semiempirical PM6 software. Single point DFT/B3LYP/LanL2DZ calculations were made for optimized structures.

The forms of Rh, Pd atoms and clusters adsorption on fragments of $(00\bar{1})O$ and $(\bar{1}00)Al_2O_3$ faces of α - Al_2O_3 , were determined. It was shown that in the framework of the adsorption models the properties of Rh, Pd atoms and clusters depends on the face.

УДК 530.145;542.971.3

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ, АКТИВНЫХ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ.

I. ЛОКАЛИЗАЦИЯ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ Rh, Pd НА ГРЯНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА α - Al_2O_3

И. А. Шлыгина, А. Р. Бродский, Б. К. Мусаев, А. А. Шаповалов

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

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, гетерогенные каталитические системы.

Аннотация. Построены модели адсорбции атомов и кластеров металлов Rh, Pd на гранях $(00\bar{1})O$ и $(\bar{1}00)Al_2O_3$ монокристалла α - Al_2O_3 с применением методов численного моделирования (лицензионный программный пакет Material Studio, Accelrys). Проведена оптимизация их геометрии методом молекулярной механики. Для фрагментов поверхности соответствующих граней с адсорбатом проведены квантово-химические расчеты (лицензионный программный пакет Gaussian-09). Геометрия адсорбата на фрагментах граней оптимизирована методом PM6, после чего проводился расчет полученных структур методом DFT с функционалом B3LYP в базисе LanL2DZ.

Определены формы адсорбции атомов и кластеров металлов Rh, Pd на фрагментах граней $(00\bar{1})O$ и $(\bar{1}00)Al_2O_3$ α - Al_2O_3 . Показано, что в рамках полученных моделей адсорбции свойства адсорбата зависят от грани, на которую осуществляется адсорбция.

Моделирование современных нанесенных катализаторов нефтехимической промышленности может осуществляться на разных уровнях - от уравнений кинетики реакций до молекулярного дизайна [1-3]. При этом разработка моделей на молекулярном уровне требует определенных представлений о строении оксидного носителя [4, 5].

В работе модели поверхности кристаллита $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были представлены поверхностным слоем разных граней идеального кристалла. Предполагалось, что поверхность кристаллита граничит с вакуумом. Исследовалась адсорбция атомов и малых кластеров металлов Rh, Pd на гранях $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$. Методики построения модели элементарной ячейки оксида алюминия и поверхности выбранных граней, описаны в [6].

Определение наиболее выгодных положений атомов и кластеров металлов над поверхностью граней $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ проводилось в рамках метода молекулярной механики (МММ) для периодических структур. Для расчетов использовались модули Forcite, Adsorption Locator из лицензионного программного пакета Material Studio, фирмы Accelrys. Для поиска минимумов на многомерных потенциальных поверхностях, соответствующих наиболее вероятным формам

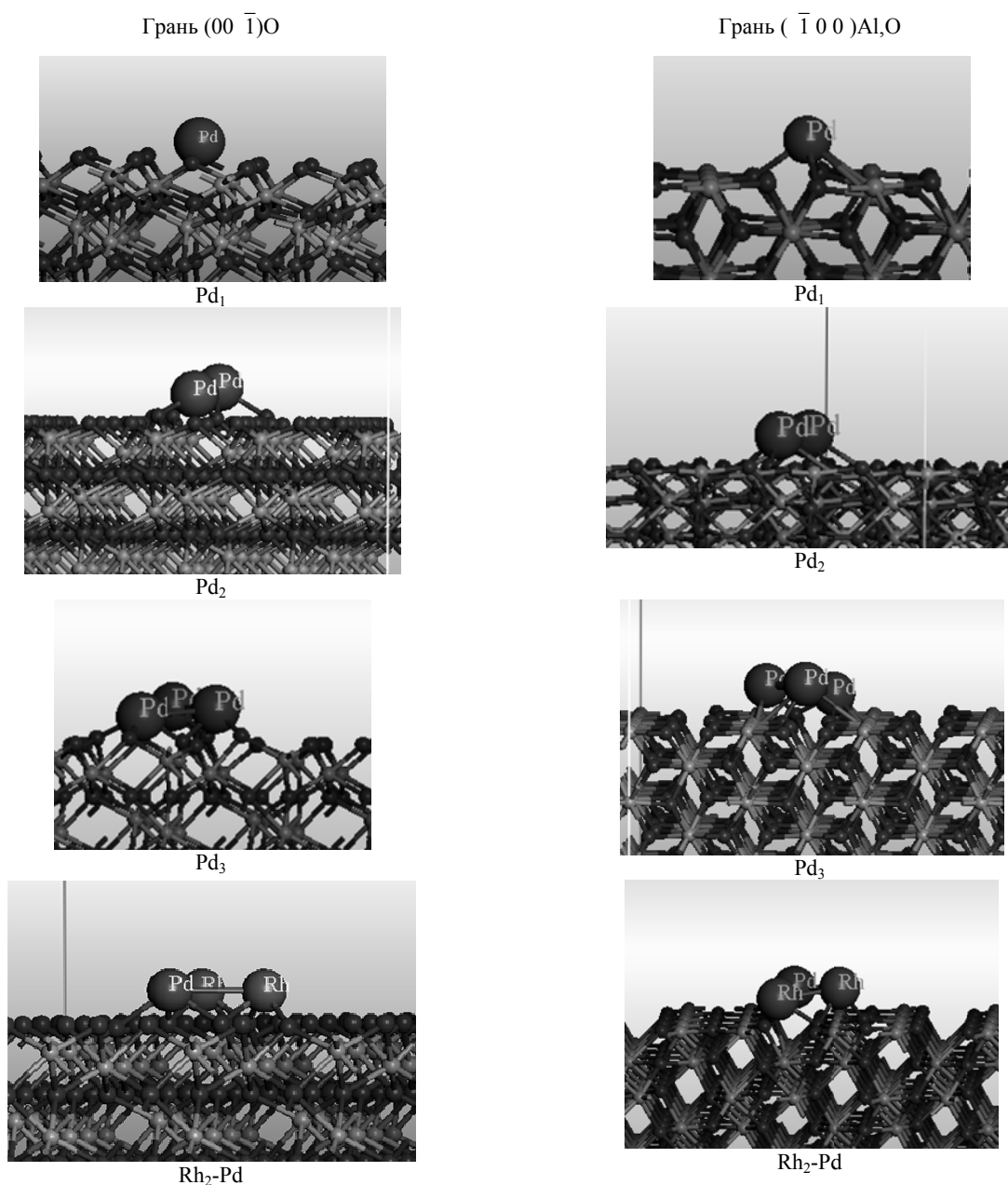


Рисунок 1 – Наиболее вероятные центры адсорбции атомов и кластеров Pd и Rh на различных гранях $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по результатам расчета с помощью модуля Adsorption Locator

адсорбции, в модуле Adsorption Locator используется метод Монте-Карло на базе MMM. В расчетах использовалось силовое поле Universal [7]. Оно включает гармонические потенциалы, характеризующие действие сил при изменении длин связей, валентных и диэдральных углов. Невалентные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) описываются при помощи потенциала Леннарда-Джонса и электростатического потенциала, для которого в рассматриваемых периодических структурах используется суммирование по Эвальду. Заряды на атомах решетки для учета электростатических взаимодействий получены из расчета фрагмента решетки квантово-химическим методом HF/6-31G(d,p) с использованием комплекса программ Gaussian-09 [8]. Расчет зарядов на атомах биметаллических кластеров Rh-Pd проводился методом B3LYP/LanL2DZ [9, 10].

Для поиска возможных конфигураций, возникающих при адсорбции, в модуле Adsorption Locator используется процедура "отжига". В результате расчетов определены наиболее вероятные формы адсорбции кластеров, которые показаны на рисунке 1.

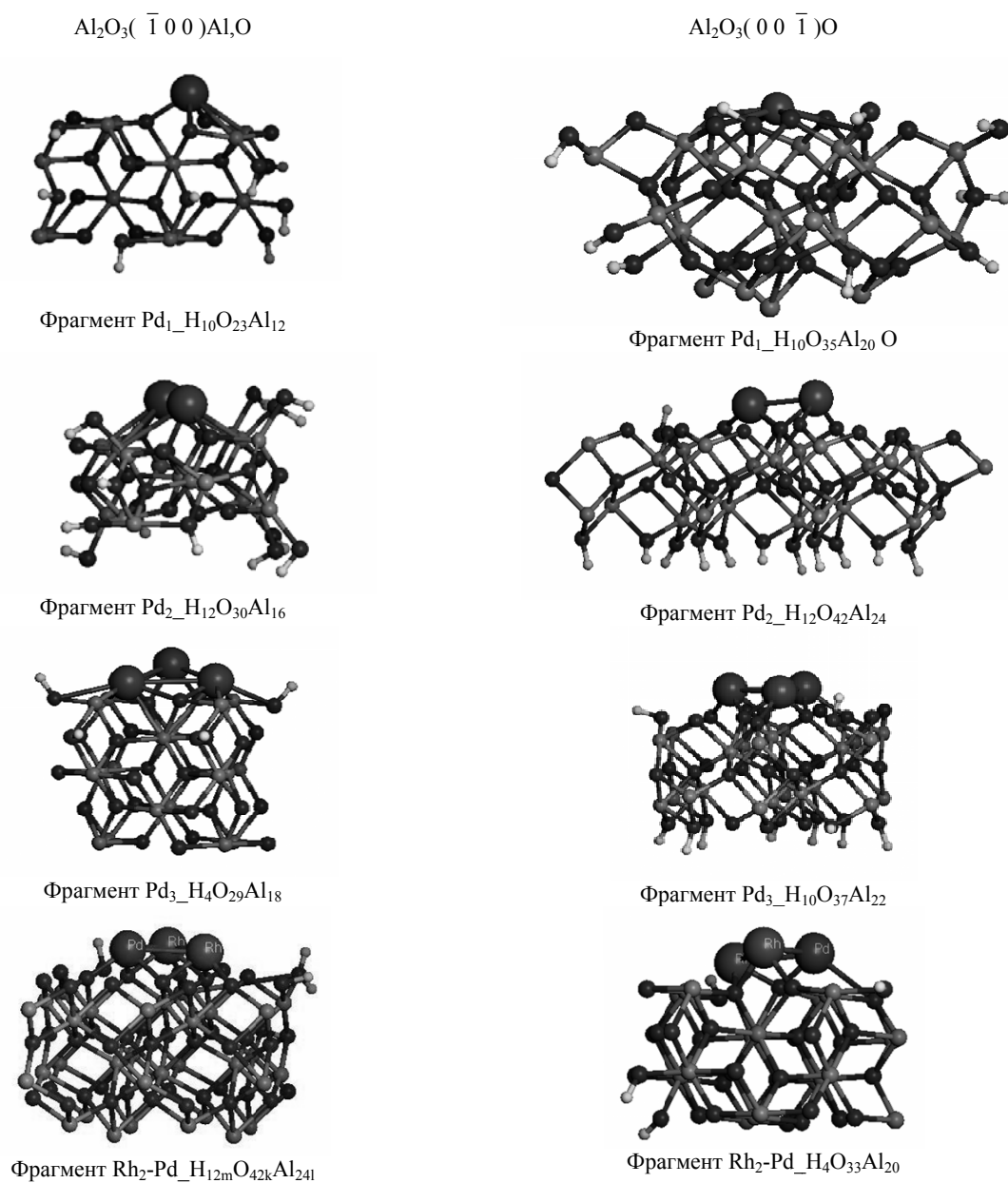


Рисунок 2 – Модели кластеров Rh, Pd на фрагментах граней $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

В идеальном кристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ плоскость $(00\bar{1})$ можно провести, смещая параллельно самой себе, через плотноупакованный слой атомов и кислорода или через центры атомов алюминия, занимающих октаэдрические пустоты над или под этим плотноупакованным слоем. Здесь рассматривается ситуация, когда поверхность грани $(00\bar{1})$ покрыта атомами кислорода. Следовательно, атомы нанесенного металла взаимодействуют с анионами кислорода. Плоскость $(\bar{1}00)$ всегда проходит через атомы кислорода и алюминия, т.е. на поверхности присутствуют как катионы алюминия, так и анионы кислорода.

Для проведения квантово-химических расчетов с оптимизацией геометрии кластеров на поверхности граней построены «супермолекулы», включающие фрагменты поверхностей $(00\bar{1})\text{O}$; $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ и кластеры Rh, Pd. Из периодических структур произвольно вырезались фрагменты поверхностей с адсорбированными атомами или кластерами. Размер фрагмента выбирался так, чтобы окружение кластеров сохранялось во второй и третьей координационной сфере, а количество атомов алюминия и кислорода было близко к стехиометрическому. "Оборванные" валентности закрывались атомами водорода. Полученные структуры «супермолекул» приведены на рисунке 2.

Оптимизация геометрии кластеров металлов над фрагментом поверхности грани с фиксированной геометрией проводилась в рамках полуэмпирического квантово-химического метода РМ6 (лицензионный программный пакет Gaussian-09 [8]). Для полученных оптимизированных структур проведены расчеты без дополнительной оптимизации методом функционала матрицы плотности с гибридным функционалом B3LYP [9] и базисом LANL2DZ [10].

Как следует из таблицы 1, энергии адсорбции металлических кластеров выше на поверхности грани $(00\bar{1})\text{O}$. Перенос электронной плотности происходит от кластера к поверхности, при этом заряды на кластерах составляют примерно половину от заряда электрона на каждый атом металла. Это связано с тем, что на данной грани атомы металла взаимодействуют с атомами кислорода. На грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ атомы кластера могут взаимодействовать как с атомами кислорода, так и с атомами алюминия.

Энергии адсорбции для этой грани в 2-3 раза меньше соответствующих величин для грани $(00\bar{1})\text{O}$. Для кластера Pd3 на грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ получено метастабильное состояние с $\Delta E_{\text{ads}} = -48.2$ ккал/моль, т.е. термодинамически существование такого кластера на этой грани менее выгодно, чем раздельное существование фрагмента грани и кластера.

Расчет показывает, что для атомов металла, связанных с атомами алюминия, перенос электронной плотности происходит с фрагмента грани на кластер. Суммарные заряды кластеров на грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ положительны, но имеют разные знаки для атомов в кластере, и существенно ниже, чем заряды соответствующих кластеров на грани $(00\bar{1})\text{O}$. Для кластера Pd3 на грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ суммарный заряд отрицателен.

Результаты квантово-химического расчета фрагментов поверхности граней $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ с "нанесенными" кластерами Rh, Pd методом DFT (B3LYP/LANL2DZ)

Грань	$(00\bar{1})\text{O}$			
Кластер	Pd ₁ (H ₁₀ O ₃₅ Al ₂₀)	Pd ₂ (H ₁₂ O ₄₂ Al ₂₄)	Pd _{3symm} (H ₁₀ O ₃₈ Al ₂₂)	Rh ₂ -Pd (H ₆ O ₄₈ Al ₃₂)
ΔE_{ads} , ккал/моль	168,2	222,2	244,2	336,7
Q, e	+0,427	+1,154	+1,602	+1,463
Грань	$(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$			
Кластер	Pd ₁ (H ₁₀ O ₂₃ Al ₁₂)	Pd ₂ (H ₁₂ O ₃₀ Al ₁₆)	Pd _{3symm} (H ₄ O ₂₉ Al ₁₈)	Rh ₂ -Pd (H ₁₂ O ₃₀ Al ₁₆)
ΔE_{ads} , ккал/моль	64,6	60,3	-48,2	46,9
Q, e	+0,090	+0,635	-0,379	+0,090
$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}(\text{supermol}) - E_{\text{tot}}(\text{clust}) - E_{\text{tot}}(\text{support})$ ΔE_{ads} - энергия адсорбции; $E_{\text{tot}}(\text{supermol})$ - полная энергия "супермолекулы", представляющей фрагмент поверхности с кластером металла; $E_{\text{tot}}(\text{clust})$ - полная энергия кластера; $E_{\text{tot}}(\text{support})$ - полная энергия фрагмента поверхности носителя.				

Заклучение. Таким образом, путем статистических расчетов на основе метода молекулярной механики для атомов и кластеров Rh, Pd определено положение над кристаллографическими поверхностями $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$. Полученная геометрия атомов и кластеров над заданными поверхностями позволила построить фрагменты соответствующих граней с атомами и кластерами. Это сделало возможным квантово-химические расчеты в приближении "супермолекулы". Проведена оптимизация положения атомов и кластеров Rh, Pd на различных гранях $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ полуэмпирическим квантово-химическим методом PM6. Последующий расчет в приближении функционала матрицы плотности с потенциалом B3LYP в базе LanL2DZ показал, что энергии адсорбции аналогичных кластеров и перенос электронной плотности между поверхностью грани и кластером на разных гранях существенно различны.

Следовательно, при интерпретации экспериментальных данных необходимо учитывать особенности взаимодействия нанесенных металлов с различными гранями кристаллитов носителя. В свою очередь учет этих особенностей в перспективе может позволить проводить более тонкую настройку каталитических систем к конкретным задачам.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Алиев Р.Р. Состояние и перспективы производства отечественных катализаторов нефтепереработки. // IV Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова. "Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации" / - Новосибирск 2010, С. 17
- [2] Х.Д.Хельте, В.Зиппл, Д.Роньян, Г.Фолькерс. Молекулярное моделирование. Теория и практика. – Москва.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 318 с.
- [3] Miller J.T., Kropf A.J., Zha Y., Regalbutto J.R., Delannoy L, Louis C., Bus E., van Bokhoven J.A.. The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. // *Journal of Catalysis*. – 2006. - v.240 - P.222 - 234.
- [4] Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. - М.:Химия, 1991. - 240 с.
- [5] Knozinger H., Ratnasamy P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites // *Catal. Rev. Sci. Eng.* - 1978. - Vol. 17. - P. 31-70.
- [6] Шлыгина И.А., Чанышева И.С., Мусаев Б.К., Бродский А.Р. Квантово-химическое моделирование адсорбции молекулы - зонда CO на кристаллографических поверхностях монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Известия НАН РК. Серия химическая. - 2014. - № 4. - С. 43-49.
- [7] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. G. III, and W. M. Skiff, "UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations," *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10024-35.
- [8] Gaussian 09, Revision C.01, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R.Normand, J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [9] Dunning T. H. Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. // *J. Chem. Phys.* - 1989 - 90. - C.1007-10023.
- [10] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. // *J. Chem. Phys.* - 1997. - 107. - C. 8554-8560.

REFERENCES

- [1] Aliyev R.R. Sostoyaniye i perspektivy proizvodstva otechestvennykh katalizatorov neftepererabotki . IV Seminar pamyati professora YU.I. Yermakova . " Molekulyarnyy dizayn katalizatorov i kataliz v protsessakh pererabotki uglevododorodov i polimerizatsii " - *Novosibirsk* **2010**, 17 (in Russ.) .
- [2] KH.D.Khol't'ye , V.Zippl' , D.Ron'yan , G.Fol'kers . Molekulyarnoye modelirovaniye . Teoriya i praktika . *Moskva*. Binom . Laboratoriya znaniy. **2010**, 318 p. (in Russ.) .
- [3] Miller J.T., Kropf A.J., Zha Y., Regalbutto J.R., Delannoy L, Louis C., Bus E., van Bokhoven J.A.. The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. *Journal of Catalysis*. **2006**, 240, 222 - 234. (in Eng.)
- [4] Stiles Alvin B.. Catalyst Supports and Supported Catalysts. Theoretical and Applied Concepts. *M. Himija*, **1991**, 240 p. (in Russ.).

- [5] Knozinger H., Ratnasamy P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1978**, 17, 31-70 (in Eng.).
- [6] Shlygina I.A., Chanysheva I.S., Musaev B.K., A.R.Brodskii Quantum-chemical modeling of CO adsorption on the faces of α - Al_2O_3 mono-crysta. *Izvestiya NAN RK Seriya khimicheskaya*. **2014**, 4, 43-49 (in Russ.).
- [7] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. G. III, and W. M. Skiff. UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10024-10035. (in Eng.)
- [8] Gaussian 09, Revision C.01, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R. Normand, J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2010**.
- [9] Dunning T. H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1007-23. (in Eng.).
- [10] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 8554-8560. (in Eng.).

**МҰНАЙ-ХИМИЯ СИНТЕЗІНДЕГІ БЕЛСЕНДІ КАТАЛИЗАТОРДЫ
КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ. І. α - Al_2O_3 МОНО КРИСТАЛДЫҢ ЖИЕКТЕРІНДЕГІ
Rh, Pd КІШІ КЛАСТЕРЛЕРІДІ ОҚШАУЛАУ.**

И. А. Шлыгина, А. Р. Бродский, Б. К. Мусаев, А. А. Шаповалов

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

Тірек сөздер: кванттық химия есептеулері, гетерогенді катализатор жүйелері.

Аннотация. α - Al_2O_3 монокристалының (00 $\bar{1}$) O және ($\bar{1}$ 00) Al, O жиектеріндегі Rh, Pd металл атомдары және Rh, Pd кластерлері бар адсорбциясын сандық модельдеу әдістерін (Material Studio, Accelerug программа пакеті) қолданып, модельдер құрылған. Молекулалық механика әдісімен олардың геометриясын оңтайландыру өткізілген. Адсорбатпен тиісті қырлар бетіндегі үзінділеріне кванттық-химиялық есептеулер жүргізілген (Gaussian-09 программа пакеті). Адсорбат үзінділер жүздерін PM6 әдісі арқылы геометриясы оңтайландырылған, содан кейін табылған құрылымдарды B3LYP функционалы бар DFT әдісін қолданып, LanL2DZ базис ішінде есептеу жүргізілген. α - Al_2O_3 монокристалының (00 $\bar{1}$) O және ($\bar{1}$ 00) Al, O жиектеріндегі Rh, Pd металл атомдары және Rh, Pd кластерлерінің адсорбция пішіні анықталған.

Көрсеткендей, табылған модельдер ішіндегі адсорбция орталығы және адсорбат қасиеттері, қай бетте жүзеге асырылып отқанына байланысты.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 110 – 117

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF Cu-La ATOMS AND CLUSTERS LOCATION ON THE FACES OF α -AL₂O₃ MONO-CRYSTAL

I. A. Shlygina, A. R. Brodskii, I. S. Chanysheva, B. K. Musaev

“D. V. Sokolsky Institute of Fuel Catalysis and Electrochemistry”, AS, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: i.shlygina@ioce.kz , albrod@list.ru

Key words: quantum chemical calculations, heterogeneous catalytic systems.

Abstract. The models of Cu, La atoms and diatomic bimetallic cluster Cu - La adsorption on $(00\bar{1})O$ and $(\bar{1}00)Al_2O_3$ faces of α -Al₂O₃ mono-crystal were designed using the method of digital modeling (Material Studio, Accelrys software). Quantum chemical calculations (Gaussian-09 software) were made for surface fragments of the relevant faces with Cu, La atoms and the cluster.

The geometry of Cu, La atoms and the cluster on the fragments of the faces was optimized using semiempirical PM6 software. Single point DFT/B3LYP/LanL2DZ calculations were made for optimized structures. The forms of Cu, La atoms and the cluster adsorption on fragments of $(00\bar{1})O$ and $(\bar{1}00)Al_2O_3$, were determined. It was shown that in the framework of the adsorption models the properties of Cu, La atoms and diatomic cluster Cu - La depends on the face.

УДК 530.145;542.971.3

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ, АКТИВНЫХ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ. II. ЛОКАЛИЗАЦИЯ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ Cu, La НА ГРЯНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА α -AL₂O₃

И. А. Шлыгина, А. Р. Бродский, И. С. Чанышева, Б. К. Мусаев

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

Ключевы слова: квантово-химические расчеты, гетерогенные каталитические системы.

Аннотация. Построены модели адсорбции атомов Cu, La и двухатомного биметаллического кластера Cu-La на гранях $(00\bar{1})O$ и $(\bar{1}00)Al_2O_3$ монокристалла α -Al₂O₃ с применением методов численного моделирования (лицензионный программный пакет Material Studio, Accelrys). Для фрагментов поверхности соответствующих граней с адсорбатом проведены квантово-химические расчеты (лицензионный программный пакет Gaussian-09).

Геометрия адсорбата на фрагментах граней оптимизирована методом PM6, после чего проводился расчет полученных структур методом DFT с функционалом B3LYP в базисе LanL2DZ. Определены формы адсорбции атомов Cu, La и двухатомного биметаллического кластера Cu-La на фрагментах граней $(00\bar{1})O$ и $(\bar{1}00)Al_2O_3$. Показано, что в рамках полученных моделей центры адсорбции и свойства адсорбата зависят от грани, на которую осуществляется адсорбция.

Создание современных высокотехнологичных катализаторов может быть обеспечено их предварительным дизайном и нанотехнологиями, которые позволяют воплотить "дизайнерский проект" в работающую каталитическую систему. Для гетерогенных нанесенных катализаторов необходимо достижение эффективного распределения активной фазы в носителе. При этом следует различать распределение активной фазы в масштабе гранулы катализатора, по порам

между поликристаллическими зёрнами, по микропорам между кристаллитами в объёме поликристаллического зёрна [1, 2] поскольку атомы металла в скоплениях разного объёма могут иметь принципиально различное электронное состояние. При создании расчетных моделей необходимо учитывать и другие факторы, в частности, можно ли рассматривать кластер металла на стенке поры как кластер на поверхности кристаллита, а также найти стабильные местоположения для отдельных частиц или их небольших скоплений, оценить их стабильность и способность служить активными центрами. При этом само понятие "активный центр" обычно связывается с дефектами структуры, такими как межзёрненные границы, ступеньки на гранях кристаллитов, выходы дислокаций. В [3] активный центр определяется как поверхностный атом основной решетки со свободной связью, свободная связывающая орбиталь с большим сродством к электрону, занятая связывающая орбиталь с низким потенциалом ионизации и др. Такие центры могут принадлежать однородной поверхности или находиться в ее неоднородных областях, где активность их часто бывает выше. При этом "полидисперсность окисных катализаторов и связанные с этим выход различных граней кристаллической решетки, и возможная дефектность окислов обуславливают неоднородность каждого из типов центров адсорбции и различия в их реакционной способности [3]. Вместе с тем, вопрос о природе и структуре активных центров на разных кристаллографических гранях до настоящего времени остаётся открытым.

Численное моделирование поверхности кристаллитов оксидного носителя позволяет определить возможность образования активных центров, содержащих атомы металла, на регулярной поверхности грани, и оценить их относительную стабильность на разных гранях. Решению этой задачи и посвящена данная работа.

В данной работе использовались модули Visualizer, Forcite и Adsorption Locator из лицензионного программного пакета Material Studio, Accelrys, позволившие построить модели поверхности, установить наиболее вероятное положение атомов или малых кластеров нанесенного металла над поверхностью, и лицензионный программный пакет Gaussian-09, с помощью которого проведена квантово-химическая оптимизация их геометрии. Исследована адсорбция атомов Cu, La и двухатомного биметаллического кластера Cu-La на гранях $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}_2\text{O}_3$ монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Построение граней монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ подробно описано в [4]. Поиск наиболее вероятных мест адсорбции атомов и двухатомного кластера проводился для периодических структур (модуль Adsorption Locator) с силовым полем Universal [4] по использованной ранее методике [5, 6]. При определении наиболее вероятных форм адсорбции использовался статистический подход с алгоритмом "отжига" на базе метода молекулярной механики). Расчет зарядов, которые использованы в расчетах Adsorption Locator для атомов в кластере Cu-La, проводился методом функционала матрицы плотности [7] с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP [8] с базисом LanL2DZ [9]. Проведенные расчеты позволили выделить ряд центров адсорбции атомов металла на поверхности носителя. На рисунке 1, 2 показаны фрагменты поверхности двух граней оксидного носителя. Обозначение центров, в которых располагаются атомы Cu и La на фрагментах граней $(00\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 00)\text{Al}_2\text{O}_3$, дано на рисунках 1, 2.

На рисунке 1а фрагмент поверхности грани $(00\ \bar{1})\text{O}$ содержит три плоскости, заполненные атомами кислорода с плотнейшей упаковкой. Поверхностный слой кислорода обозначен кружками большего диаметра (разные размеры атомов алюминия в слоях позволяют различить их на рисунке 1б). Между плоскостями, заполненными атомами кислорода с плотнейшей упаковкой, лежат два слоя атомов алюминия. Атомы Al3 под поверхностным слоем имеют размер больший, чем атомы в самом нижнем слое. Следующие по размеру атомы Al2 лежат над вторым по глубине плотноупакованным слоем атомов кислорода, и еще больший размер имеют атомы Al1, лежащие под ним. Эти атомы «видны» с поверхности, поскольку они лежат под октаэдрической пустотой. Соответствующий центр адсорбции обозначен как C1, причем проведенные расчеты показывают, что это наиболее часто встречающееся местоположение адсорбированного атома металла. В объёме кристалла над этим центром должен был бы лежать атом алюминия следующего слоя, повторяющего слой Al1. Таким образом, центр C1 представляет собой катионную вакансию, которая в случае роста кристалла должна была бы заполниться в первую очередь. Катионная вакансия на месте атомов алюминия следующего, также отсутствующего на рисунке слоя Al2 представляет

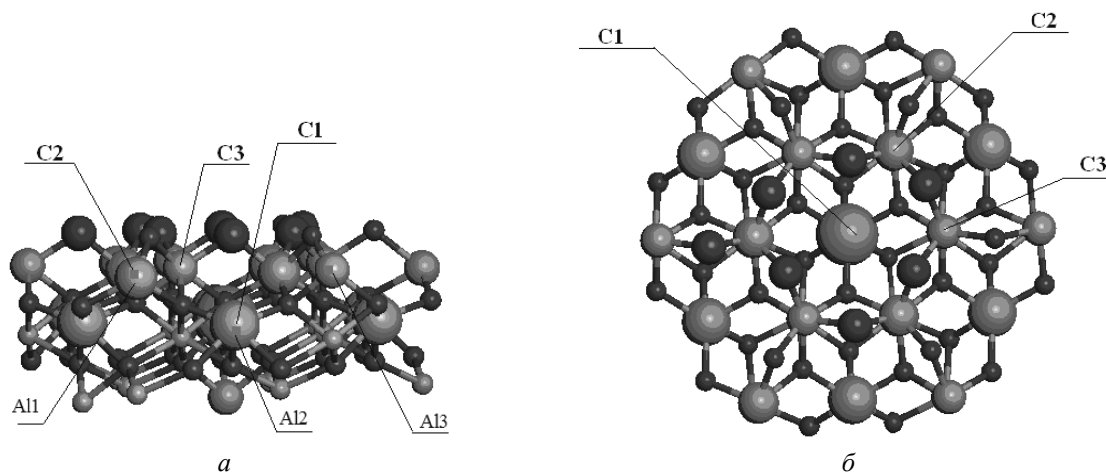


Рисунок 1 – Активные центры C1, C2, C3 на поверхности $(00\bar{1})O$: а – вид сбоку; б – вид сверху.
Атомы кислорода – темносерые, атомы алюминия – светлосерые.

центр C2. Центр C3 соответствует положению атома алюминия Al3 над плотноупакованным слоем атомов кислорода, который должен был бы лежать над слоями Al1 и Al2. В объеме кристалла α - Al_2O_3 все катионы алюминия находятся в октаэдрическом окружении кислородных анионов, но на базальной поверхности они связаны с тремя атомами кислорода, т.е. имеют дефектную тетраэдрическую координацию (эту ситуацию можно рассматривать, как отсутствие одной из связей в тетраэдрическом окружении Al или трех связей в октаэдрическом окружении).

На рисунке 2 показан фрагмент поверхности грани $(\bar{1}00)Al_2O_3$. При оптимизации геометрии поверхностного слоя в рамках МММ на ней возникает волнистый рельеф, связанный с изменением межплоскостных расстояний (эффект известен, как «релаксация поверхности»). Углубления и гребни рельефа параллельны рядам атомов алюминия и кислорода, что видно на рисунке 2а. Пары атомов алюминия и кислорода, выделенные большим диаметром на рисунке 2а, разделены расстоянием 4.759 Å. Характерные места адсорбции атомов металла находятся между такими атомами алюминия или кислорода на гребнях рельефа. Таким образом, атом адсорбированного металла.

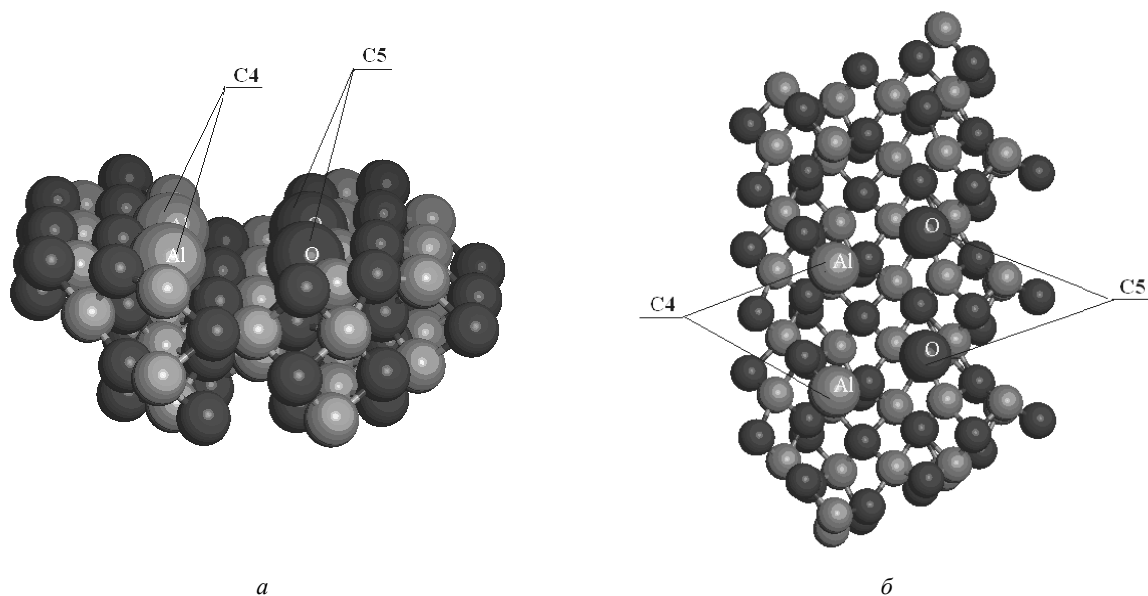
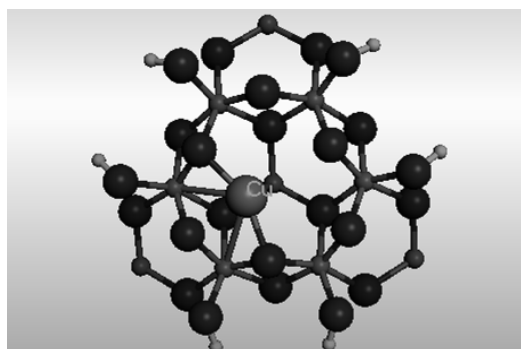


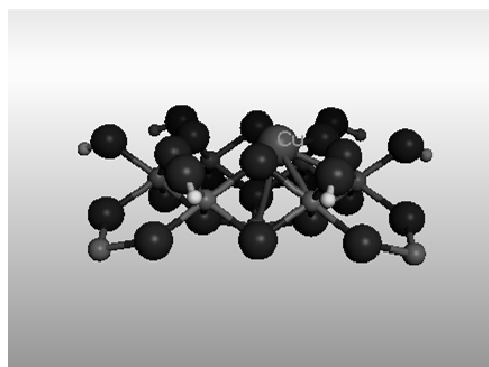
Рисунок 2 – Активные центры на поверхности $(\bar{1}00)Al_2O_3$: а – вид сбоку; б – вид сверху.
Атомы кислорода – темносерые, атомы алюминия – светлосерые

Таким образом, по результатам проведенных расчетов адсорбированный атом металла на грани $(00\bar{1})\text{O}$ занимает катионную вакансию, а на грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ образует дефект внедрения.

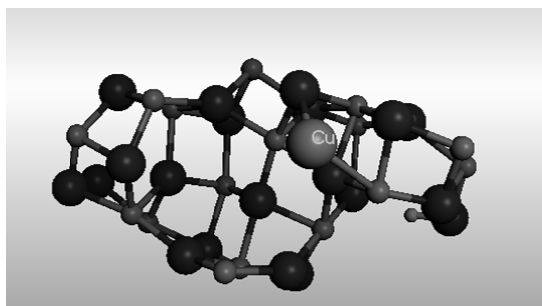
Квантово-химические расчеты с оптимизацией положения атомов меди и лантана, а также кластера Cu-La на поверхности граней $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводились двухуровневым методом ONIOM (пакет программ Gaussian-09, [10]). Высокий уровень в приближении функционала плотности (B3LYP/LanL2DZ) использовался для атомов и кластеров Cu, La, геометрия которых по отношению к фрагменту поверхности оптимизировалась. Низкий уровень (полуэмпирический квантово-химический метод PM6) был применен к фрагменту поверхности с фиксированными («замороженными») координатами атомов. Результаты оптимизации геометрии показаны на рисунках 3–5.



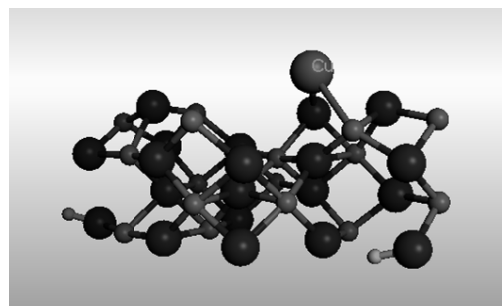
а



б

Фрагмент грани $(00\bar{1})\text{O}$ с адсорбированным атомом Cu

а



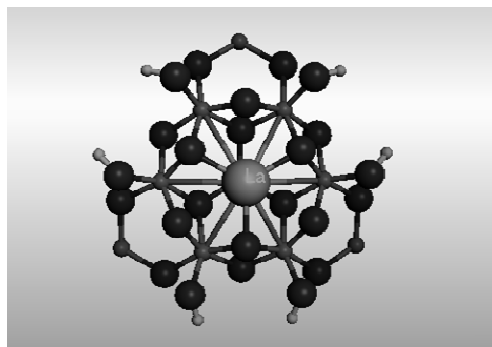
б

Фрагмент грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ с адсорбированным атомом Cu

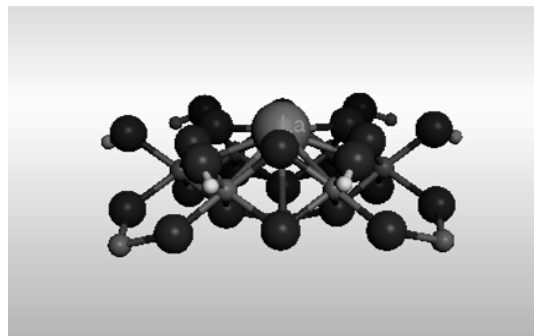
Рисунок 3 – Оптимизированное положение атома меди (Cu1) на гранях оксида алюминия:
а – вид сверху, б – вид сбоку.

Атом меди на грани $(00\bar{1})\text{O}$ занимает положение, слегка смещенное к краю октаэдрической пустоты в центре С1. Расстояния от атома меди до ближайших атомов кислорода находятся в интервале 1.87-1.92 Å. При адсорбции на грани $(\bar{1}00)$ атом Cu занимает центр С4 между атомами алюминия, расстояние до которых порядка 2.33 Å. При этом расстояние до ближайшего атома кислорода составляет = 2.01 Å.

Положение в центре С1 для лантана является наиболее выгодным. Расстояния La – O находятся в пределах 2.01 Å, расстояние La – Al - 2.94 Å. При адсорбции на грани $(\bar{1}00)$ атом La занимает центр С4 на поверхности грани $(\bar{1}00)$. Расстояния между атомом La и атомом O поверхности варьируют от 2.15 до 2.39 Å. Расстояния La-Al находятся в интервале 2.25 – 3.09 Å.

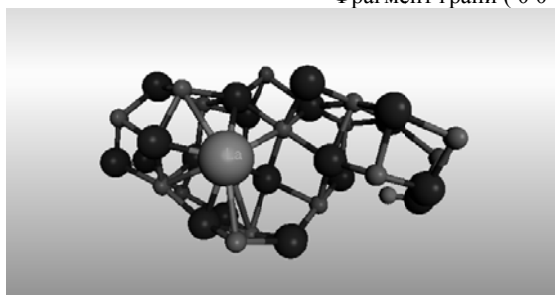


а

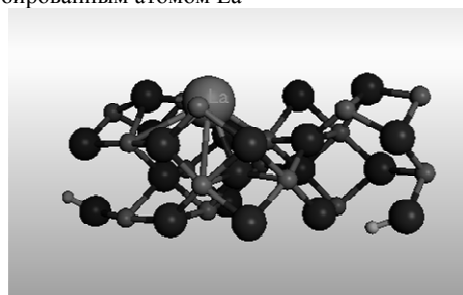


б

Фрагмент грани $(00\bar{1})O$ с адсорбированным атомом La



а



б

Фрагмент грани $(\bar{1}00)Al_2O_3$ с адсорбированным атомом La

Рисунок 4 – Оптимизированное положение атома лантана (La1) на гранях оксида алюминия:
а – вид сверху, б – вид сбоку

Грань $(00\bar{1})O$			
	Исходное положение, Расчет Adsorption Locator	Оптимизированное положение а – вид сверху, б - вид сбоку	
Грань $(\bar{1}00)Al_2O_3$			
	Исходное положение Расчет Adsorption Locator	Оптимизированное положение а – вид сверху, б - вид сбоку	

Рисунок 5 – Исходное и оптимальное положение атомов кластера Cu-La на гранях $(00\bar{1})O$ и $(\bar{1}00)Al_2O_3$

На рисунке 5 показаны результаты расчета адсорбции кластера Cu-La на фрагментах поверхности граней $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$, O. Приведено исходное положение кластеров Cu - La на гранях $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$, полученное с помощью модуля Adsorption Locator. В результате квантово-химической оптимизации атом меди мигрирует к активному центру C1 и занимает место на стенке октаэдрической пустоты. Атом лантана занимает центр C3.

Поверхностные атомы O грани $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и поверхностные атомы O, Al грани $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$ имеют увеличенный диаметр.

На грани $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$ кластер Cu-La направлен по перпендикуляру к плоскости. При оптимизации геометрии в квантово-химическом расчете атомы Cu-La занимают положение между атомами алюминия в центрах C4.

В таблице приведены теплоты стабилизации атомов Cu,La и двухатомного кластера на гранях $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$ монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассчитанные полуэмпирическим методом PM6, который хорошо воспроизводит величины термодинамических параметров. Как следует из таблицы 1, теплота адсорбции атомов Cu, La и кластера Cu-La на грани $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ выше, чем на грани $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$. При взаимодействии с поверхностным слоем кислорода, занимая катионные вакансии, атомы металла окисляются, что дает выигрыш в энергии. На грани $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$ атомы Cu, La встраиваются в цепочку катионов Al, образуя дефекты внедрения. Они также отдают часть электронной плотности носителю, но в меньшей степени, чем при «залечивании» катионных вакансий.

Результаты квантово-химического расчета фрагментов поверхности граней $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$ с "нанесенными" кластерами Cu и La методом PM6

Грань	$(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$	$(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$	$(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$	$(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$	$(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$	$(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$
Кластер	Cu ₁	Cu ₁	La ₁	La ₁	Cu-La	Cu-La
E _{tot} (supermol), a.e.	-0.75581	-1.033743	-1.74238	-5.46090	-4.51107	-7.45677
E _{tot} (support), a.e.	-0.67954	-1.07729	-0.22730	-4.64841	-3.38556	-6.36982
E _{tot} (clust), a.e.	+0.12860		+0.12015		+0.12106	
ΔE a.e.	0.204878	0.0850556	1.6352274	0.9326432	1.2465628	1.2080051
э.В.	5.575	2.314	44.494	25.377	33.919	32.869
ккал/моль	+128.6	+53.4	+1026.4	+585.4	+782.5	+758.3
ΔQ, e	+0.641	+0.280	+0.689	+0.446	Cu 1.270 La 0.778	Cu 0.198 La 0.283
ΔE _{ads} = E _{tot} (supermol) - E _{tot} (clust) - E _{tot} (support). ΔE _{ads} - энергия адсорбции; E _{tot} (supermol) - полная энергия "супермолекулы", представляющей фрагмент поверхности с кластером металла; E _{tot} (clust) - полная энергия кластера; E _{tot} (support) - полная энергия фрагмента поверхности носителя.						

В таблице приведены теплоты стабилизации атомов Cu,La и двухатомного кластера на гранях $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$ монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассчитанные полуэмпирическим методом PM6, который хорошо воспроизводит величины термодинамических параметров. Как следует из таблицы 1, теплота адсорбции атомов Cu, La и кластера Cu-La на грани $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ выше, чем на грани $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$. При взаимодействии с поверхностным слоем кислорода, занимая катионные вакансии, атомы металла окисляются, что дает выигрыш в энергии. На грани $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{AlO}$ атомы Cu, La встраиваются в цепочку катионов Al, образуя дефекты внедрения. Они также отдают часть электронной плотности носителю, но в меньшей степени, чем при «залечивании» катионных вакансий.

Таким образом, полученные результаты показывают, что на поверхности кристаллитов оксидного носителя атомы металла образуют активные центры разного типа в зависимости от индексов грани, выходящей на поверхность поликристаллического зерна.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смоликов М.Д., Белый А.С., Удрас И.Е., Кирьянов Д.И. Дизайн распределения активного компонента по порам в катализаторах гидрокаталитических процессов нефтепереработки // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2007. - т.ЛІ. -№4. -С.48-56.
- [2] Тузиков Ф.В., Бекк И.Э., Тузикова Н.А., Бухтияров В.И. Новый метод оценки дисперсности нанесенных металлических наночастиц и степени их взаимодействия с матрицами-носителями // Журнал структурной химии. - 2010. - Том 51. - С. S7-S16.
- [3] Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. - Новосибирск: Наука. 1984. - 246 с.
- [4] Rappé A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., W. A. G. III, and Skiff W. M. UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - 114. - P.10024-10035.
- [5] Шлыгина И.А., Чанышева И.С., Мусаев Б.К., Бродский А.Р. Квантово-химическое моделирование адсорбции молекулы - зонда СО на кристаллографических поверхностях монокристалла α -Al₂O₃ // Известия НАН РК Серия химическая. - 2014. - №4. - С.43-49.
- [6] Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Мусаев Б.К. Шаповалов А.А. Квантово-химическое моделирование катализаторов, активных в нефтехимическом синтезе. I. Локализация малых кластеров Rh, Pd на гранях монокристалла α -Al₂O₃. // Известия НАН РК Серия химическая. - В печати.
- [7] Kohn W. and Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. // Phys. Rev. - 1965. - 140. - P. A1133-A138.
- [8] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. // J. Chem. Phys. - 1997. - 107. - P. 8554-60.
- [9] Dunning T. H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. // J. Chem. Phys. - 1989. - 90. - P.1007-1023.
- [10] Gaussian 09, Revision C.01, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R.Normand, J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

REFERENCES

- [1] Smolikov M.D., Belyy A.S., Udras I.Ye., Kir'yanov D.I. Dizayn raspredeleniya aktivnogo komponenta po poram v katalizatorakh gidrokataliticheskikh protsessov neftepererabotki. *Ros. khim. zh. (Zh. Ros khim. Ob - va im. D.I. Mendeleeva)*, **2007**, 51, 48-56 (in Russ.)
- [2] Tuzikov F.V., Bekk I.E., Tuzikova N.A., Bukhtiyarov V.I. Novyy metod otsenki dispersnosti nanesennykh metallicheskh nanochastits i stepeni ikh vzaimodeystviya s matrirtsami - nositelyami. *Zhurnal strukturnoy khimii*. **2010**, 51, 7 - 16 (in Russ.)
- [3] Davydov A.A. IK - spektroskopiya v khimii poverkhnosti okislov. *Novosibirsk. Nauka*, **1984**, 246 p. (in Russ.)
- [4] Rappé A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., W. A. G. III, and Skiff W. M., UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10024-10035.
- [5] Shlygina I.A., Chanysheva I.S., Musaev B.K., A.R.Brodskii Quantum-chemical modeling of CO adsorption on the faces of α -Al₂O₃ mono-crystal. *Izvestiya NAN RK Seriya khimicheskaya*. **2014**, 4, 43-49. (in Russ.) (in Russ.)
- [6] Shlygina I.A., A.R.Brodskii, Musaev B.K., Shapovalov A.A. Quantum-chemical modeling of Rh, Pd small clusters adsorption on the faces of α -Al₂O₃ mono-crystal. *Izvestiya NAN RK Seriya khimicheskay*. V pechati. (in Russ.)
- [7] Kohn W. and Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133-A1138.
- [8] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 8554-8560.
- [9] Dunning T. H. Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1007-1023.
- [10] Gaussian 09, Revision C.01, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R.Normand, J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2010**.

**МҰНАЙ-ХИМИЯ СИНТЕЗІНДЕГІ БЕЛСЕНДІ КАТАЛИЗАТОРДЫ
КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ.****II. α -Al₂O₃ МОНО КРИСТАЛДЫҢ ЖИЕКТЕРІНДЕГІ Cu, La КІШІ КЛАСТЕРЛЕРІДІ ОҚШАУЛАУ****И. А. Шлыгина, А. Р. Бродский, И. С. Чанышева, Б. К. Мусаев**

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

Тірек сөздер: кванттық химия есептеулері, гетерогенді катализатор жүйелері.

Аннотация. α -Al₂O₃ монокристалының (00 $\bar{1}$)O және ($\bar{1}$ 00)Al₂O₃ жиектеріндегі адсорбциясын сандық модельдеу әдістерін (Material Studio, Accelrys программа пакеті) қолданып, Cu, La атомдары және Cu, La екі атомдық биметалл кластерлері бар адсорбция модельдері құрылған. Адсорбатпен тиісті қырлар бетіндегі үзінділеріне кванттық-химиялық есептеулер жүргізілген (Gaussian-09 программа пакеті).

Адсорбат үзінділер жүздерін РМ6 әдісі арқылы геометриясы оңтайландырылған, содан кейін табылған құрылымдарды ВЗЛУР функционалы бар DFT әдісін қолданып, LanL2DZ базис ішінде есептеу жүргізілген. α -Al₂O₃ монокристалының (00 $\bar{1}$)O және ($\bar{1}$ 00)Al₂O₃ жиектеріндегі Cu, La атомдары және Cu, La екі атомдық биметалл кластерлерінің адсорбция пішіні анықталған.

Көрсеткендей, табылған модельдер ішіндегі адсорбция орталығы және адсорбат қасиеттері, қай бетке жүзеге асырылып жатқанына байланысты.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 117 – 125

**SYNGAS PRODUCTION BY DRY AND COMBINED
CO₂-STEAM REFORMING OF METHANE OVER POLYMETALLIC
Co-CONTAINING CATALYSTS****Z. E. Kenzhebulatov, S.S. Itkulova,
S.K. Kussanova, A.I. Tumabayeva, Y.A. Boleubayev**

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E-mails: zh.kenzhebulatov@gmail.com, s.itkulova@ioce.kz

Keywords: syngas, catalysts, conversion, methane, carbon dioxide.

Abstract. This work deals with the production of synthesis gas by carbon dioxide (DRM) and combined CO₂-steam (CDSRM) reforming of methane over the new polymetallic Co-M₁-M₇/Al₂O₃ catalysts, where M₁ and M₇ is the transition metals. The content of Co and M₁ metals was equal to 5 mas.% from total mass of the catalyst. The mass ratio of Co:M₁=9:1. The content of M₇ additive was varied within 5-10 mas.% from the total catalyst mass. The effect of temperature and steam addition into a feed on the CH₄-CO₂ conversion has been studied depending on the amount of the metal – M₇ in the catalyst composition. It has been observed that the Co-M₁-M₇/Al₂O₃ catalysts are the high effective ones in syngas production from the CH₄-CO₂ feed. Complete (100%) conversion of both the initial products – methane and carbon dioxide occurs at 700-755°C depending on the process type (DRM or CDSRM) and the amount of M₇ metal. Introduction of steam into a feed leads to decrease in temperature of complete conversion of both methane and carbon dioxide by 40-50°C and enriching syngas with hydrogen. A ratio of H₂/CO grows from ~1 to ~1,5 at addition of small amount of steam (20 vol.%).

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА УГЛЕКИСЛОТНОЙ И ПАРОУГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА НА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СО-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ж. Е. Кенжебулатов, Ш. С. Иткулова,
Ш. К. Кусанова, А. И. Тумабаева, Е. А. Болеубаев

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

Ключевые слова: синтез-газ, катализаторы, конверсия, метан, диоксид углерода.

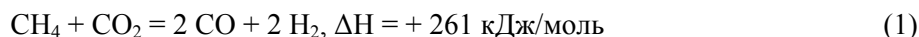
Аннотация. В работе синтезированы и протестированы в углекислотной (УКМ) и пароуглекислотной (ПУКМ) конверсии метана новые полиметаллические $\text{Co-M}_1\text{-M}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, где M_1 и M_7 являются переходными металлами. Сумма металлов Co и M_1 составляет 5 мас.% от общей массы катализатора. Соотношение (масс.) $\text{Co}:\text{M}_1=9:1$. Содержание добавки M_7 варьировалось в пределах 5-10 мас.% от общей массы катализатора. Было изучено влияние температуры процесса, введения паров воды в исходную реакционную смесь и количество добавки металла M_7 на процесс конверсии $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Было обнаружено, что 5% $\text{Co-M}_1(9-1)\text{-M}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы являются высокоэффективными для производства синтез-газа из $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Полная (100%) конверсия обоих исходных продуктов – метана и диоксида углерода, происходит при температурах 700-755°C в зависимости от типа процесса (УКМ или ПУКМ) и количества металла M_7 . Введение паров воды способствует снижению температуры полной конверсии метана и диоксида углерода на 40-50°C и обогащению синтез-газа водородом. Отношение H_2/CO растет от ~1 до ~1,5 при введении небольших количеств паров воды (20 об.%).

Увеличение потребления энергии ведет к ускоренному истощению нефти – основному источнику получения различных видов топлива и нефтехимических продуктов и вызывает необходимость поиска альтернативного сырья для энергетики и нефтехимического синтеза. В этом качестве в первую очередь выступают природный газ, уголь и другое нефтяное сырье. Среди различных подходов производство синтез-газа с последующим получением из него синтетического жидкого топлива или оксигенатов является наиболее проработанным и, в некоторых случаях, экономически выгодным уже в настоящее время вне зависимости от ценообразования на нефть. Так, переработка природного попутного газа непосредственно на месторождении значительно снижает объемы капиталовложений на его транспортировку, на которую затрачивается 30-50% от стоимости готового продукта [1-4].

Синтез-газ представляет собой смесь водорода и оксида углерода в различных соотношениях и может быть получен из любого углеродсодержащего сырья [1-3]. Синтез-газ служит исходным сырьем для производства многих химических и нефтехимических продуктов (метанол и другие оксигенаты, продукты синтеза Фишера - Тропша), а также используется для восстановления железной руды [4-6]. Он также используется в качестве экологически чистого источника тепла и энергии. Синтетическое жидкое топливо не уступает, а полученное методом GTL – значительно превосходит по своим характеристикам традиционное [5-8]. В промышленном масштабе наибольшее количество синтез-газа потребляется в производстве метанола (более 50%), продуктов оксосинтеза (15%) и уксусной кислоты (10-15%). В небольших количествах CO используется в производстве гербицидов и фармацевтических препаратов [7-11].

В зависимости от применяемого сырья и метода получения соотношение компонентов в синтез-газе $\text{CO}:\text{H}_2$ изменяется в широких пределах от 1:1 до 1:3. Данное соотношение является приблизительным, поскольку повышением температуры в процессе синтеза можно увеличить количество CO , а увеличив давление можно повысить содержание H_2 [11-13].

В углекислотной конверсии метана (УКМ) в синтез-газ (ур.1) основная реакция процесса является сильно эндотермической и протекает при температуре 1000-1100°C, атмосферном давлении в присутствии катализатора [12-14]. Кроме реакции (1), в смеси CH_4 и CO_2 протекают различные реакции образования углерода, вызывающие науглероживание поверхности и дезактивацию катализатора.



Процесс углекислотной конверсии практически не применяется в качестве самостоятельного из-за низкого соотношения CO/H_2 в синтез-газе и высокой вероятности закоксовывания катализатора. Недостатком процесса является также образование C_2^+ углеводородов, что требует очистки получаемого синтез-газа [12-19]. Тем не менее, перспективность УКМ растет в связи с появлением новых катализаторов и ростом интереса к процессам утилизации промышленных выбросов CO_2 (парниковый газ).

Получение синтез-газа требуемого состава возможно путем совмещения углекислотной и паровой конверсии метана (пароуглекислотная конверсия метана – ПУКМ). Например, в промышленности при необходимости получения синтез-газа с мольным соотношением $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$, которое используется при синтезе метанола, основного продукта, производимого из синтез-газа, к исходному сырью для паровой конверсии метана добавляют 5 – 7% CO_2 .

В процессе ПУКМ, помимо реакции 1, протекают обратимые реакции паровой конверсии метана (ур.2) и водяного сдвига (ур.3):



Все методы 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, 13]. Наибольшей проблемой, препятствующей внедрению процесса УКМ в производство, является науглероживание поверхности существующих катализаторов [14-17]. Поэтому активно ведется поиск более стабильных и эффективных катализаторов.

Катализаторы на основе благородных металлов характеризуются высокой реакционной способностью, пониженным образованием кокса из-за меньшей растворимости в них углерода, и более стабильны в процессе риформинга. Однако низкая доступность и высокая стоимость ограничивает их применение [14-16]. Кобальтовый катализатор менее активен, но более устойчив к отравлению продуктами уплотнения [15]. Поэтому благородные металлы используются в небольших количествах в качестве промоторов для Ni и Co катализаторов.

В работе были синтезированы и протестированы в процессах углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана в синтез-газ новые полиметаллические катализаторы на основе кобальта, промотированные добавками переходных металлов M_1 и M_7 и нанесенные на оксид алюминия. Было изучено влияние температуры процесса, влияние количества добавок металла M_7 на свойства 5%Co- $M_1(9-1)$ - $M_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

Экспериментальная часть

Процессы проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в отсутствие (УКМ) и присутствии паров воды (ПУКМ) при соотношении CH_4/CO_2 , равном 1:1, объемной скорости подачи сырья 1000ч^{-1} и варьировании температуры процесса от 300 до 755°C . Анализ исходных и конечных продуктов реакции проводился с помощью газовой хроматографии в режиме “on-line”.

Были синтезированы 5%Co- $M_1(9-1)$ - $M_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы с добавкой 5 и 10 мас.% металла M_7 . Было проведено термопрограммированное восстановление в среде H_2 отработанных катализаторов при линейном повышении температуры до 800°C с целью обнаружения образования кокса.

Результаты и их обсуждение

Конверсию метана проводили с использованием мягких окислителей, таких как, диоксид углерода (УКМ) и смеси диоксида углерода и воды (ПУКМ). Процесс углекислотной конверсии метана был проведен на 5%Co- $M_1(9-1)$ - $M_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах с добавкой 5 и 10 мас.% металла M_7 в интервале температур $300\text{--}755^\circ\text{C}$, при атмосферном давлении и отношении $\text{CO}_2:\text{CH}_4=1:1$. При пароуглекислотной конверсии (ПУК) в исходную смесь добавляли 20 об.% паров воды.

Данные по влиянию температуры на степени конверсии метана и диоксида углерода на 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ графически представлены на рисунке 1. С повышением температуры степени конверсии метана и диоксида углерода возрастают. Так, степени конверсии метана и диоксида углерода повышаются от 16,7 и 2,2 соответственно до 100% с увеличением температуры от 325 до 755°C.

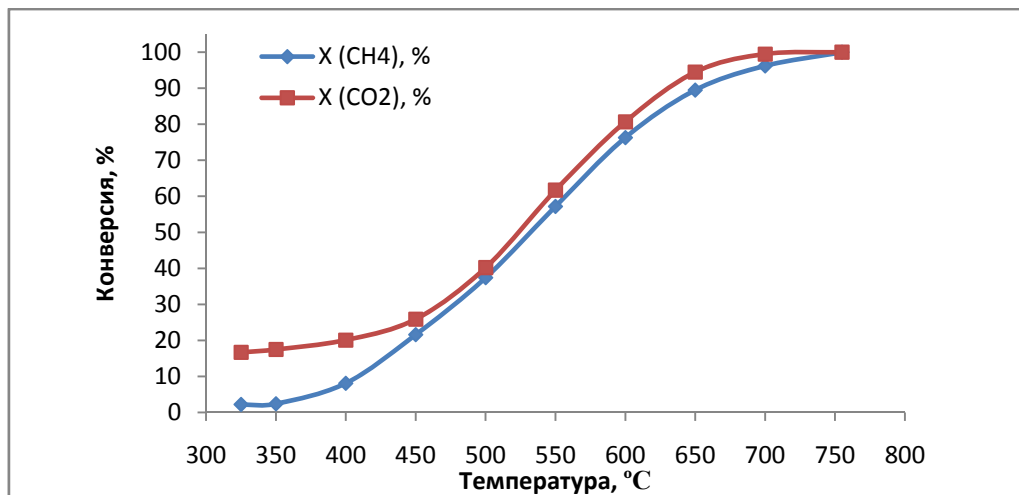


Рисунок 1 – Влияние температуры на конверсию CH₄ и CO₂ при углекислотной конверсии метана на 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ катализаторе (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Во всем изученном интервале температур продуктом углекислотной конверсии метана на катализаторе с добавкой 5% M₇ является синтез-газ, выход которого возрастает, а состав изменяется с ростом температуры. При полной конверсии метана и диоксида углерода (X_{CH₄}=X_{CO₂}=100%), происходящей при t=755°C, соотношение H₂/CO в полученном синтез-газе составляет 1,03 (таблица 1).

Полученные данные свидетельствуют о высокой активности синтезированного 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ катализатора в процессе углекислотной конверсии метана с получением синтез-газа.

Таблица 1 – Зависимость состава синтез-газа от температуры на катализаторе 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ (CH₄:CO₂=1:1, V_{H₂O}=20 об.%, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Процесс	t, °C	Выходы продуктов, мкмоль/г _{кат} *с		Отношение H ₂ /CO
		H ₂	CO	
УКМ	450	0,030	0,030	1,00
	500	0,050	0,050	1,00
	650	0,135	0,135	1,00
	700	0,143	0,141	1,01
	755	0,150	0,146	1,03
ПУКМ	450	0,020	0,005	4,00
	500	0,050	0,020	2,50
	600	0,147	0,090	1,63
	650	0,160	0,105	1,52
	700	0,168	0,114	1,47

Пароуглекислотная конверсия метана на 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ проводилась с добавлением 20 об.% паров воды к исходной CH₄/CO₂=1/1 смеси. На рисунке 2 приведена зависимость конверсии метана и диоксида углерода от температуры.

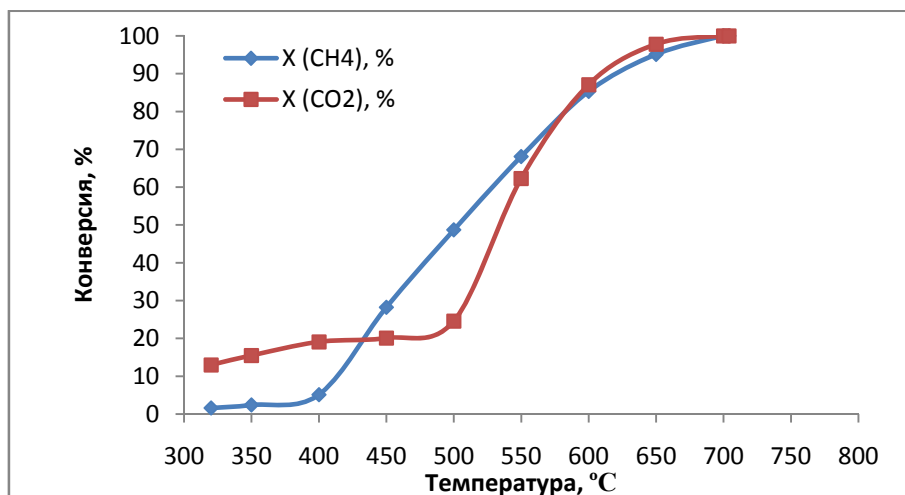


Рисунок 2 – Влияние температуры на конверсию CH₄ и CO₂ при пароуглекислотной конверсии метана на катализаторе 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Степени конверсии метана и диоксида углерода растут от 1,6 и 13% соответственно до 100 % с повышением температуры от 300 до 700°C. Также с увеличением температуры возрастают выходы водорода и оксида углерода растут, достигающие при 700°C значений 0,168 и 0,114 мкмоль/г_{кат}*с соответственно. Образующийся синтез-газ имеет отношение H₂/CO= =1,47-4,00 в зависимости от температуры (таблица 1).

Сравнение процессов УК и ПУК (таблица 2) на 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ катализаторе демонстрирует, что пары воды оказывают положительное влияние на процесс получения водорода и оксида углерода из CH₄-CO₂. Температура полной конверсии сырья в процессе ПУКМ ниже на 55°C по сравнению с УКМ, отношение H₂/CO выше (1,03 и 1,47 в УК и ПУК соответственно).

Таблица 2 – Влияние воды на риформинг метана на 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ катализаторе (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Процесс	V _{H₂O} , об.%	t, °C	X _{CH₄} , %	X _{CO₂} , %	H ₂ /CO	Разница(Δ) показателей процессов УК и ПУК			
						Δ H ₂ /CO	Δ X _{CH₄}	Δ X _{CO₂}	Δ t, °C
УК	0	755	100	100	1,03	+ 0,44	0	0	-55
ПУК	20	700	100	100	1,47				

С целью изучения влияния количества металла M₇ на процесс углекислотной конверсии метана был синтезирован катализатор с большим его содержанием – 10 мас. %.

Углекислотная конверсия метана на катализаторе 5%Co-M₁(9-1)-10%M₇/Al₂O₃ проводилась в диапазоне температур 300-750°C. Влияние температуры на конверсию газов проиллюстрировано на рисунке 3. Конверсия CH₄ и CO₂ растет с увеличением температуры. Так, степень конверсии метана повышается от 10,5 до 100%, а диоксида углерода – от 7,9 до 100% в данном интервале температур. В диапазоне температур 450-750°C наблюдается рост выходов и водорода, и монооксида углерода от 0,025 до 0,151 мкмоль/г_{кат}*с и от 0,030 до 0,141 мкмоль/г_{кат}*с соответственно (таблица 3).

Пароуглекислотная конверсия метана проводилась с добавлением 20 об.% воды. Увеличение степени конверсии метана и диоксида углерода от 1,1 и 0,3 соответственно до 100% происходит в температурном диапазоне 300-710°C (рисунок 4).

Повышение температуры сопровождается ростом выхода синтез-газа. В диапазоне температур 450-710°C выходы водорода и монооксида углерода растут от 0,022 и 0,006 до 0,173 и 0,121 мкмоль/г_{кат}*с соответственно. Отношение H₂/CO при 710° составляет 1,43 (таблица 3).

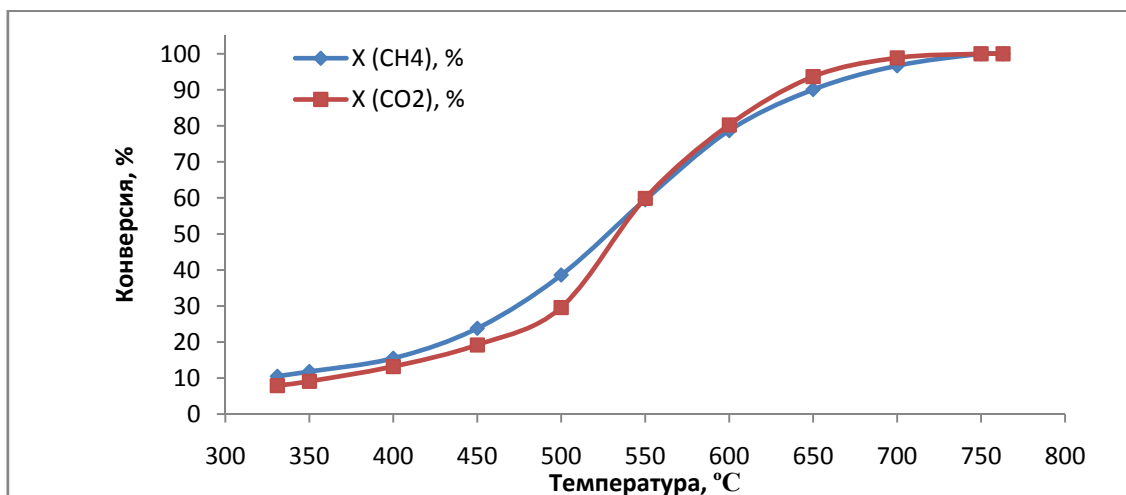


Рисунок 3 – Влияние температуры на конверсию CH₄ и CO₂ при углекислотной конверсии метана на катализаторе 5%Co-M₁(9-1)-10%M₇/Al₂O₃ (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Таблица 3 – Зависимость состава синтез-газа от температуры процесса углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана на катализаторе 5%Co-M₁(9-1)-10%M₇/Al₂O₃ (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Процесс	t, °C	Выходы продуктов, мкмоль/Г _{кат} *С		Отношение H ₂ /CO
		H ₂	CO	
УКМ	450	0,025	0,030	0,83
	500	0,050	0,055	0,90
	650	0,133	0,127	1,05
	700	0,145	0,136	1,07
	750	0,151	0,141	1,07
ПУКМ	450	0,022	0,006	3,66
	500	0,071	0,030	2,36
	650	0,160	0,110	1,45
	700	0,172	0,120	1,43
	710	0,173	0,121	1,43

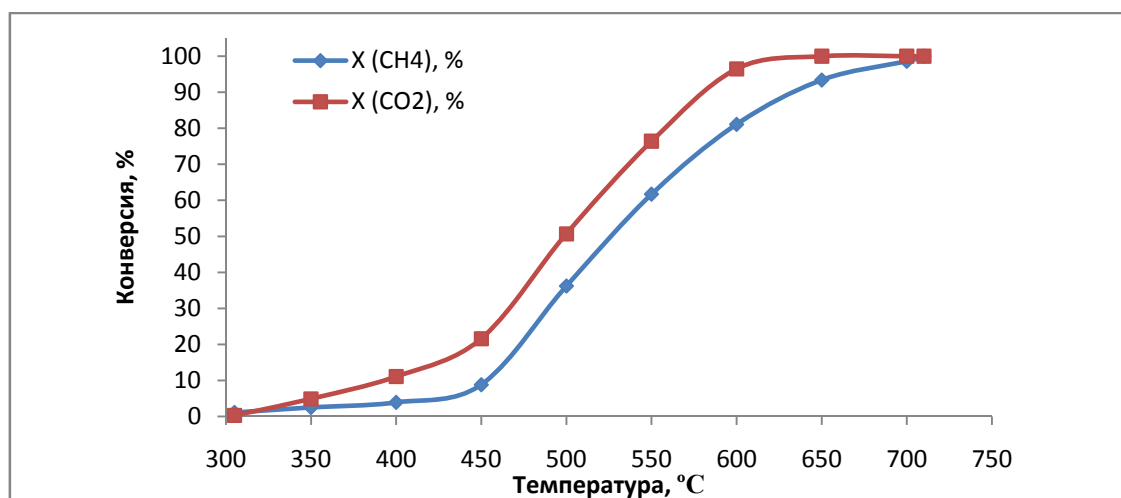


Рисунок 4 – Влияние температуры на степени конверсии CH₄ и CO₂ при ПУКМ на катализаторе 5%Co-M₁(9-1)-10%M₇/Al₂O₃ (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Сравнительные данные по углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана на 5%Co-M₁-10% M₇/Al₂O₃ приведены в таблице 4. При углекислотной конверсии метана полное превращение диоксида углерода и метана происходит при 750⁰С, синтез-газ имеет состав H₂/CO=1,07. При пароуглекислотной конверсии метана степень конверсии CH₄ и CO₂ достигает ~100% при более низкой температуре –710⁰С, при этом образуется синтез-газ с более высоким отношением H₂/CO=1,43 (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние воды на процесс риформинга метана на 5%Co-M₁(9-1)-10%M₇/Al₂O₃ при P=0,1МПа, V₀₆=1000ч⁻¹, CO₂:CH₄ =1: 1

Процесс	V _{H2O} , об.%	t, °С	X _{CH4} , %	X _{CO2} , %	H ₂ /CO	Разница показателей процессов УК и ПУК			
						ΔH ₂ /CO	ΔX _{CH4}	ΔX _{CO2}	Δt, °С
УК	0	750	100	100	1,07	-0,35	0	0	40
ПУК	20	710	100	100	1,43				

В таблице 5 представлено сравнение катализаторов с различным содержанием M₇ на процесс получения синтез-газа при полной степени превращения исходного сырья CH₄-CO₂ в обоих процессах (УКМ и ПУКМ).

Таблица 5 – Влияние состава 5%Co-M₁(9-1)-M₇/Al₂O₃ катализатора на выход синтез-газа при 100%-ной конверсии метана и диоксида углерода (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀₆=1000 ч⁻¹)

Количество M ₇ , мас.%	Процесс	t, °С	Выходы продуктов, мкмоль/г _{кат} *с		Отношение H ₂ /CO
			H ₂	CO	
5	УК	755	0,150	0,146	1,03
	ПУК	700	0,168	0,114	1,47
10	УК	750	0,151	0,141	1,07
	ПУК	710	0,173	0,121	1,43

Приведенные данные показывают, что при 100%-ной конверсии сырья на катализаторах с добавкой 5 и 10% M₇ температуры процесса УКМ, выходы водорода и СО и, соответственно, состав синтез-газа близки по значению (750-755⁰С; H₂/CO=1,03-1,07). Различие в поведении катализаторов наблюдается в процессе ПУКМ. На катализаторе с большей добавкой металла M₇ (10%), несмотря на относительно низкое по сравнению с 5% добавкой M₇ соотношение H₂:СО (1,43 и 1,47 соответственно), происходят более высокие выходы как водорода, так и оксида углерода: 0,173 и 0,121 мкмоль/г_{кат}*с соответственно. В то время как на катализаторе с 5%-ной добавкой M₇ выходы H₂ и СО составляют 0,168 и 0,114 мкмоль/г_{кат}*с соответственно.

Надо отметить, что на обоих катализаторах в процессе ПУКМ наблюдается меньший выход оксида углерода по сравнению с УКМ, причем в большей степени это характерно для катализатора с 5%-ной добавкой металла M₇ (0,114 по сравнению с 0,121 мкмоль/г_{кат}*с на катализаторе с 10% M₇). Возможной причиной уменьшения выхода оксида углерода является прохождение реакции водяного сдвига (ур.3).

Было проведено термопрограммированное восстановление отработанных катализаторов, которое не было обнаружено образование метана в диапазоне температур 300-800⁰С. Катализаторы отработали более 50 часов без снижения каталитической активности. Эти данные указывают на стабильность обоих катализаторов и отсутствие коксообразования.

Сравнение 5%Co-M₁(9-1)-M₇/Al₂O₃ с ранее изученным 5%Co-Pt/Al₂O₃ катализатором [19] показывает большую эффективность новых полиметаллических катализаторов, синтезированных в данной работе. Полная конверсия метана на них достигается при t=700-710⁰С против 720⁰С на известном катализаторе. На новых катализаторах происходит и полная (100%) конверсия диоксида углерода (на известном X_{CO2}=71,9%), при этом образуется синтез-газ с более высоким содержанием водорода: H₂/CO=1,43-1,47 по сравнению с 1,2 на известном [19].

Выводы:

1. Полиметаллические 5%Co-M₁(9-1)-M₇/Al₂O₃ катализаторы с добавкой 5 и 10 мас.% металла M₇ являются высокоэффективными катализаторами производства синтез-газа путем углекислотной конверсии метана. На них происходит 100%-ная конверсия обоих исходных продуктов метана и диоксида углерода в синтез-газ при сравнительно низких температурах 750-755°C.

2. 5%Co-M₁(9-1)-M₇/Al₂O₃ катализаторы проявляют активность и в пароуглекислотной конверсии метана. При этом полная конверсия сырья происходит при более низких температурах – 700-710°C, что на 40-50°C ниже, чем в процессе УКМ. Образующийся синтез-газ обогащен водородом, соотношение H₂/CO=1,43-1,47, что приемлемо для производства метанола и синтеза Фишера-Тропша.

3. Увеличение содержания металла M₇ в составе катализатора до 10 масс.% приводит к более высоким выходам водорода и оксида углерода при пароуглекислотной конверсии метана.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zhaoyin Hou, Tatsuaki Yashima. Supported Co catalysts for methane reforming with CO₂ // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. - 2004. – №1.-P. 153-159.
- [2] Сатаев А.А., Смирнов В.М. Потенциальные возможности синтеза биогаза и его использование // V Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум-2013».
- [3] 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.
- [4] Storch H. H., Golumbic, N., Anderson R. *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, New York: Wiley, 1951.
- [5] Whilhelm 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. – V. 71. – P. 139-148.
- [6] Ферера А. Конверсия природного газа в химические продукты через синтез-газ: альтернативные варианты и возможности // *Газохимия*. – 2009. – № 1. – С. 68.
- [7] Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // *Российский химический журнал*. – 2000. –№1. – С. 19-33.
- [8] Усачев Н. Я., Харламов В. В., Беланова Е. П., Старостина Т. С. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы // *Рос. хим. жур.* – 2008. – Т. LII, № 4. – С.22-33.
- [9] J. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming // *Advances in Catalysis*. - 2002. - P. 65-139.
- [10] Tsang S.C., Claridge J.B. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas // *Catalysis Today*. – 1995. – Vol. 23. – P.3.
- [11] Aasberg-Petersen K., Bak Hansen J.H., Christensen T.S., Dybkjaer I., Seier Christensen P., Stub Nielsen C., Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R. Technologies for large-scale gas conversion // *Applied Catalysis A: General*. -2001. - V. 221. - P. 379-387.
- [12] Пармон В.Н., Носков А.С. Каталитические методы подготовки и переработки попутных нефтяных газов // Сборник материалов Инновационные технологии переработки и использования попутного нефтяного газа. - 2010.- С. 104-113.
- [13] M. P. Kohn. Catalytic Reforming of Biogas for Syngas Production // COLUMBIA UNIVERSITY. – 2012. – P. 148.
- [14] H. Shao, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor. Catalysts for hydrogen production from methane. // *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* – 2004. – P. 49.
- [15] Р. Р. Григорян, Л. А. Вартикян, С. Г. Алоян и В.Т.Арутуян. Углекислотная конверсия метана на нанопорошках металлов Ni, Co и их сплава, полученных методом плазмомеханохимии. *Химический журнал Армении*. –2011. – Vol. 64. – P. 581.
- [16] Tsuji M., Miyao T., Naito S. Remarkable support effect of ZrO₂ upon CO₂ reforming of CH₄ over supported molybdenum carbide catalysts // *Catalysis Letters*, 2000. – P. 195-198.
- [17] Budiman A.W., Song S.-H., Chang T.-S., Shin C.-H., Choi M.-J. Dry Reforming of Methane Over Cobalt Catalysts: A Literature Review of Catalyst Development // *Catalyst Survey Asia*, 2012. – P. 183-197.
- [18] Bakkerud, P.K., Proc. Conf. “LNG & GTL: World and Russian Prospects,” Moscow, May 26–27, 2004.
- [19] Eliseev O. L. Gas-to-Liquid Technologies // *Russian Journal of General Chemistry*. 2009 - № 11. - P. 2509–2519.
- [20] S.S. Itkulova, G.D. Zakumbaeva, Y.Y. Nurmakanov, A.A. Mukazhanova, A.K. Yermaganbetova. Syngas production by bireforming of methane over Co-based alumina-supported catalysts // *Catalysis Today* . 2014 - P. 194- 198.

REFERENCES

- [1] Zhaoyin Hou, Tatsuaki Yashima. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2004**, 81, 1, 153-159. (in Eng.).
- [2] Satayev A.A., Smirnov V.M. «*Studencheskiy forum*». **2013**. (in Russ.).
- [3] Santarelli., Quesito F., Novaresio V., Guerra C., Lanzini A., Beretta D. *Journal of Power Sources*. **2013**, 242, 405-414. (in Eng.)

- [4] Storch, H H, Golumbic, N., and Anderson, R., The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, New York:Wiley. **1951**, 3. (in Eng.).
- [5] Whilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L. *Fuel Processing Technology*. **2001**, 71, 139-148. (in Eng.).
- [6] Ferrera A. *Gazohimiya*. **2009**, 1, 68.
- [7] Krylov O.V. *Rossiyskii khimicheskii zhurnal*. **2000**, 1, 19-33. (in Russ.)
- [8] Usachev N.Y., Kharlamov V. V., Belanova E. P., Starostina T. S., Krukovskiy I. M. *Rossiyskii khimicheskii zhurnal*. **2008**, 4, 22-33. (in Russ.)
- [9] J. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Advances in Catalysis*. **2002**, 65-139.
- [10] Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H. *Catalysis Today*. **1995**, 23, 3. (in Eng.).
- [11] Aasberg-Petersen K., Bak Hansen J.H., Christensen T.S., Dybkjaer I., Seier Christensen P., Stub Nielsen C., Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R. *Applied Catalysis A: General*. **2001**, 221, 379-387. (in Eng.).
- [12] Parmon V.N., Noskov A.S. *Sbornik materialov Innovacionnye tekhnologii pererabotki i ispolzovaniya poputnogo nefryanogo gaza*. **2010**, 104-113. (in Russ.)
- [13] M. P. Kohn. *COLUMBIA UNIVERSITY*. **2012**, 148 p. (in Eng.).
- [14] H. Shao, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor. *American Chemical Society Division Fuel Chemichals*. **2004**, 49 p. (in Eng.).
- [15] R. R. Grigoryan, L. A. Vartikyan, S. G. Aloyan and V.T.Arutyunyan. *Uglekislotnaya konversiya metana na nanoporoshkah metallov Ni, Co I ih splava, poluchennyh metodom Plazmomehanohimii. Himicheskii zhurnal Armenii*. **2011**, 64, 581. (in Russ.)
- [16] Tsuji M., Miyao T., Naito S. *Catalysis Letters*. **2000**, 195-198. (in Eng.).
- [17] Budiman A.W., Song S.-H., Chang T.-S., Shin C.-H., Choi M.-J. *Catalyst Survey Asia*. **2012**, 183-197. (in Eng.).
- [18] Bakkerud, P.K., Proc. Conf. "LNG & GTL: World and Russian Prospects," Moscow. **2004**. (in Eng.).
- [19] Eliseev O. L. Gas-to-Liquid Technologies. *Russian Journal of General Chemistry*. **2009**, 79, 11, 2509–2519. (in Russ.)
- [20] S.S. Itkulova, G.D. Zakumbaeva, Y.Y. Nurmakanov, A.A. Mukazhanova, A.K. Yermaganbetova. Syngas production by biforming of methane over Co-based Alumina-supported catalysts. *Catal. Today*, **2014**, 194- 198. (in Eng.).

Со-ҚУРАЙТЫН ПОЛИМЕТАЛДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА МЕТАННЫҢ КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ ЖӘНЕ БУЛЫ КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ КОНВЕРСИЯСЫМЕН ЖҮРЕТІН СИНТЕЗ-ГАЗДЫ АЛУ

Ж. Е. Кенжеболатов, Ш. С. Итқұлова, Ш. К. Қусанова, Е. А. Болеубаев, А. И. Тумабаева

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

Тірек сөздер: метан, көміртек диоксиді, конверсия, синтез-газ, катализатор.

Аннотация. Жұмыста М₁ және М₇ өтпелі металдары 5-10% шамада ауытқитын 5%Co-М₁(9-1)-М₇/Al₂O₃ жаңа полиметалды катализаторлары синтезделген, сондай-ақ метанның көмірқышқылды (МКК) және булы көмірқышқылды (МКК) конверсиясында тестілеуден өткен. Жалпы катализатор массасынан Со және М₁ металдар қатынасы 5 мас.%-ға тең, яғни массалық қатынасы Со:М₁=9:1. М₇ металының үлестік мөлшері жалпы катализатор массасынан 5-10 мас.% шамасында ауытқиды. Метанның конверсия процесіне температураның әсері, бастапқы реакциялық қоспаға су буының еңгізілуі және М₇ металының үстеме мөлшері зерттелді. 5%Co-М₁(9-1)-М₇/Al₂O₃ катализаторлары СН₄-СО₂ қоспасынан синтез-газды өндіру алу үшін жоғары тиімділікті болып табылатыны байқалған. Метан мен көміртек қос тотығының, яғни екі бастапқы өнімнің толық (100%) конверсиясы процестің түріне (МКК немесе БМКК) және М₇ металдың мөлшеріне байланысты 700-755°С температураларда жүзеге асырылады. Су буының еңгізілуі метанның және көміртек қос тотығының толық конверсиясының 40-50°С-де төмен жүруіне мүмкіндік береді және синтез-газды сүтегімен байытады. Аздаған су буы мөлшерінің еңгізілуі кезінде Н₂/СО қатынасы ~1 -ден ~1,5-ке дейін өседі.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 126 – 133

RECEIVING THE MIXED SALTS OF IRON AND ALUMINIUM BY POLARIZATION OF ELECTRODES WITH ALTERNATING CURRENT

A. E. Konurbaev, A. B. Baeshov, G. N. Ibragimova, A. S. Myrshova

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

E-mail: Abibulla.kon@mail.ru, bayeshov@mail.ru

Key words: iron, aluminium, electrolyze, concentration, mixed coagulant, polarization, coagulation, reagent, electrode.

Annotation. The purpose of work is development of a way of receiving the mixed salts of aluminium and iron by polarization of the electrodes of the same name alternating current of industrial frequency. Process of dissolution of pair of electrodes "aluminium-iron" is investigated at electrolysis under the influence of alternating current with a frequency of 50 Hz in water solutions of hydrochloric acid. Electrolysis was carried out in vessel without division of electrode spaces. It is shown that depending on the value of density of current varied in the range of 100–300 A/m², the exit on current of dissolution of aluminium increases to 90.4 %, and iron - to 34%. At change of concentration of hydrochloric acid to 4 mol/l the exit on iron dissolution current practically doesn't change, and the seeming exit on current of dissolution of aluminium increases to 200%. Duration of carrying out electrolysis has an adverse effect on exit value on aluminium dissolution current (reduction is observed), and for an irons electrode the given indicator practically doesn't change. The experiments made in the range of temperatures 20 - 700C showed that dissolution of iron and aluminium is intensified by increasing temperature. It is established that as a result of dissolution of iron and aluminium in hydrochloric acid at polarization by alternating current it is possible to synthesize the mixed salts of the specified metals. The composition of salts is identified by the X-ray phase analysis.

УДК 541.13

ТЕМІР ЖӘНЕ АЛЮМИНИЙДІҢ АРАЛАС ТҰЗДАРЫН ЭЛЕКТРОДТАРДЫ АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ АЛУ

A. E. Қоңырбаев, А. Б. Баешов, Г. Н. Ибрагимова, А. С. Мырышова

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

Тірек сөздер: темір, алюминий, электролиз, концентрация, аралас коагулянт, поляризация, коагуляция, реагент, электрод.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен электродтарды поляризациялау арқылы темір және алюминийдің аралас тұздарын алу әдісін жасау болып табылады. «Алюминий-темірден» құрылған электродтар жұбының жиілігі 50 Гц-ке тең айнымалы токтың әсерімен жүретін электролиз кезінде хлорсутек қышқылының сулы ерітінділерінде еру процесі зерттелген. Электролиз электродтық кеңістіктері бөлінбеген ыдыста жүргізілді. 100 – 300 А/м² аралығындағы интервалда өзгертіліп отырған ток тығыздығының шамасына қарай алюминийдің еруінің ток бойынша шығымы 90,4%-ға дейін, ал темірдікі - 34%-ға дейін артатыны көрсетілген. Хлорсутек қышқылының концентрациясы 4 моль/л-ге дейін жоғарылаған кезде темірдің еруінің ток бойынша шығымы өзгеріссіз қалады, ал алюминийдің көрініп тұрған ток бойынша шығымы 200%-ға дейін артады. Электролиз жүргізудің ұзақтығы алюминийдің еруінің ток бойынша шығымына кері әсерін тигізеді (төмендеу байқалады), ал темір электроды үшін бұл көрсеткіш

уақыт өткен сайын өзгеріссіз қалады. 20 -70⁰С аралығындағы интервалда жүргізілген эксперименттер көрсеткендей, температура жоғарылығы сайын темір мен алюминийдің еруі қарқындай түседі. Темір мен алюминийдің хлорсутек қышқылында айнымалы токпен поляризациялау кезінде аталмыш металдардың аралас тұздарын синтездеуге болатыны көрсетілді. Тұздардың құрамы рентгенофазалық анализбен идентификацияланды.

Көп жағдайда табиғи және ағызынды сулар ұсақ дисперсті бейорганикалық және органикалық қосылыстармен ластанады. Суды аталған қосылыстардан тазалау үшін оларды коагулянт-реагенттердің көмегімен ірі түйіршікті қосылыстарға айналдырып, ары қарай суды тұндырып, сүзіп тазарту тиімді әдістердің бірі болып табылады [1-20]. Суды тазартуда, коагулянт ретінде - поливалентті металдардың қосылыстары, соның ішінде темір мен алюминийдің тұздарын қолдану аса тиімді екендігі белгілі [1]. Біздің елімізде және шет мемлекеттерде іс жүзінде анағұрлым кең көлемде қолданылып жүрген әр түрлі бейорганикалық коагулянттар алынды, мысалы: алюминий сульфаты және алюминий оксихлориді, сондай-ақ темірдің хлоридтері мен сульфаттары.

Суды тазалауда алюминий және темір қосылыстары негізіндегі аралас коагулянттарды қолданудың маңызы мен тиімділігі өте жоғары. Патенттер мен әдебиеттерде [2-10] келтірілген мәліметтерде темір-алюминий коагулянтының бір ғана ингредиентпен салыстырмалы түрде алынғандағы артықшылықтары көрсетілген: су тазартылғаннан кейін суда қалып қоятын Al (III)-дің мөлшері аз болады, дисперсті бөлшектердің коагуляцияға, яғни тұнбаға түсу жылдамдығы өседі, төмен температурада коагуляциялық қабілеті артады, судың мөлдірлігі жоғарылайды. Сол себепті суды толық әрі талаптарға сай етіп тазалау үшін, қажетті коагулянттар мен реагенттерді оңай өндіруге мүмкіндік беретін жаңа әрі тиімді технологияларды жасау, сондай-ақ арзан шикізат базасын пайдалану өзекті мәселе болып отыр.

Аталған реагенттерді қолдану кезінде рН-тың оптималды мәндерінің жоғарылайтындығы байқалды, бұл гидролиз кезінде өзінің жеке қасиеттерімен ерекшеленетін көптеген әртүрлі өнімдердің түзілуімен түсіндіріледі. Ал жапырақ тәрізді түйіршіктердің тұнбаға түсу жылдамдығының артуы коагулянт молекулаларының жан-жақты, тығыз жинақталуының әсерінен өзінің құрылысын өзгертуімен түсіндіріледі [11-20].

Бүгінгі таңда қолданылып жүрген коагулянттарды алудың белгілі өндірістік технологиялары көп, бірақ олар электр энергиясы мен реагенттердің көп мөлшерін қажет етеді.

Аталған мәселелерді шешу үшін суды тазалауда шикізат ретінде өндірістік металл қалдықтарын қолдана отырып, алюминий және темір негізіндегі тиімді аралас реагенттерді электрохимиялық әдіспен алудың жаңа әрі ұтымды технологиясын жасаудың және жан-жақты зерттеу жұмыстарының ғылыми теориялық және практикалық маңызы өте зор.

Зерттеу жұмысының мақсаты: Қажетті физикалық-химиялық қасиеттерге ие, ағызынды және табиғи суларды бейорганикалық және органикалық қоспалардан тазалауға арналған, өндірістік қатты және сұйық күйдегі немесе аралас металл құрамды, сондай-ақ металл күйіндегі қалдықтардан өндірістік айнымалы токтың көмегімен жаңа әрі тиімді электрохимиялық әдісті пайдалана отырып темір-алюминий аралас коагулянтын, яғни бейорганикалық өнімді алу.

Осы ғылыми зерттеу жұмысымызда өндіріс қалдықтары болып табылатын алюминий және темірден жасалған электродтарды бөлме температурасында өндірістік жиілігі 50 Гц айнымалы токпен тұз қышқылы ерітіндісінде поляризациялағанда, электрохимиялық еру заңдылықтары зерттелді. Электролиз электрод кеңістіктері бөлінбеген шағын электролизерде жүргізілді. Алюминий және темір электродтарының өлшемдері бірдей- 25x40 мм.

Әдетте, айнымалы токпен поляризацияланған металл, анодтық жартылай периодта тотығып еруі, катодтық жартылай периодта қайта тотықсыздануы керек. Ал, ерітінді қышқыл ортаға ие болғанда, потенциалы теріс металдар тотықсыздана алмай, негізінен су молекуласының тотықсыздануы жүреді. Нәтижесінде, металл электродының айнымалы токпен поляризацияланғанда анодтық жартылай периодта тотығу реакциясы жүреді:



Бейтарап ортада катодта сутек молекуласы мен гидроксил иондарының түзілуі жүреді:

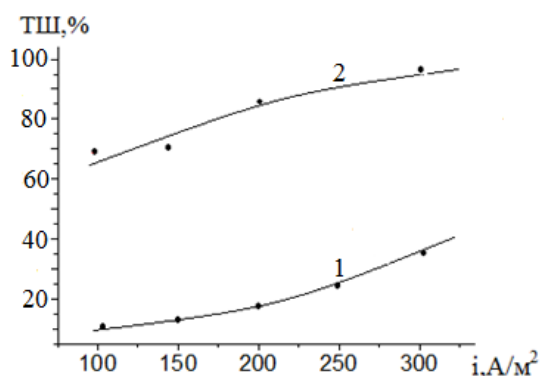


ал қышқыл ортада сутек иондары разрядталады:



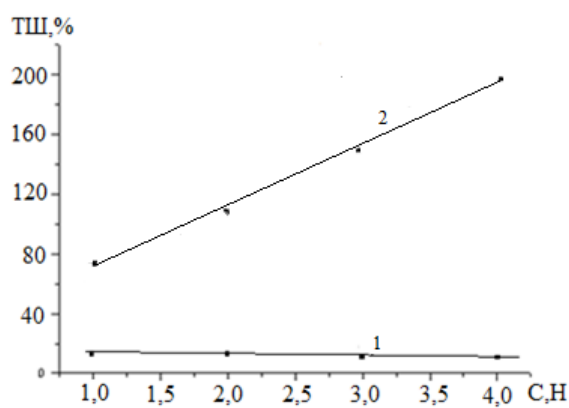
Ластанған суды коагулянттармен тазалау кезінде ерітінді көлемінде гидроксидтер мен металл иондары әрекеттесіп, әдетте металл гидроксидтері түзілуіне жағдай жасалынады. Аталған тұздардың ерігіштігінің төмендігіне байланысты тұнба түзіледі.

Алдымен, электролиз процесінде темір-алюминий электродтарының тұз қышқылы ерітіндісінде айнымалы тоқпен поляризациялау кезінде еруінің ток бойынша еру шығымына (ТШ), электродтардағы ток тығыздығының әсері қарастырылды (1-сурет). Электродтағы ток тығыздығын 300 A/m^2 дейін жоғарылатқанда, темір және алюминий электродтарының еруінің ток бойынша шығымы жоғарылайтындығын көруге болады. Алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымы $100\text{-}200 \text{ A/m}^2$ ток тығыздықтары аралығында 62% -дан $90,4\%$ -дейін, ал темір электродында 12% дан 34% дейін өседі. Демек, темірдің еруінің ТШ алюминиймен салыстырғанда барлық уақытта төмен. Ток тығыздығын $100\text{-}150 \text{ A/m}^2$ аралығында жоғарылатқанда, сутек және оттегі газдарының электрод бетінде бөліну жылдамдығының артуына байланысты, электрод маңындағы сұйықтықтың рН мәнінің өзгерісі орын алады.



HCl - 1M; $\tau = 1,5 \text{ сар}$; $t = 25^\circ\text{C}$

1-сурет – Айнымалы тоқпен поляризацияланған темір-алюминий жұбы электродтарының аралас иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері: 1 – темір; 2 – алюминий



$i = 150 \text{ A/m}^2$; $\tau = 1,5 \text{ сар}$; $t = 30^\circ\text{C}$

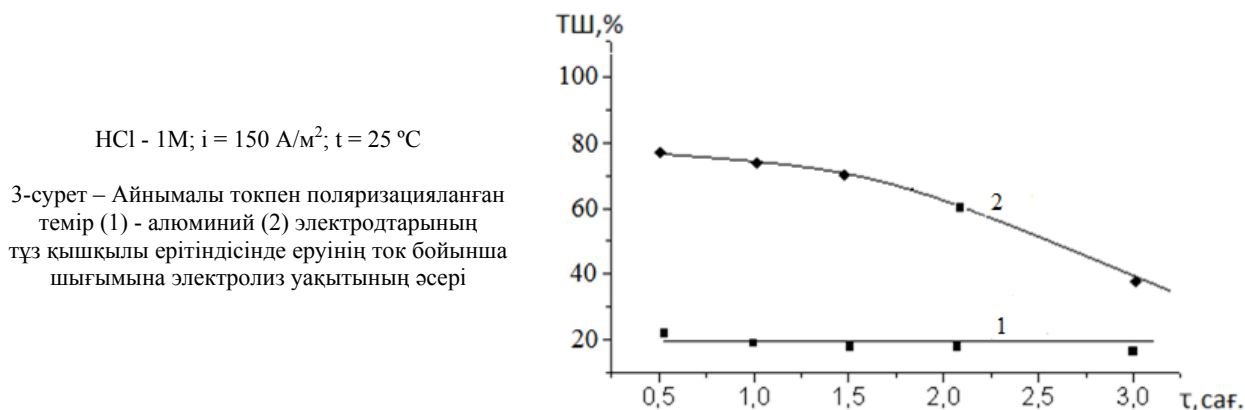
2-сурет – Айнымалы тоқпен поляризацияланған темір (1) - алюминий (2) электродтарының еруінің ток бойынша шығымына тұз қышқылы концентрациясының әсері

Электрод бетіндегі анодтық жартылай периоды кезінде бөлінген сутек газының бөліну процесінің жылдамдығын айтарлықтай жоғарылатып, электрод маңындағы ерітіндінің сілтіленуіне алып келіп, электродтың химиялық еру процесін арттырады. Ток тығыздығы $250\text{-}300 \text{ A/m}^2$ мәндерінде химиялық еру процесінің жылдамдығының тұрақтылығына байланысты ток бойынша шығым тұрақталады.

Темір-алюминий электродтарының еруінің және оның аралас қосылысының түзілуінің ток бойынша шығымына тұз қышқылы концентрациясының әсері зерттелді (2-сурет). Ток тығыздығы 150 A/m^2 кезінде тұз қышқылы концентрациясын 4M дейін жоғарылатқанда, темір электродының еруінің ток бойынша шығымы өзгеріссіз қалып (1-қисық), ал алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымы 200% дейін жоғарылайтындығын (2-қисық) көрсетті. Яғни, темір электроды алюминий электродымен жұп түзгенде, алюминийдің стандартты потенциалының теріс болуына байланысты, бұл электрод анодтық жартылай периодта активті еріп, ал анодтық жартылай периодта темір электродының мардымды еруі байқалмайды. Ал алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымының жоғарылауын, металдық оксид қабаттың айнымалы тоқтың әсерінен еру жылдамдығының артуымен және химиялық еру реакциялардың жүруімен түсіндіруге болады.

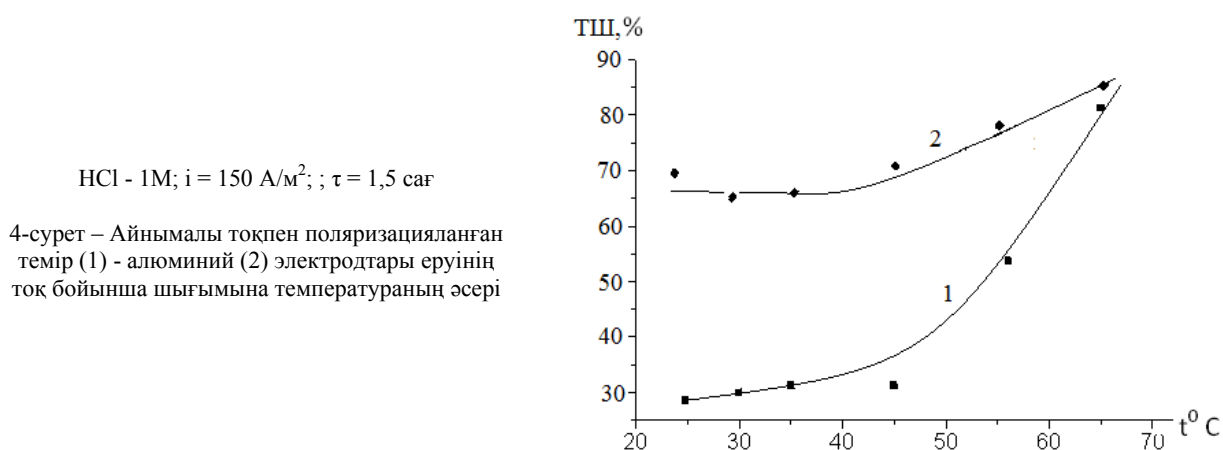
Зерттеу жұмыстарында электролиз уақытын жоғарылатқан сайын темір электродының темір (II) иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымы 20% құрайды және тұрақты, ал алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымынан төмендеуі байқалды. Тұз қышқылы ерітіндісіндегі темір электродының пассивтенуі, темірдің алюминиймен гальваникалық жұп түзуімен байланысты

деп жорамалдауға болады (3-сурет). Алюминий-темір гальваникалық жұп құрғанда, темірдің химиялық еруінің тоқтауы, электродтарды тізбектен ажыратқанда да байқалады. Тұз қышқылының 1Н ерітіндісіне темір-темір электрод жұбының 250 A/m^2 ток тығыздығында поляризацияланған темірдің ток бойынша еру шығымы 52,6-55,0% құрайтындығын эксперимент нәтижелері көрсетті.



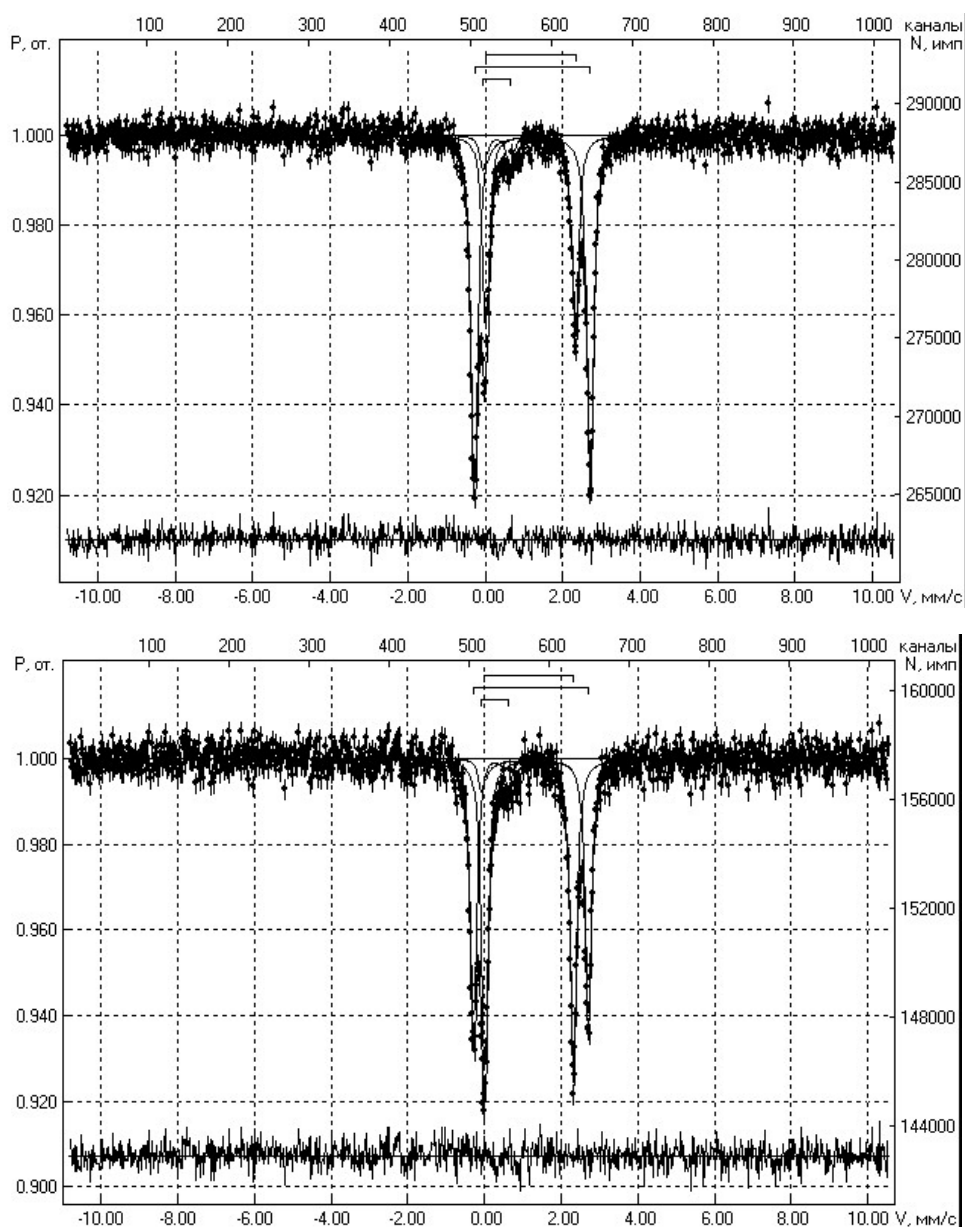
Қышқылды ерітінділерде айнымалы токпен поляризациялау кезінде алюминий (III) ионының түзілуінің ток бойынша шығымы және еру жылдамдығы электролиз уақытының артуымен төмендейтінін 3-суреттен көруге болады. Уақыт өткен сайын алюминийдің еруінің ток бойынша шығымы және еру жылдамдығының төмендеуін электрод бетінің біртіндеп электролиз өнімімен пассивациялануымен және концентрациялық поляризацияның туындауымен түсіндіруге болады.

Келесі тәжірибелерде айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі алюминий-темір еруінің ток бойынша шығымына температураның әсері зерттелінді (4-сурет). Айнымалы токпен поляризациялау барысында электролит температурасын 70°C дейін жоғарылатқанда, темір электродының еруінің ток бойынша шығымы 31%-дан 79,6%-ға дейін өсетіндігін көрсетілді. Бұл құбылысты жоғары температурада темір беті тотықтық қабыршақтан аздап арылып, темірдің электрохимиялық еруімен қатар химиялық еруі жылдамдығының артуымен түсіндіруге болады. Ал алюминий электродының ТШ 65,5%-дан 88,2% дейін жоғарылады. Жоғары температурада ТШ-ның жоғарылауы электродтағы қосымша реакция сутектің бөліну реакциясының жылдамдығының артуына байланысты электрод беті аумағында ерітінді рН мәнінің сілтіленуіне байланысты, электродтың активті химиялық еру механизіміне өтуімен байланысты деп жорамалдаймыз.



Электролизден кейін, электролитті буландыру, сүзу және кептіру нәтижесінде алынған аралас тұз тұнбасына мессбаурлік (5-сурет) және рентгенфазалық (6-сурет) талдаулар жүргізілді. Ядролық гамма резонансты (ЯГР) талдауды, гамма сәулелерінің 50 мКюри интенсивтілігімен жасағанында, алғашқы кезеңде электролизден кейін аз уақыт мерзімінде алынған тұз мөлшерінің құрамында темір (II) иондары негізінен β формада 33,4%, ал γ формасы 60,6% мөлшерде болатын-

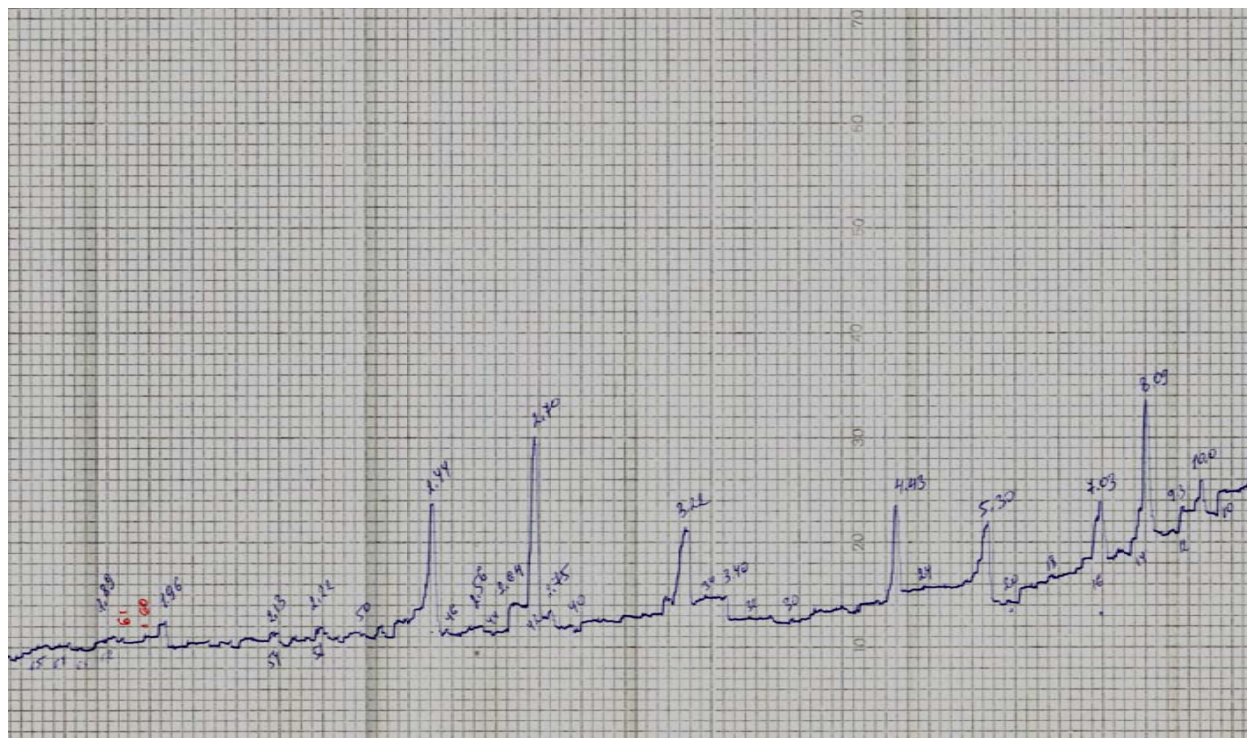
дығын көрсетті. Осы алынған тұз сынамасын 5 тәуліктен кейін қайта талдағанда, темір (II) иондарының фазалық құрамы үш валентті темірдің керісінше β формада 51,68%-ға, ал γ формасы 42,85%-ға өткенін байқадық. Бұл фазалық өзгеріс ерітіндінің ұзақ уақыт өту нәтижесінде темірдің валенттілігінің өзгеретіндігін және өз-ара β формадан γ формаға өту активтілігіне байланысты.



5-сурет – Тұз қышқылы ерітіндісінде электролиз нәтижесінде алынған қосылыстың Мэссбауэрлік спектроскопия анализі

Алынған қосылысты Мэссбауэрлік спектроскопия әдісімен анықтау нәтижесі

Үлгі	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	S^* отн., %	Үлгінің формуласы
	1,1713	2,3149	33,39	
1,2171	2,9914	60,59	Fe^{2+}	
0,2920	0,6944	6,02	Fe^{3+}	
1,1678	2,3175	51,68	Fe^{2+}	
1,2176	2,9939	42,85	Fe^{2+}	
0,2807	0,7062	5,47	Fe^{3+}	



6-сурет – Электролиз нәтижесінде алынған қосылыстың рентгенограммасы

Рентгенограммада көріп отырғанымыздай $10,0A^{\circ}$, $8,09A^{\circ}$, $7,03A^{\circ}$ және $5,30A^{\circ}$; $4,43A^{\circ}$; $3,22A^{\circ}$; $2,70A^{\circ}$; $2,44A^{\circ}$ - толқындарына сәйкес мәндер ASTM 30-6 картотекасында келтірілген рефлекстер – $Al_2(OH)_3 \cdot 2H_2O$ түзілгендігін көрсетсе, $2,44A^{\circ}$; $1,56A^{\circ}$ толқындарына сәйкес мәндер ASTM 26-1136 картотекасындағы рефлекстер мәндері – Fe_3O_4 түзілгендігін көрсетті. Fe_3O_4 тотығының түзілгендігі, темір электродын айнымалы токпен поляризациялап еріткенде негізінен Fe^{+2} және Fe^{+3} иондарын түзе ереді. Ерітіндіге өткен екі және үш валентті темір иондары, ерітіндіні құрғату кезінде гидролиздене отырып сәйкесінше екі және үш валентті темір гидроксидтеріне өтті. Күйдірілген бұл тотықтар магнетит түзеді. Ерітіндіде темір иондарының екі түрлі валентті иондарының барлығын массбауерлік талдау нәтижелерімен дәлелденді.

Алынған нәтижелерге сүйене отырып және зерттеу жұмыстарын қорытындылай келе, айнымалы токпен поляризацияланған алюминий және темір электродтарының тұз қышқылы ерітіндісінде еріткенде темір-алюминийдің аралас тұздары түзілетін көрсетті. Бұл қосылыс төменгі үлесті темір құрамымен ерекшелінген. Оларды – су тазалау технологиясында аралас коагулянттар ретінде қолдануға болады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Запольский А.К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. - Л.: Химия, 1987. -250 с.
- [2] Стремиллова Н. Н. Новый высокоэффективный коагулянт на основе соединений титана для очистки природных и сточных вод // Тезисы докладов на III Международном конгрессе «Экватек-98». -1998. - С. 311.
- [3] И.М. Астрелин, В.А. Запольский, С.В. Лысенко Исследование процесса получения смешенного коагулянта из отходов производства // Ж. прикл. химии. -1999. -С. 2611–2613.
- [4] Пааль Л.Л., Кару Я.Я., Мендер Х.А., Репин Б.Н. Справочник по очистке природных и сточных вод.– М.: Высш. шк., 1994. 358с.
- [5] Башов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. - 2011. -С. 3-23.
- [6] Башов А.Б. Башова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ, Lambert, Academic Publishing, Германия, 2012. -72с.
- [7] [1] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Современная электрохимия, Наука, Москва, 1965. –С. 110
- [8] Гетманцев С.В. Очистка промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. -М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2008. -372 с.

- [9] Драгинский В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М.: ГУП ВИМИ, 2005. -576 с.
- [10] Кульский Л.А. Указания по применению смешанного алюможелезного коагулянта для обесцвечивания и осветления воды. -Изд-во Акад. Архитектуры УССР, 1985. -106 с.
- [11] Потанина В.А. Эффективность применения алюможелезного коагулянта для очистки сточных вод. -М.: 2005. -369с.
- [12] Баешов А. Б. Сарбаева М. Т. Сарбаева Г. Т. Өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруі // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и образование в Центральном Казахстане». Караганда. 2013, С. 176-180
- [13] Сороченко В.Ф. Комплексная химическая обработка воды с использованием алюмосодержащих отходов -М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. - 166 с.
- [14] Бабенков Е.Д. Воду очищают коагулянты. -М.: Знание, 1983. -464с.
- [15] Mishra D. Effect of anions during hydrothermal preparation of boehmites / D. Mishra, S. Anand, R.K. Panda, R.P. Das // *Materials Letters*. 2002. у. 53.-P. 133-137.
- [16] Шутько А.П. Очистка воды основными хлоридами алюминия АЛ I. -Киев: Техника, 1984, -236 с.
- [17] United States patent № 3929666 Process for preparing basic aluminium salt solution / Y. Aiba, T. Furumori, S. Shinpo, K. Funabiki. Publish 30.12.2008. C02B 1/20, C01F 7/74, C01F 7/76.
- [18] Patent № 2107970 (DE) Basic aluminium chlorides contg sulphate ions prepn -for use as textile impregnants in anti-perspirants and waste water purificati / W. Becher, J. Massonne. Publish 31.08.2003. C02F 1/52F2, C01F 7/00D4.
- [19] Patent № 1458039 (GB) Preparation of aluminium hydroxy halide powders. Publish 12.08.1999. C01F 7/48, C01F 7/00.
- [20] Patent № 1567470 (DE) Verfahren zur Herstellung von basischen Chloriden des Aluminiums und Eisens / H. dr Emil, M-S. dr Eugen. Publish 07.02.2007. C01F 7/56, C01G 49/10.

REFERENCES

- [1] Zapolskiy A.K, Baran A. A. Koagulyanty and flocculants in water treatment processes. *L. :Himya* , **1987**, 250 p (in Russ)
- [2] Stremilova N.N. new high coagulant based on titanium compounds for the treatment of natural and waste waters. Abstracts of the III International Congress "Ewatech-98", 26-30 May, *Mockva* , **1998**, 311 (in Russ)
- [3] IM Astrelin, V.A. Zapolskiy, S.V. Prikл. *J.Himya* **1999**, 2611-2613
- [4] Guide to natural and waste waters. Paal L.L, Y.Y. Kara, Menderes H.A, Repin B.N - *M. : High.sch*, **1994**, 358p (in Russ)
- [5] Baeshov A.B, *Izvestiya NAN RK* **2011**, 3, 23 (in Kaz)
- [6]Baeshov A. B, Baeshova A. K. Electrochemical ways receiving inorganic substances Lambert, Academic Publishing, *Germany*, **2012**,72 (in Kaz)
- [7] Damascene B.B, Peter O, Modern electrochemistry, M : *Nauka*, **1965**, 110 p (in Russ).
- [8] Getmantsev S.V, Industrial waste water treatment coagulant S.V, Getmantsev, Nechayev, L.V, Gandurina, *M.: Publishing House of Ass*, **2008**, 372 p (in Russ)
- [9] Drakinskij V.L, Koagulyaciya v tehnologii ochistki prirodnyh V.L, Drakinskij, L.P, Alekseeva, S.V, Getmancev, *M.: GUP VIMI*, **2005**, 576 p (in Russ)
- [10] Kulsij L.A Instructions on application of the mixed alyumozhelezny coagulant for decolouration and clarification of water, *Izd-vo Akad. Arhitektury USSR*, **1985**, 106 p (in Russ)
- [11] Potanina V.A. Efficiency of application of an alyumozhelezny coagulant for sewage treatment., *M.:* **2005**, 369 p (in Russ)
- [12] Baeshov A.B. Sarbayeva M.T. Sarbayeva G. T. Materials of the international scientific and practical conference "Science and Education in the Central Kazakhstan" *Karaganda*, **2013**,176-180 (in Kaz)
- [13]Sorochenko V.F.Kompleksnaja himicheskaja obrabotka vody s ispol'zovaniem aljumosoderzhashih othodov *M.:CNIITJeneftehim*, **1984**, 166p (in Russ)
- [14] Babenkov E.D, Water is cleared by coagulants.,*M.:* *Znanie*, **1983**, 464p (in Russ)
- [15] Mishra D, S, Anand, R.K. Panda, R.P. Das *Materials Letters*. **2002**, 53,133-137 (in Eng)
- [16] Shut'ko A.P, Water purification by the main chlorides of aluminum AL I. *Kiev: Tehnika*, **1984**, 236p (in Russ)
- [17] United States patent № 3929666 Process for preparing basic aluminium salt solution Y. Aiba, T. Furumori, S.Shinpo, K. Funabiki. Publish 30.12.**2008**, C02B 1,20, C01F 7,74, C01F 7,76 (in Eng)
- [18] Patent № 2107970 (DE) Basic aluminium chlorides contg sulphate ions prepn -for use as textile impregnants in anti-perspirants and waste water purificati W. Becher, J. Massonne. Publish 31.08.**2003**, C02F 1,52F2, C01F 7,00D4 (in Eng)
- [19] Patent № 1458039 (GB) Preparation of aluminium hydroxy halide powders. Publish 12.08.**1999**, C01F 7,48, C01F 7,00. (in Eng)
- [20] Patent № 1567470 (DE) Verfahren zur Herstellung von basischen Chloriden des Aluminiums und Eisens H. dr Emil, M-S. dr Eugen. Publish 07.02.**2007**, C01F 7,56, C01G 49,10 (in Eng)

**ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ
ПУТЕМ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ****А. Е. Қоңырбаев, А. Б. Башов, Г. Н. Ибрагимова, А. С. Мырышова**

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

Ключевые слова: железо, алюминий, электролиз, концентрация, смешанный коагулянт, поляризация, коагуляция, реагент, электрод

Аннотация. Целью работы является разработка способа получения смешанных солей алюминия и железа путем поляризации одноименных электродов переменным током промышленной частоты. Исследован процесс растворения пары электродов «алюминий-железо» при электролизе под действием переменного тока с частотой 50 Гц в водных растворах хлористоводородной кислоты. Электролиз проводили в емкости без разделения электродных пространств. Показано, что в зависимости от величины плотности тока, варьируемой в интервале 100 – 300 А/м², выход по току растворения алюминия возрастает до 90,4%, а железа - до 34%. При изменении концентрации хлористоводородной кислоты до 4 моль/л выход по току растворения железа практически не изменяется, а кажущийся выход по току растворения алюминия увеличивается до 200%. Продолжительность проведения электролиза отрицательно сказывается на величине выхода по току растворения алюминия (наблюдается уменьшение), а для электрода из железа с течением времени данный показатель практически не изменяется. Эксперименты, проведенные в интервале температур 20 -70⁰С, показали, что растворение железа и алюминия интенсифицируется при повышении температуры. Установлено, что в результате растворения железа и алюминия в хлористоводородной кислоте при поляризации переменным током можно синтезировать смешанные соли указанных металлов. Состав солей идентифицирован рентгенофазовым анализом.

*Поступила 29.07.2015г.***NEWS****OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 133 – 138

**FIBERGLASS CATALYSTS OF
CARBON DIOXIDE CONVERSION OF METHANE****Zh. B. Kudyarova¹, A. V. Mironenko², A. B. Kazieva², Z. A. Mansurov²**¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: zhanar_kudyarova@mail.ru

Keywords: methane, synthesis gas, catalyst, fiberglass, conversion.

Abstract. The study of the catalytic activity polyoxidic Ni-Mg-Co-catalysts on the basis of fiber glass in the process of the carbon dioxide conversion of methane (CDCM). Synthesis of catalysts carried by "solution combustion" (SC). Activity of catalysts was checked by on-line with use of a gas chromatography method of the analysis on the XPOMOC GH-1000 device equipped with the software (S) and data recording on the computer.

Influence of temperature of catalytic process and volume speed of supply of reagents on conversion of methane, carbon dioxide and exits of hydrogen, carbon monoxide is investigated. It was found that with increasing temperature catalytic process in the range of 600-850 °C the conversion of the initial components (CH₄ and CO₂) and the yield (H₂ and CO) increases. It is shown that both the conversion of methane and carbon dioxide, and the reaction yield (hydrogen and carbon monoxide) passes through a maximum situated in the flow rates 10200-10500 h⁻¹ and make the conversion of methane to 66%, and for the conversion of carbon dioxide - 76 5%. The yield of hydrogen and carbon monoxide in the maxima correspond to H₂ - 27.6%, for CO - 37.4%.

СТЕКЛОТКАНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Ж. Б. Кудьярова¹, А. В. Мироненко², А.Б. Казиева², З. А. Мансуров²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Ключевая слова: метан, синтез газ, катализатор, стеклоткань, конверсия.

Аннотация. Проведено исследование каталитической активности полиоксидных Ni-Mg-Co катализаторов на основе стеклоткани в процессе углекислотной конверсии метана (УКМ). Синтез катализаторов проведен методом “solution combustion” (SC). Активность катализаторов проверялась on-line с использованием газохроматографического метода анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000».

Исследовано влияние температуры каталитического процесса и объемной скорости подачи реагентов на конверсию метана, диоксида углерода и выходы водорода, монооксида углерода. Установлено, что с ростом температуры каталитического процесса в интервале 600-850 °С конверсия исходных компонентов (СН₄ и СО₂) и выходы целевых продуктов (Н₂ и СО) увеличивается. Показано, что как конверсия метана и диоксида углерода, так и выходы продуктов реакции (водород и монооксид углерода) проходят через максимумы расположенные в области объемных скоростей 10200-10500ч⁻¹ и составляют для конверсии метана 66%, а для конверсии диоксида углерода - 76,5 %. Выходы водорода и монооксида углерода в области максимумов соответствуют для Н₂ - 27,6% и для СО - 37,4 %.

Введение. В настоящее время интенсивно развиваются экспрессные методы приготовления катализаторов, связанные с горением предшественников активных компонентов. Смысл в использовании методов горения состоит не только в ускорении процесса синтеза катализаторов, но также в том, что кратковременное высокотемпературное воздействие на систему часто приводит к формированию разупорядоченных и дефектных фаз. Данный факт может быть особенно важен для низкотемпературного катализа [1-5].

В последнее десятилетие появились новые носители для катализаторов на основе стеклотканых кремнезёмных материалов. Из этих материалов могут быть приготовлены катализаторы с заданной геометрической формой. Кроме того, поверхность этих носителей может быть увеличена путем нанесения вторичного носителя. Эти материалы удобны для проведения синтеза катализаторов на их поверхности методами горения [6-14].

В представленной работе показана возможность использования для сухого риформинга метана полиоксидных Ni-Mg-Co- катализаторов на носителе из стеклоткани синтезированных методом “solution combustion”.

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов готовились на основе стеклоткани, марки КТ-11-ТО. Активные компоненты катализатора наносились на поверхность стеклотканой матрицы методом “solution combustion” [15-22].

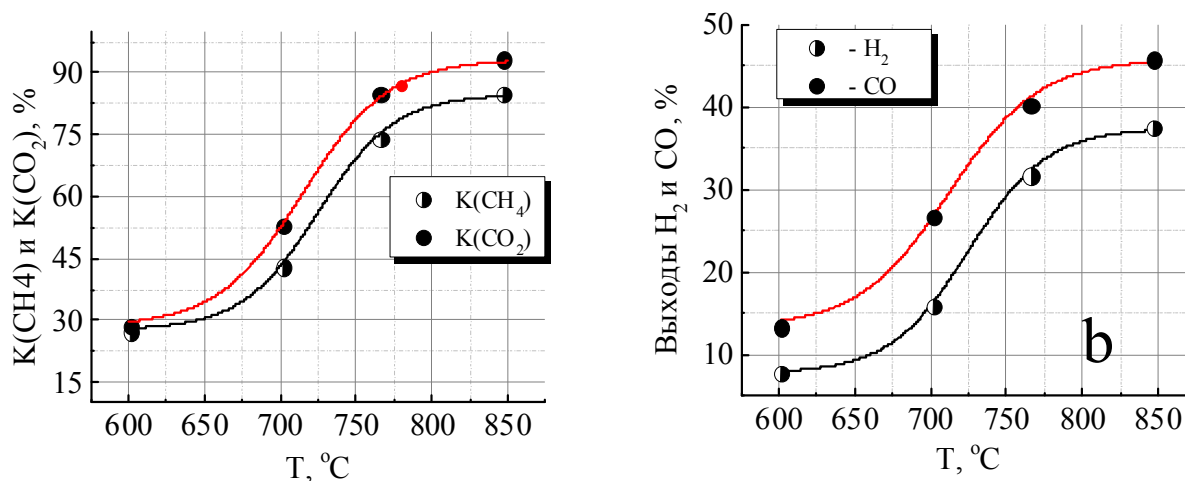
Исследование каталитической активности образцов проводилось в проточной, изготовленной из кварцевого стекла каталитической установке, обогреваемой трубчатой печью [22].

Активность катализаторов проверялась on-line с использованием газохроматографического метода анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000», оснащенного программным обеспечением (ПО) и записью данных на компьютер.

Подача исходной газовой смеси (СН₄ и СО₂) происходила с применением предварительно калиброванных манометров и измерителей газовых потоков ИРГ-3. Так как в процессе каталитической реакции за счет роста количества частиц наблюдалось возрастание скорости потока на выходе реактора – его регистрировали с помощью прибора «Метка», также имеющего ПО с выходом на компьютер.

Результаты и их обсуждение

Проведены эксперименты по исследованию каталитической активности в системе, включающей в себя MgO-NiO-CoO, по температуре и объемной скорости подачи исходных компонентов. В качестве восстановителя применялся карбамид. Оксид магния варьировался от 0,5 до 3 % (0,5; 1,0; 2,0 и 3 %), содержание оксида никеля и оксида кобальта изменялись от 0 до 1,5 % (0; 0,5; 1,0 и 1,5%) Получены зависимости конверсии и выходов синтез газа от температуры проведения процесса УКМ. На рисунке 1 представлены зависимости конверсии (а) и выходов синтез газа (b) от температуры реактора. Видно, что при указанных условиях проведения процесса УКМ (рисунок 1а) конверсия метана достигает 84,7 %, а конверсия диоксида углерода 93,2 %.

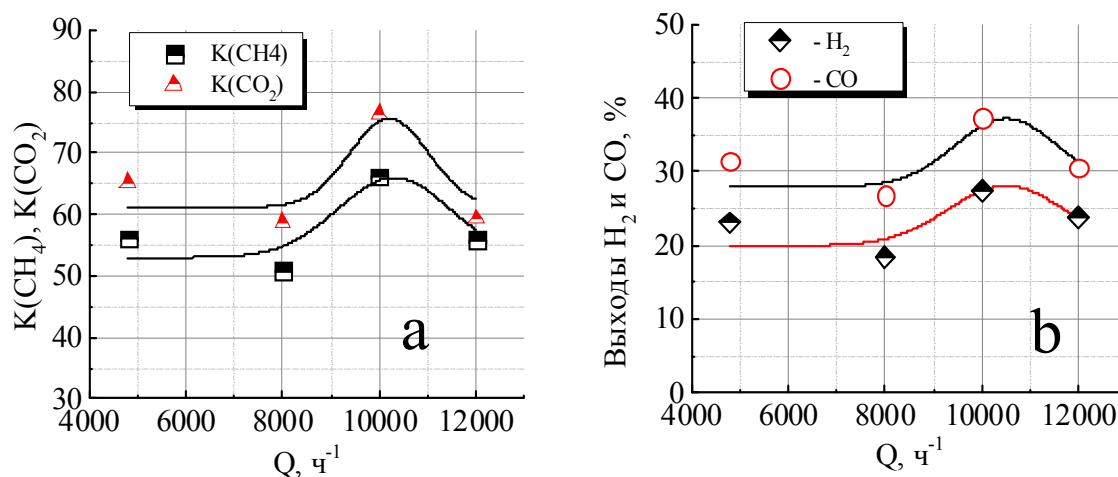


Условия: MgO - 1.6 %; NiO - 0.75 %; CoO - 0.75 %; Q - 8700 ч⁻¹

Рисунок 1 – Зависимости конверсии (а) и выходов синтез газа (b) от температуры процесса УКМ

В этих же условиях выходы водорода и монооксида углерода составляют - 37,5 и 48,8%, соответственно.

Влияние объемной скорости подачи исходных компонентов на конверсию и выходы целевых продуктов представлены на рисунке 2 а и б. Объемная скорость задавалась по величине 4800; 8000; 10000 и 12000 ч⁻¹. Из рисунка видно, что как конверсия метана и диоксида углерода, так и выходы продуктов реакции (водород и монооксид углерода) проходят через максимумы расположенные в области объемных скоростей 10200-10500 ч⁻¹ и составляют для конверсии метана 66%, а для конверсии диоксида углерода - 76,5 %. Выходы водорода и монооксида углерода в области максимумов соответствуют для H₂ - 27,6 и для CO - 37,4 %.



Условия: MgO - 1.6 %; NiO - 0.75 %; CoO - 0.75 %; T - 730 °C

Рисунок 2 – Влияние объемной скорости подачи исходных компонентов на конверсию и выходы целевых продуктов

В таблице представлены результаты по конверсии и выходам продуктов реакции при различных составах и температурных условиях проведения экспериментов. Видно, что состав катализатора и объемная скорость подачи реагентов оказывает сильное влияние на конверсию исходных реагентов и выходы продуктов реакции - водорода и монооксида углерода.

Результаты по конверсии и выходам продуктов реакции при различных составах и условиях проведения экспериментов

№ образца	Состав, %			Условия		Конверсия, %		Выход, %		Коксо-образование, %
	MgO	NiO	CoO	T, °C	Q, ч ⁻¹	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	C
K1	0,5	0,5	1	844	10000	89,88	96,13	38,44	46,0	-5,61
K2	1	1	0	854	4800	91,58	97,34	41,67	48,96	-1,71
K3	3	1,5	1,5	840	12000	86,37	96,52	43,63	52,39	4,03

Можно отметить, что достаточно хорошие результаты получены для образца K2 - для которого конверсия метана составила 91,58% и конверсия диоксида углерода - 97,34 %, при этом выходы водорода и монооксида углерода составляют 41,67 и 48,96 %, соответственно. Также рассчитанный небаланс по углероду в 1,5-2 раза ниже, чем у образцов K1 и K3.

Таким образом, установлено, что методом “solution combustion” можно получить активные полиоксидные катализаторы, проявляющие каталитическую активность в процессе углекислотной конверсии метана. Найдено, что наиболее активным катализатором является контакт, содержащий в своем составе MgO-1% и NiO – 1% с конверсией метана 91,58% и диоксида углерода - 97,34 % соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion synthesis: an update // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2002. – V.6. – P. 507–512.
- [2] Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2008. – V.12. – P. 44–55.
- [3] Kumar A., Mukasyan A.S. Impregnated layer combustion synthesis method for preparation of multicomponent catalysts for the production of hydrogen from oxidative reforming of methanol // Applied Catalysis A: General. – 2010. – V.372. – №2. – P. 175–183.
- [4] Varma A.A., Rogachev A.S.. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications // Advances in Chemical Engineering. – 1998. – V.24. – P. 79–226.
- [5] Peter Dinka and Alexander S. Mukasyan. Novel Approaches to Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.– 2007. – V.16. – №1.– P. 23–35.
- [6] Патент 2171430 РФ. Устройство для термокаталитической очистки вентиляционных выбросов от камер окраски / Барелко В.В., Прудников А.А., Быков Л.А., Хромов В.А., Бальжинимаев Б.С., Кильдяшев Б.С., Макаренко М.Г., Чумаченко В.А., Парфенов А.Н.; опубл. 27.07.2001г. Бюл.№ - 2с: ил.
- [7] Патент 2158633 РФ. Катализатор для окисления диоксида серы в триоксид серы / Симонова Л.Г., Бальжинимаев Б.С., Кильдяшев С.П., Макаренко М.Г., Чумаченко В.А., Меняйлов Н.Н., Барелко В.В., Быков Л.А., Колосов В.В., Ваткеева Е.Н.; опубл.10.11.2000, Бюл.№ - 7с:ил.
- [8] Барелко В.В., Юранов И.А., Черашев А.Ф и др. Каталитические системы на основе стекловолнистых аморфных матриц, допированных металлами и их оксидами в реакции восстановления оксидов азота // Доклады РАН. – 1998. - Т.361. - № 4. - С.485-488.
- [9] Дорохов В.Г., Барелко В.В., Бальжинимаев Б.С., Юранов И.А. «Новый процесс восстановления нитробензола до анилина в жидкой фазе на стекловолнистых катализаторах, активированных палладием» // Химическая промышленность. – 1999. - № 8. - С.44-48.
- [10] Барелко В.В., Хрущ А.П., Черашев А.Ф и др. «Каталитические системы на основе стекловолнистых тканых матриц, легированных металлами, в реакциях окисления углеводородов и восстановления оксидов азота» // Кинетика и катализ. - 2000. - Т.41. - № 5. - С.719-727.
- [11] Xin A., Yizan Z., Qiang Z., Jinfu W., Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst // Catalysis Kinetics and Reactors, Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2009. - Vol. 17. - №1. - P.88-94.
- [12] Симонова Л.Г., Барелко В.В., Бальжинимаев Б.С. и др. Катализаторы на основе стекловолнистых носителей. 1.Физико-химические свойства кремнеземных стекловолнистых носителей // Кинетика и катализ. – 2001. - Т.42. - №5. - С.762-772.
- [13] Симонова Л.Г., Барелко В.В., Бальжинимаев Б.С. и др.. Катализаторы на основе стекловолнистых носителей. 2.Физико-химические свойства алюмоборосиликатных стекловолнистых носителей // Кинетика и катализ. - 2001. - Т.42. - № 6. - С. 907-916.

- [14] Симонова Л.Г., Барелко В.В., Бальжинимаяев Б.С. и др. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 3. Свойства нанесенных металлов (Pt, Pd) по данным электронной микроскопии и РФЭС // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – № 6. – С. 917-927.
- [15] Мансуров З.А. Получение наноматериалов в процессах горения // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48. – № 5. – С. 77-86.
- [16] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides // Journal of Energy Chemistry. – 2013. – № 22. – С. 811-818.
- [17] Aldashukurova G., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Rudina N.A., Itshenko A.V., Ushakov V.A., Ismagilov, Z.R. Carbon dioxide conversion of methane into synthesis-gas on glass cloth catalysts // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2010. – № 12. – С. 97-103.
- [18] Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. Nanosized Co-Ni/glass fiber catalysts prepared by “solution-combustion” method // Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. – V. 3. – № 1. – P. 1-9.
- [19] Алдашукурова Г.Б., Мироненко А.В., Кудьярова Ж.Б., Мансуров З.А., Шишкина Н.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. Приготовление и исследование стеклотканых катализаторов в процессе переработки метана в синтез газ // Горение и Плазмохимия. – 2013. – Т. 11. – № 2. – С. 140-150.
- [20] Алдашукурова Г.Б. Разработка наноструктурированных каталитических систем на основе стеклоткани для процессов переработки легкого углеводородного сырья, Дисс. (Ph.D.) по специальности 6D060600, Алматы, 2011.
- [21] Мироненко О.О. Физико-химическое исследование палладиевых катализаторов гидрирования ацетилена, приготовленных методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза, Дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04, Омск, 2013.
- [22] Мироненко А.В., Казиева А.Б., Кудьярова Ж.Б., Мансуров З.А. Катализаторы на основе стеклоткани в процессе углекислотной конверсии метана // Мат-лы VIII Междунар. симп. «Физика и химия углеродных материалов / Нанотехнология». – Алматы. – 2014. – С. 241-246.

REFERENCES

- [1] Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2002**, 6, 507–512. (in Eng.).
- [2] Aruna S.T., Mukasyan A.S. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2008**, 12, 44–55. (in Eng.).
- [3] Kumar A., Mukasyan A.S. *Applied Catalysis A: General*, **2010**, (372), 2, 175–183. (in Eng.).
- [4] Varma A.A., Rogachev A.S. *Advances in Chemical Engineering*, **1998**, 24, 79–226. (in Eng.).
- [5] Peter Dinka and Alexander S. Mukasyan. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **2007**, (16), 1, 23–35. (in Eng.).
- [6] Patent 2171430 RF. / Barelko V.V., Prudnikov A.A., Bykov L.A., Khromov V.A., Bal'zhinimayev B.S., Kil'dyashev B.S., Makarenko M.G., Chumachenko V.A., Parfenov A.N.; opubl. 27.07.2001, Byul.№ - 2s: il. (in Russ.).
- [7] Patent 2158633 RF. / Simonova L.G., Bal'zhinimayev B.S., Kil'dyashev S.P., Makarenko M.G., Chumachenko V.A., Menyaylov N.N., Barelko V.V., Bykov L.A., Kolosov V.V., Vatkeyeva Ye.N.; opubl. 10.11.2000, Byul.№ - 7s:il. (in Russ.).
- [8] Barelko V.V., Yuranov I.A., Cherashev A.F. i dr. *Doklady RAN*, **1998**, (361), 4, 485-488. (in Russ.).
- [9] Dorokhov V.G., Barelko V.V., Bal'zhinimayev B.S., Yuranov I.A. *Khimicheskaya promyshlennost'*, **1999**, 8, 44-48. (in Russ.).
- [10] Barelko V.V., Khrushch A.P., Cherashev A.F. i dr.. *Kinetika i kataliz*, **2000**, (41), 5, 719-727. (in Russ.).
- [11] Xin A., Yizan Z., Qiang Z., Jinfu W., *Catalysis Kinetics and Reactors, Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2009**, (17), 1, 88-94. (in Eng.).
- [12] Simonova L.G., Barelko V.V., Bal'zhinimayev B.S. i dr.. *Kinetika i kataliz*, **2001**, (42), 5, 762-772. (in Russ.).
- [13] Simonova L.G., Barelko V.V., Bal'zhinimayev B.S. i dr.. *Kinetika i kataliz*, **2001**, (42), 6, 907-916. (in Russ.).
- [14] Simonova L.G., Barelko V.V., Bal'zhinimayev B.S. i dr.. *Kinetika i kataliz*, **2001**, (42), 6, 917-927. (in Russ.).
- [15] Mansurov Z.A. *Fizika goreniya i vzryva*, **2012**, (48), 5, 77-86. (in Russ.).
- [16] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. *Journal of Energy Chemistry*, **2013**, 22, 811-818. (in Eng.).
- [17] Aldashukurova G., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Rudina N.A., Itshenko A.V., Ushakov V.A., Ismagilov Z.R. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, **2010**, 12, 97-103. (in Eng.).
- [18] Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. *Nanoscience and Nanotechnology*, **2013**, (3), 1, 1-9. (in Eng.).
- [19] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kud'yarova ZH.B., Mansurov Z.A., Shishkina N.V., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. *Goreniye i Plazmokhimiya*, **2013**, (11), 2, 140-150. (in Russ.).
- [20] Aldashukurova G.B. *Diss. (Ph.D.)*, Almaty, 2011. (in Russ.).
- [21] Mironenko O.O. *Diss. na soiskaniye uchenoy stepeni kandidata khimicheskikh nauk*, Omsk, **2013**. (in Russ.).
- [22] Mironenko A.V., Kaziyeva A.B., Kud'yarova ZH.B., Mansurov Z.A. Mat-ly VIII Mezhdunar. simp. «Fizika i khimiya uglerodnykh materialov/Nanoinzheneriya», Almaty, **2014**, 241-246. (in Russ.).

**МЕТАННЫҢ КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ КОНВЕРСИЯСЫНЫҢ
ШЫНЫ МАТАЛЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ**

Ж. Б. Кудьярова¹, А. В. Мироненко², А. Б. Казиева², З. А. Мансуров²

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: метан, синтез газ, катализатор, шыны мата, конверсия.

Аннотация. Шыны мата негізіндегі Ni-Mg-Co - полиоксидті катализаторлардың каталитикалық белсенділігі метанның көмірқышқылды конверсиясы процесінде зерттелді. Катализатор үлгілері “solution combustion” (SC) әдісімен синтезделді. Катализаторлардың белсенділігі бағдарламалық қамсыздандырумен және мәліметтерді компьютерге жазумен жабдықталған «ХРОМОС ГХ-1000» газды хроматографында on-line режимінде тексерілді.

Каталитикалық процесс температурасының және реагенттердің көлемдік берілу жылдамдығының метан мен көміртегі диоксидінің конверсиясына және сутегі мен көміртегі монооксидінің шығымына әсері зерттелді. Каталитикалық процес температурасының 600-850 °C аралығында өсуімен бастапқы компоненттердің конверсиясы (CH₄ и CO₂) және мақсатты өнімдер (H₂ и CO) шығымы артатындығы анықталды. Метан мен көміртегі қостотығының конверсиясы және реакция өнімдерінің (сутегі мен көміртегі тотығы) шығымы көлемдік жылдамдықтың 10200-10500сағ⁻¹ мәндері аймағында максимумдар арқылы өтетіндігі көрсетілді, метанның конверсиясы 66%, ал көміртегі қостотығының конверсиясы 76,5 %-ды құрайды. Сутегі мен көміртегі тотығының максимумдар аймағындағы мәндері: H₂ - 27,6% және CO - 37,4 %.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 138 – 143

**CREATION OF THE CHEMICAL SOURCE OF CURRENT
WITH USE OF GALVANIC PAIR «LEAD-IRON OXIDE (III)»
IN THE CARBONATE SOLUTION**

A. B. Bayeshov¹, A. S. Kadirbayeva¹, A. K. Bayeshova²

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

²Kazakh national university named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: altinay_aidyn2789@mail.ru, bayeshov@mail.ru, azhar_b@bk.ru

Key words: graphite, lead, chemical source of a current, the accumulator, sodium carbonate.

Abstract. In this work the laws of formation of electromotive force (EMF) between electrodes in galvanic pair «lead-iron oxide (III)» immersed in the sodium carbonate solution and used as a chemical source of current were considered. The presented galvanic cell scheme gives possibility for working out of a new chemical source of a current.

It was shown the influence of time duration and concentration of sodium carbonate solution to values of EMF and of the short circuit current (SCC) which forming between the electrodes in galvanic pair "lead-iron oxide (III)".

According to the research results the maximum value of the EMF was equal to 1100 mV, and the maximum value of SCC - 12 mA. The maximum value of EMF and SCC between the electrodes after charging (I = 0.3 A, E = 5.0 V, t = 2h.) of galvanic pair was equal to 1500 mV and 36 mA, respectively. At the solution concentration of 50-100 g/l of sodium carbonates the values of SCC and EMF between electrodes in galvanic pair was 1150 mV and 36 mA, respectively. In presented galvanic cell on the basis of reaction oxidation - on lead electrode and reaction reduction - on a composite of iron oxide(III), by transformation of chemical energy into electric energy it is possible to create a cheap and accessible secondary chemical source of a current.

КАРБОНАТ ЕРІТІНДІСІНДЕ «ҚОРҒАСЫН - ТЕМІР (III)ОКСИДІ» ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ЖҰБЫН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ХИМИЯЛЫҚ ТОК КӨЗІН ЖАСАУ

А. Б. Башов¹, А. С. Кадирбаева¹, А. К. Башова²

¹«Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
²Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: графит, қорғасын, химиялық ток көзі, аккумулятор, натрий карбонаты.

Аннотация. Жұмыста ХТК ретінде натрий карбонаты ерітіндісіне батырылған «қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы электродтар арасында түзілетін электр қозғаушы күшінің (ЭҚК) түзілу заңдылықтары қарастырылды. Химиялық ток көзін жасауға мүмкіндік беретін гальваникалық элементтің сызба нұсқасы ұсынылды. Зерттеу кезінде «қорғасын - темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы ЭҚК мен қысқа тұйықталған ток (ҚТТ) мәндеріне натрий карбонатының концентрациясының және уақыттың әсерлері қарастырылды. Зерттеу нәтижелері бойынша –ЭҚК ең жоғарғы мәні – 1100 мВ-ты, ал ҚТТ максималды мәні 13 мА-ді құрады. «Қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбын қайта зарядтағаннан кейін ($I=0.3$ А, $E=5.0$ В, $\tau=2$ сағ.) ЭҚК алғашқы кездегі ең жоғарғы мәні – 1500 мВ-ты, ал ҚТТ максималды мәні 36 мА-ді құрады. Натрий карбонаты ерітіндісінің концентрациясын 50-100 г/л аралығында ЭҚК мен ҚТТ максималды мәндері тіркелді, яғни ЭҚК мәні 1150 мВ, ал ҚТТ мәні 36 мА-ді құрады. Ұсынылған гальваникалық элементте қорғасын электродында - тотығу реакциясы, ал темір (III) оксиді композитінде - тотықсыздану реакциясының жүруі негізінде химиялық энергияның электр энергиясына айналдыру арқылы екіншілік ХТК алудың арзан, әрі тиімді жолы қарастырылды. Қорыта айтқанда, «Қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбын, зертханаларда қолдануға мүмкіндік беретін екіншілік ХТК ретінде ұзақ уақыт бойы қолдануға болатындығын көрсетті. Сонымен алғаш рет натрий карбонаты ерітіндісінде «қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбын, электр тоғын алу үшін және аккумулятор ретінде қолдануға болатындығы көрсетілді.

Химиялық ток көзі (ХТК) – активті заттардың арасында тотығу-тотықсыздану процесінің жүруінен пайда болатын химиялық энергияның электр энергиясына айналдыратын гальваникалық элемент. Химиялық ток көзі біріншілік және екіншілік болып екіге бөлінеді. Біріншілік химиялық ток көздеріне – элементтер, ал екіншілікке – аккумуляторлар жатқызылады. Элементтер активті заттардың энергиясы сарқылғанша пайдаланылады да, қолданыстан шығып қалады. Ал, аккумуляторлар ұзақ уақыт қолданыста бола алады, себебі онда падаланылатын активті заттардың энергиясын зарядтау арқылы қайта қалпына келтіруге болады [1-4].

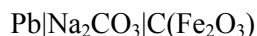
Электродтардағы тотығу-тотықсыздану реакцияларының жүруі есебінен химиялық энергия электр энергиясына айналады. Ішкі тізбектегі энергияның пайда болуы үшін электродтар бір-бірімен электролит арқылы байланыса отырып, бірінде – тотығу, ал екіншісінде – тотықсыздану реакциялары орын алуы тиіс [5-8].

Жаңа техниканың және жаңа технологияның дамуымен ХТК қолданылуы ұлғаюда. ХТК ауылшаруашылығында, әскери салада, авиацияда, темір жол және автомобильдік транспорттарда, көптеген электронды қондырғыларда және ракеталық техникаларда қолданылады [9-12].

Әртүрлі тотығу-тотықсыздану реакциялары негізінде ХТК жасауға болатын бірнеше жұмыстар белгілі [13-20].

Осы мақалада Pb-Fe₂O₃ жұбын қолдану арқылы екіншілік химиялық ток көзін, яғни аккумулятор дайындауға негіз болатын мәліметтер келтірілген.

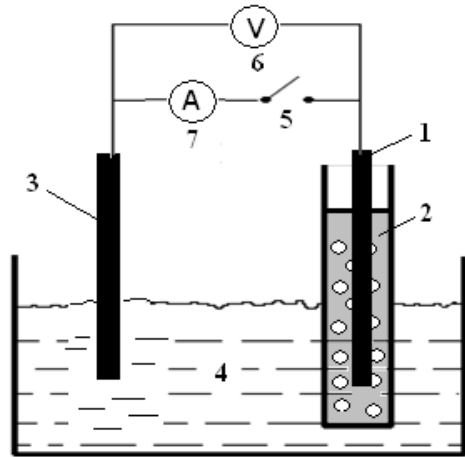
Жұмыста екіншілік ХТК ретінде қолдануға болатын, натрий карбонаты ерітіндісіне батырылған «қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы электродтар арасында орнатылған электр қозғаушы күшінің түзілу заңдылықтары қарастырылды:



Яғни, осы көрсетілген гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күшінің (ЭҚК) түзілуі зерттелінді.

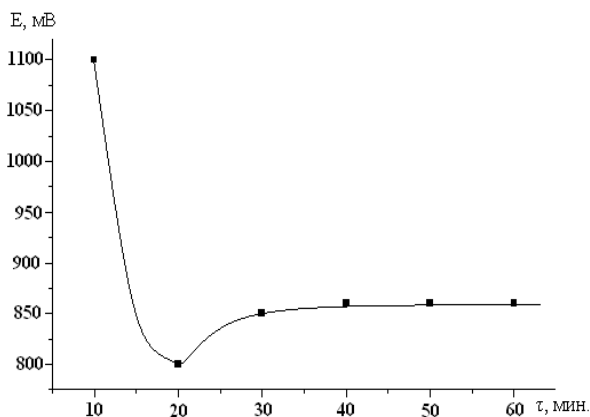
Екіншілік ХТК алуға негізделген зерттеу жұмыстары сыйымдылығы 100 мл шыны электролизерде жүрізілді. Электролизер - концентрациясы 100 г/л натрий карбонаты ерітіндісімен толтырылды. Электродтар ретінде «қорғасын» мен «темір (III) оксиді» композиті қолданылды. «Қорғасын» электроды – гальваникалық элементтің – терісполюсі, ал «темір (III) оксиді» композиті – оң полюсі қызметін атқарады. 1-суретте қондырғы сызба нұсқасы келтірілген. Электродтар вольтметрге тікелей жағанды, электр қозғаушы күшінің (ЭҚК) мәні тұрақты өлшеніп отырылды. Ал, белгілі уақыттан соң (10мин. сайын) жүйедегі қысқа тұйықталған ток (ҚТТ) мәндері өлшенді. Графит электроды ($S = 3,4 \text{ см}^2$) майда тесіктері бар пластмассада жасалынған диаметрі 10 мм цилиндрдің ортасына орналастырылып, ток бергіш ролін атқарады, жан-жағы темір (III) оксиді ұнтағымен толтырылды. Қорғасын электродының беттік ауданы $3,6 \text{ см}^2$.

1-сурет – «Қорғасын - темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы ЭҚК түзілуін зерттеуге арналған қондырғының сызба нұсқасы:
1 – графит электроды; 2 – темір (III) оксиді ұнтағы;
3 – қорғасын электроды; 4 – натрий карбонаты ерітіндісі;
5 – кілт; 6 – вольтметр; 7 – амперметр

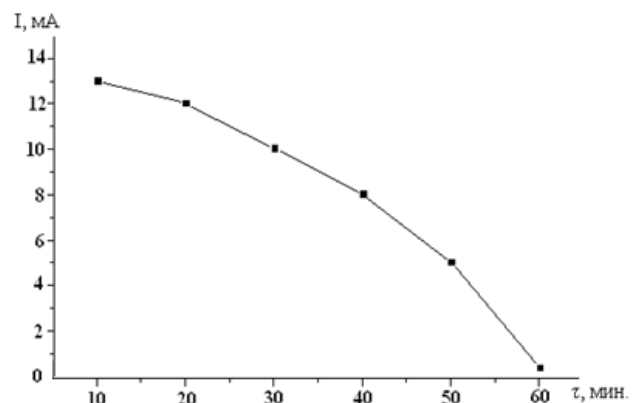


Зерттеу кезінде «қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы ЭҚК пен ҚТТ түзілуіне натрий карбонатының концентрациясының және уақыттың әсерлері қарастырылды.

2-суретте «қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы ЭҚК (а) пен ҚТТ (б) мөлшерінің уақыт бойынша өзгеруі келтірілген. ЭҚК мен ҚТТ мәндері 10-60мин. аралығында өлшенді. Зерттеу нәтижелері бойынша ЭҚК ең жоғарғы мәні – 1100 мВ-ты, ал ҚТТ максималды мәні 13 мА-ді құрады. 1 сағат ішінде ЭҚК мәні 850 мВ-қа дейін, ал ҚТТ мәні 0,35 мА-ге дейін төмендейді.



а)

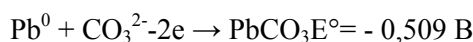


б)

$[\text{Na}_2\text{CO}_3]=100 \text{ г/л}; t=20^\circ\text{C}$

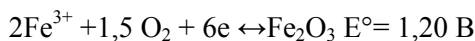
2-сурет – «Қорғасын - темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы ЭҚК (а) мен ҚТТ (б) мәндерінің уақыт бойынша өзгеруі

Жүйедегі қорғасын электродында төмендегідей тотығу реакциясы орын алады:



Қорғасын карбонаты ерімейтін қосылыс, оның ерігіштік көбейтіндісі $-EK\text{PbCO}_3 = 7,5 \cdot 10^{-14}$.

Атмосфера жағдайында темір(III) оксидібетінде төмендегі тотығу-тотықсыздану реакциясы орын алады[21] деп жорамалдауға болады:



Салыстырмалы хлор күміс электроды көмегімен «Қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы электродтардың потенциалдары дәлдігі жоғыры вольтметрде өлшенді. Жүйедегі қорғасын электродының потенциалы $-0,509 \text{ В}$ -қа ал, $\text{C}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ композитінің потенциалы $0,896 \text{ В}$ -қа тең болды.

Теориялық есептеулер, бұндай гальваникалық элементтің ЭҚК-нің мәнінің $1,709 \text{ В}$ -қа жететіндігін көрсетеді:

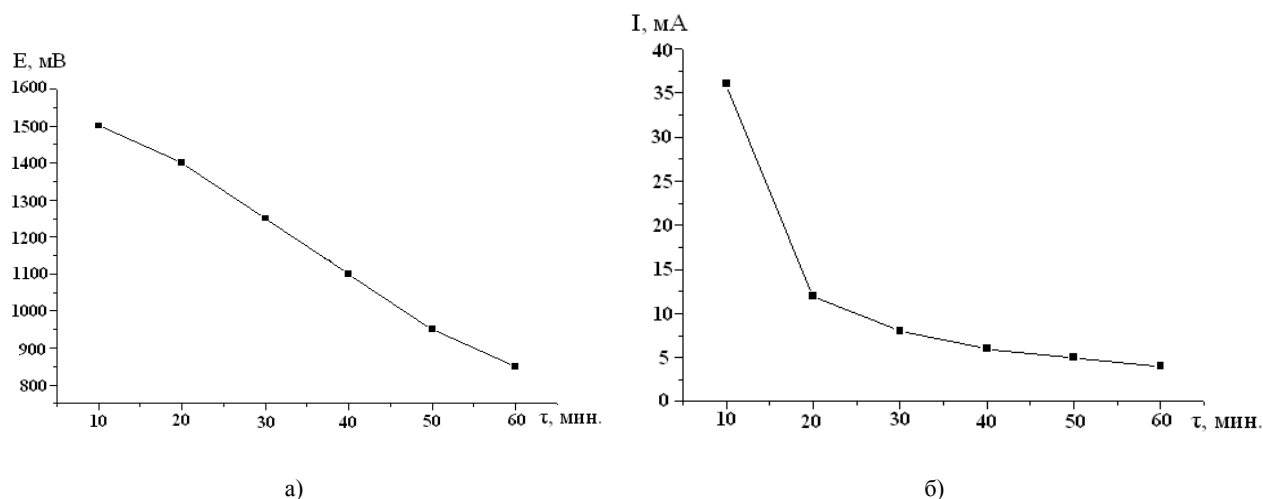
$$E = 1,20 - (-0,509) = 1,709 \text{ В}$$

Жүйедегі химиялық энергияның электр энергиясына айналуы (1 тәулік ішінде) тоқтағаннан кейін «қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы электродтар поляризациялау ($I=0.3 \text{ А}$, $E=5.0 \text{ В}$, $\tau=2\text{сағ.}$) арқылы зарядталды.

Зарядтау кезінде «қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы электродтар арасында жүретін негізгі тотығу-тотықсыздану реакциялары кері бағытта жүреді де, жүйедегі қосылыстар бастапқы қалпына келтіріледі. Осылайша, аталған гальваникалық жұптың аккумулятор жасауға негіз бола алатындығына көз жеткізілді.

Демек, зарядталған «қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбынан қайта екіншілік ХТК алу мүмкіншілігіне ие бола алады.

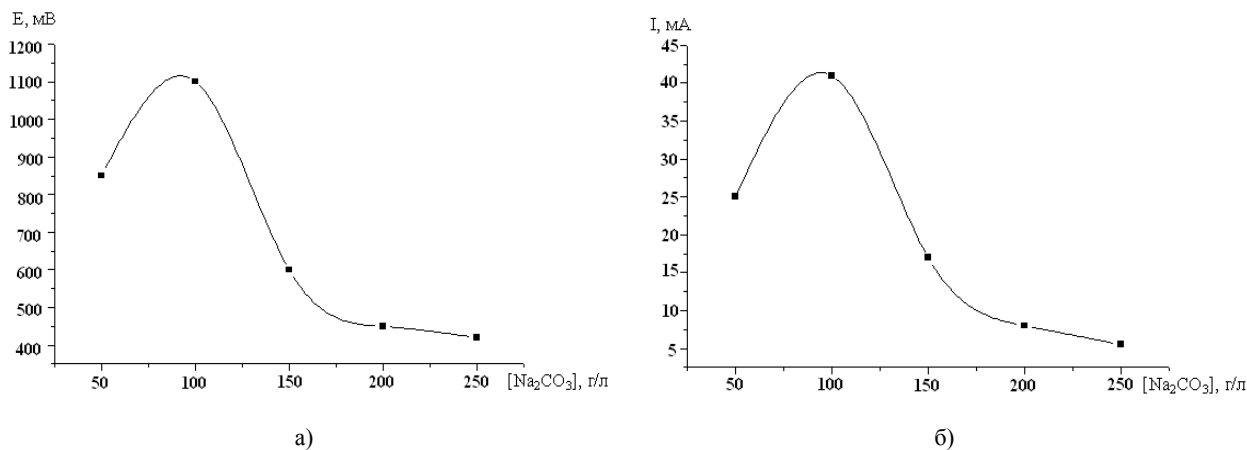
«Қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы электродтарының зарядтағаннан кейінгі ЭҚК (а) мен ҚТТ (б) мәндерінің уақыт бойынша өзгеруі 3-суретте келтірілген. Суретке сәкскес, ЭҚК ең жоғарғы мәні – 1500 мВ -ты, ал ҚТТ максималды мәні – 36 мА -ді құрады. Бір сағат ішінде ЭҚК мәні – 800 мВ -қа дейін, ал ҚТТ мәні – 4 мА -ге дейін төмендейді. Гальваникалық жұптың химиялық энергиясының электр энергиясына айналу мүмкіншілігі 3 тәулік ішінде толық бітеді. Демек, электродтардағы тотығу-тотықсыздану реакциялары тоқтайды.



$[\text{Na}_2\text{CO}_3]=100\text{г/л}$; $t=20^\circ\text{C}$; $I=0.3 \text{ А}$, $\text{ЭҚК}=5.0 \text{ В}$, $\tau=2\text{сағ.}$

3-сурет – «Қорғасын - темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы электродтардың зарядталғаннан кейінгі электродтар арасындағы ЭҚК (а) мен ҚТТ (б) мәндерінің уақыт бойынша өзгеруі

ЭҚК мен ҚТТ түзілуіне натрий карбонаты ерітіндісінің концентрациясының әсері 50-250 г/л интервалы аралығында зерттелінді (4-сурет). Натрий карбонаты ерітіндісінің концентрациясы 50-100 г/л аралығында ЭҚК мен ҚТТ максималды мәндері тіркелді, яғни ЭҚК мәні 1150 мВ, ал ҚТТ максималды мәні 36мА-ді құрады. Бұл электролиттің электр өткізгіштігінің жоғарылауымен байланысты. Ерітінді концентрациясын ары қарай жоғарылату кезінде, ЭҚК мен ҚТТ мәндерінің біртіндеп төмендеуі байқалды.



$t=20^{\circ}\text{C}$; $\tau=10$ мин.

4-сурет – «Қорғасын - темір (III) оксиді» гальваникалық жұбындағы электродтардың арасындағы ЭҚК (а) мен ҚТТ (б) мәндерінің натрий карбонаты ерітіндісінің концентрациясы бойынша өзгеруі

Бұл құбылысты натрий карбонаты ерітіндісінің жоғары концентрацияларында темір карбонатының түзіліп кетуімен байланысты деп жорамалдауға болады.

Қорыта келгенде, ұсынылған электрохимиялық жұпты қорғасын электродында тотығу реакциясы (1), ал темір (III) оксидінде тотықсыздану реакциясының (2) жүруі есебінен химиялық энергияның электр энергиясына айналдыруға болатындығы және екіншілік ХТК алудың арзан, әрі тиімді жолы қарастырылды.

Қорыта айтқанда, зерттеу нәтижелері «Қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбын, зертханаларда қолдануға мүмкіндік беретін екіншілік ХТК ретінде ұзақ уақыт бойы қолдануға болатындығын көрсетті. Гальваникалық жұпта ЭҚК максималды мәні – 1500мВ-қа, ал ҚТТ мәні – 36мА-ді құрайтындығы анықталды. Сонымен алғаш рет натрий карбонаты ерітіндісінде «қорғасын – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбын, электр тоғын алу үшін және аккумулятор ретінде қолдануға болатындығы көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1990. – 240 с.
- [2] Львов А.Л. Химические источники тока // Соросовский Образовательный Журнал. – 1998. - № 4. – С. 45-49.
- [3] Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. – М.: Сов. радио, 1978. – 264 с.
- [4] Шпак И.Г. Химические источники тока. – Саратов: СГТУ, 2003. – 95 с.
- [5] Лебедев О.А. Химические источники тока. – СПб.: ЛЭТИ, 2002. – 55 с.
- [6] Гинделис Я.Е. . Химические источники тока (курс лекций). – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1984. – 174 с.
- [7] Ковалев В.З. Химические источники тока. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 66 с.
- [8] Кромптон Т. Первичные источники тока. – М.: Мир. 1986. – 326 с.
- [9] Абакумова Ю.П. . Химические источники тока. - СПб: СПбГУПС, 2004. – 26 с.
- [10] Томилиан А.Н. Мир электричества. – М.: Дрофа, 2004. – 304 с.
- [11] Багоцкий В.С., Скудин А.М. Химические источники тока. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
- [12] Коровин Н.В. Электрическая энергия. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.
- [13] Башов А.Б., Мусина З.М., Қоңырбаев А.Е. Темір және графитті қолдану арқылы химиялық ток көздерін жасау // Известия НАН РК. – 2013. - №3. – Б. 40-43.
- [14] Мусина З.М., Башов А.Б., Қоңырбаев А.Е., Журинов М.Ж. Күкірт қышқылы ерітіндісінде қорғасын металын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау // VI Межд. научно-практич. конференции проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии. – Алматы. – 2014. – С. 48-51.

- [15] Баешов А.Б., Адайбекова А.А., Баешова А.К., Қоңырбаев А.Е. Күкірт(графит)-қорғасындиоксиді гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күштің түзілу заңдылықтары // ҚР ҰҒА Хабарлары. – 2015. – №3. – 97-101 б.
- [16] Баешов А.Б., Егеубаева А.С., Баешова А.К. Темір электродтарын қолдану арқылы электрохимиялық әдіспен жылу энергиясынан электр тогын алу // Тр. пятой межд. научно-практич. конф. «проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии». – Алматы. – 2013. – С. 51-54.
- [17] Иннов. Патент № 22448 РК. Химический источник тока / Баешов А.Б., Асабаева З.К., Баешова А.С., Баешова А.К. опубл. Бюл. -№ 4, 2010.
- [18] Иннов. Патент № 26304 РК. Химический источник тока / Баешов А.Б., Конурбаев А.Е., Журинов М.Ж. и др. опубл. Бюл. -№ 10, 2012.
- [19] Баешов А., Баешова А.К., Конурбаев А.Е. Об электрохимическом преобразовании тепловой энергии в электрическую // Доклады НАН РК. – 2013. -№3. – С. 28-35.
- [20] Баешов А., Баешова А.К., Қоңырбаев А.Е., Дәулетбаев А. «Темір-графит» гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күштің түзілуі // Известия НАН РК. – 2012. -№5. Б. 12-16.
- [21] Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – С. 16-17.

REFERENCES

- [1] Varipaev V.N., Dasoyan M.A., Nicolskii V.A. M. *Vishayashkola*, **1990**, - 240 p(in Russ.).
- [2] Lvov A.L. *Sorosovskiiobrazovatel'niy jurnal*, **1998**, 4, 45-49(in Russ.).
- [3] Romanov V.V. Hashev Yu.M. M. *Sov. Radio*, **1978**, 264 p(in Russ.).
- [4] Shpak I.G. S. *SGTU*, **2003**, 95 p(in Russ.).
- [5] Lebedev O.A. SPb. *LETI*, **2002**, 55 p(in Russ.).
- [6] Gendelis Ya.E. S. *Saratovskogouniversiteta*, **1984**, 174 p(in Russ.).
- [7] Kovalev V.Z. Omsk. *OmGTU*, **2005**, 66 p(in Russ.).
- [8] Krompton T. M. *Mir*, **1986**, 326 p(in Russ.).
- [9] Abakumov Yu.P. SPb. *SPBGYPs*, **2004**, 26 p (in Russ.).
- [10] Tomilin A.N. M. *Drofa*, **2004**, 304 p(in Russ.).
- [11] Bagosckii B.S., Skundin A.M. M. *Energoizdat*, **1981**, 360 p(in Russ.).
- [12] Korovin N.V. M. *Energoatomizdat*, **1991**, 264 p(in Russ.).
- [13] Bayeshov A.B., Musina Z.M., Konurbaev A.E. *Izvestiya NAS RK*, **2013**, 3, 40-43(in Kazakh).
- [14] Musina Z.M., Bayeshov A.B., Konurbaev A.E., Zhurinov M.Zh. *VI Mejdunarodniinauchno-practicheskaya konferentsiya*, **2014**, 48-51(in Kazakh).
- [15] Bayeshov A.B., Adaibekova A.A., Konurbaev A.E. *Izvestiya NAS RK*, **2015**, 3, 97-101(in Kazakh).
- [16] Bayeshov A.B., Egeubayeva S.S., Bayeshova A.K. *V Mejdunarodniinauchno-practicheskaya konferentsiya*, **2013**, 51-54 (in Russ.).
- [17] Innov. Patent 22448. Bayeshov A.B., Asabaeva Z.K., Bayeshova A.S., Bayeshova A.K. **2010** (in Russ.).
- [18] Innov. Patent 22448. Bayeshov A.B., Konurbaev A.E., Zhurinov M.Zh. **2012** (in Russ.).
- [19] Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Konurbaev A.E. *Doklady NAS RK*, **2013**, 3, 28-35 (in Russ.).
- [20] Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Konurbaev A.E., Dautletbaev A. *Izvestiya NAS RK*, **2012**, 5, 12-16 (in Kazakh).
- [21] Suhotina A.M. L. *Himia*, **1981**, 16-17 (in Russ.).

СОЗДАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЫ «СВИНЕЦ-ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)» В КАРБОНАТНОМ РАСТВОРЕ

А. Б. Баешов¹, А. С. Кадирбаева¹, А. К. Баешова²¹АО «Институт топлива катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казакстан,²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казакстан**Ключевые слова:** графит, свинец, химический источник тока, аккумулятор, карбонат натрия.

Аннотация. Рассмотрены закономерности формирования электродвижущей силы (ЭДС) между электродами в гальванической паре «Свинец-оксид железа (III)», погруженных в раствор карбоната натрия, используемых в качестве химического источника тока. Представлена схема гальванического элемента, который дает возможность разработки нового химического источника тока.

Показано влияние продолжительности времени и концентрации раствора карбоната натрия на величины ЭДС и ТКЗ формируемых между электродами в гальванической паре «Свинец-оксид железа (III)». По результатам исследований самое высокое значение ЭДС составляет – 1100 мВ, а максимальное значение ТКЗ равно – 12 мА. Максимальное значение величин ЭДС и ТКЗ между электродами после зарядки (I=0.3 А, E=5.0 В, τ=2ч.) гальванической пары составлял 1500 мВ и 36 мА соответственно. При концентрации раствора 50-100 г/л карбоната натрия значение ЭДС и ТКЗ между электродами в гальванической паре составляет 1150 мВ и 36 мА соответственно.

В представленной нами гальваническом элементе на основе реакции окисление – на свинцовом электроде и реакции восстановления – на композите оксид железа (III), превращением химической энергии в электрическую можно создать дешевый и доступный вторичный химический источник тока.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 144 – 148

EFFECT OF ALKALINE EARTH METALS AND ZINC PHOSPHONATES ON CORROSION PROCESSES OF BRASS AND IRON IN HIGHLY MINERALIZED WATERS

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

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemical, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: vadim.st@inbox.ru, fogel.lidiya@mail.ru, ULARBEKSULTANBEK@mail.ru

Keywords: corrosion, brass, iron, complexonates, alkaline earth metals.

Abstract. This work is devoted to the effect of phosphonates of alkaline earth metals (Ca^{2+} , Mg^{2+}) and zinc (II) in highly mineralized surface and artesian waters on the corrosion processes of iron and brass-samples. To carry out corrosion tests using independent electrochemical and gravimetric methods. It was established, that complexonates CaNTF, MgNTF to inhibit corrosion processes on brass on samples in highly mineralized waters. The use of corrosion inhibitors ZnNTF similar conditions leads to increase of corrosion processes on brass samples, whereas their use in iron specimens reduces the corrosion rate. These experimental data can be used in heat power equipment to prevent corrosion processes of highly mineralized waters. Based on the experimental data, it was concluded that the use of surface and artesian waters causes inhibition of the corrosion processes on brass samples, whereas the corrosion inhibitor ZnNTF promotes corrosion processes under similar conditions.

УДК 620.193; 620.191.8

ВЛИЯНИЕ ФОСФАНАТОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЦИНКА НА ПРОТЕКАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ЛАТУНИ И ЖЕЛЕЗЕ В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДАХ

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

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

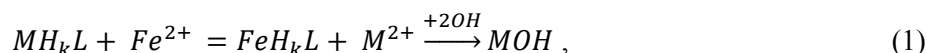
Ключевые слова: коррозия, латунь, железо, комплексонаты, щелочно-земельные металлы.

Аннотация. Работа посвящена установлению влияния агрессивных поверхностных и артезианских вод на коррозионные процессы на латунных и железных образцах в присутствии фосфонатов щелочно-земельных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и цинка (II). Для проведения коррозионных испытаний использовали независимые электрохимический и гравиметрический методы. Установлено, что комплексонаты CaНТФ, MgНТФ в агрессивных водах ингибируют протекание коррозионных процессов на латунных образцах. Использование ингибитора коррозии ZnНТФ в аналогичных условиях приводит к усилению коррозионных процессов на латунных образцах, тогда как на железных образцах он уменьшает скорость коррозии. Полученные экспериментальные данные могут найти применение в теплоэнергетическом оборудовании для предотвращения коррозионных процессов в агрессивных высокоминерализованных водах. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о том, что поверхностные и артезианские воды вызывают торможение коррозионных процессов на латунных образцах, тогда как ингибитор коррозии ZnНТФ в аналогичных условиях стимулирует коррозионные процессы.

Среди ингибиторов комплексобразующего типа наибольшее распространение получили комплексоны и комплексонаты с ионами металлов. Важное место среди комплексонов занимают фосфорсодержащие комплексоны, такие как 1-гидроксиэтан1,1-дифосфоновая кислота (ОЭДФ), нитрилотриметиленфосфоновая кислота (НТФ) и их комплексы с ионами металлов.

Особый интерес представляют комплексоны фосфоновых кислот Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые являются ингибиторами коррозии стали [1,2]. Уменьшение скорости коррозионных процессов при использовании этих комплексонов, очевидно, обусловлено нейтрализацией отрицательного заряда комплексонов катионами щелочно-земельных металлов. В результате подобных взаимодействий уменьшается гидрофильность комплексонов, усиливается их адсорбция.

Механизм действия ингибиторных композиций на основе НТФ, ОЭДФ и ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на железном образце можно представить следующим образом [3]



где H_kL – фосфоновая кислота НТФ и ОЭДФ; M - катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Протекание реакции (1) обусловлено более низкими значениями констант устойчивости фосфонатов Ca^{2+} и Mg^{2+} с аналогичными соединениями железа. Так, для СаНТФ, MgНТФ константы устойчивости соответственно равны $\lg K = 3,7$ и $3,9$, тогда как для комплексонов железа $\lg K = 12,5$ [3] Поэтому электрофильное замещение иона комплексообразователя Ca^{2+} и Mg^{2+} на ионы Fe^{2+} термодинамически становится выгодным.

При взаимодействии ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с OH^- , которые образуются в результате сопряженной катодной реакции восстановления молекулярного кислорода, растворенного в исследуемом растворе по реакции:



происходит осаждение на поверхности защищаемого металла труднорастворимых гидроксидов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ произведения растворимости которых соответственно равны $\text{p} \text{PP} = 5,19$ и $9,22$. Эти соединения наряду с адсорбцией ингибитора способствуют защите стали. Нельзя исключить образование гетеро- и полиядерных комплексов фосфатов с ионами щелочно-земельных металлов. Установленные закономерности об ингибиторных способностях комплексонов Ca^{2+} и Mg^{2+} с фосфоновыми кислотами становятся актуальными в водах с высокой минерализацией во многом сходных с природными водами, используемые в теплоэнергетическом оборудовании.

Представляло интерес выяснить влияние НТФ и ZnНТФ на протекание коррозионных процессов на латунных образцах Л-70 в водах с разным минеральным составом и разной коррозионной активностью.

Экспериментальная часть

Определение коррозионных параметров для латунных образцов в используемых средах оценивали независимым электрохимическим методом с помощью коррозиметра «Монитор 2М» и гравиметрическим методом согласно ГОСТ 9.402-80 (п.5) [4]. Измерения проводили в проточной установке при температуре 25°C и скорости потока используемых растворов $1,6$ м/с.

Для проведения испытаний в стандартных условиях были приготовлены два раствора, моделирующие различные распространенные типы природных вод. Составы растворов в соответствии с ГОСТ 9.502-82 приведены в таблице.

Для приготовления растворов использовали НТФ «чд.а». Комплексоны цинка ZnНТФ готовили согласно патенту [4]. Оксид цинка, гидроксид натрия, а также соли NaCl , MgSO_4 , Na_2SO_4 , NaHCO_3 CaCl_2 имели квалификацию «чд.а.» и «х.ч.».

Модельные растворы для испытания ингибиторов

Номер раствора	Концентрация компонентов, мг/дм ³					Показатели				
	NaCl	MgCl	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	CaCl ₂	Жесткость, мг-экв/дм ³			Содержание, мг/дм ³	
						общая	Ca ²⁺	Mg ²⁺	хлоридов	сульфатов
1	243,0	25,0	192,0	8,0	5,0	0,5	0,09	0,41	150,0	150,0
2	941,0	250,0	1924,0	361,0	237,0	9,2	4,3	4,9	1500,0	706,0

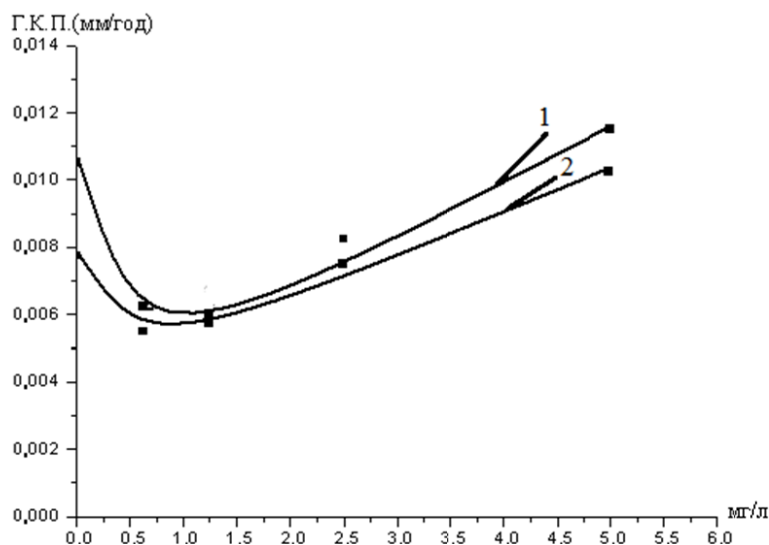


Рисунок 1 – Зависимости изменения Г.К.П. на латунном образце в модельных растворах (1) и (2) от концентрации НТФ

На рисунке 1 сопоставлены зависимости изменения глубины коррозионного проникновения (Г.К.П.) для латунных образцов в модельных растворах для разных концентраций НТФ.

Концентрацию НТФ изменяли от 0,625 мг/л до 5 мг/л. Согласно рисунку 1 величина Г.К.П. для модельного раствора 1 в отсутствии НТФ заметно больше, чем для модельного раствора 2. В интервале концентраций НТФ от 0,5 до 2,0 мг/л кривые 1 и 2 практически совпадают. При более высоких концентрациях НТФ величина Г.К.П. на латунном образце в модельных растворах 1 и 2 заметно увеличивается. При этом наибольшее увеличение Г.К.П. характерно для модельного раствора 1.

Для подтверждения полученных экспериментальных данных по изменению скорости коррозии латунных образцов в модельных растворах 1 и 2 нами получены данные с использованием независимого гравиметрического метода. На рисунке 2 представлена зависимость скорости коррозии на латунных образцах в модельных растворах 1 и 2 от концентрации НТФ, определенные гравиметрическим методом.

Согласно рисунку 2, изменение скорости коррозии латунных образцов от концентрации НТФ определенное гравиметрическим методом сходно с зависимостью изменения глубины коррозионного проникновения от концентрации НТФ, полученной электрохимическим методом (рисунок 1).

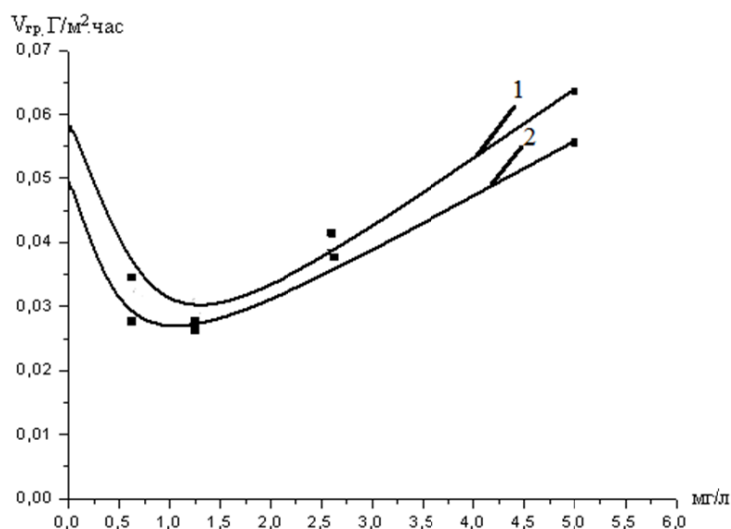


Рисунок 2 – Зависимости изменения скорости коррозии на латунном образце в модельных растворах (1) и (2) от концентрации НТФ

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод об ингибирующем влиянии ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на К.Г.П. и скорость коррозии латунных образцов, несмотря на то, концентрация хлоридов в модельном растворе 2 на порядок больше, чем в модельном растворе 1, а содержание сульфатов в 5 раз больше по сравнению с модельным раствором 1. Можно было предположить, что высокая концентрация анионов, стимулирующих коррозию в модельном растворе 2 должна привести к увеличению скорости коррозии. Однако полученные экспериментальные данные свидетельствуют об обратном. Наблюдаемое явление, по-видимому, можно объяснить, тем что стимулирующее коррозию воздействие анионов на латунной подложке компенсируется образованием комплексонов CaНТФ и MgНТФ .

Представляло интерес выяснить влияние комплексонов на коррозионные процессы латунных образцов в исследуемых модельных растворах 1 и 2 и сравнить полученные экспериментальные данные с влиянием ZnНТФ на железных образцах. На рисунке 3 сопоставлены зависимости влияния комплексона ZnНТФ на латунном образце в модельных растворах 1 и 2.

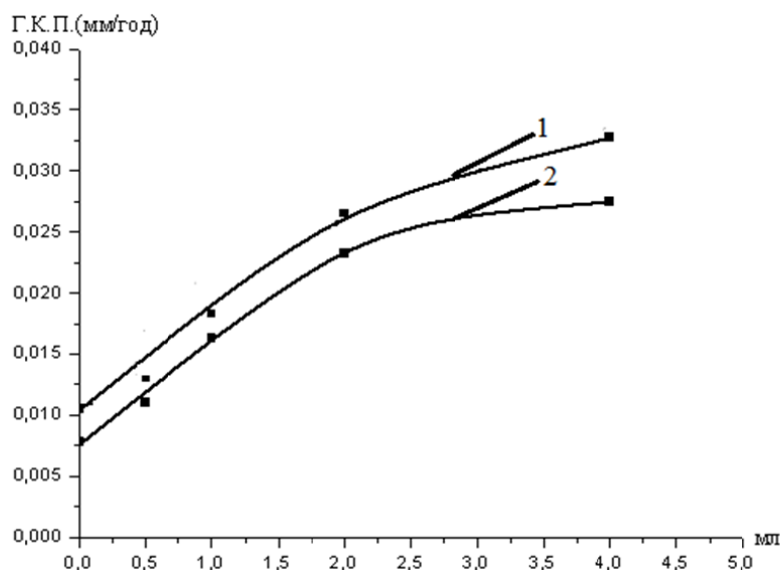


Рисунок 3 – Зависимости изменения Г.К.П. на латунном образце в модельных растворах (1) и (2) от концентрации ZnНТФ

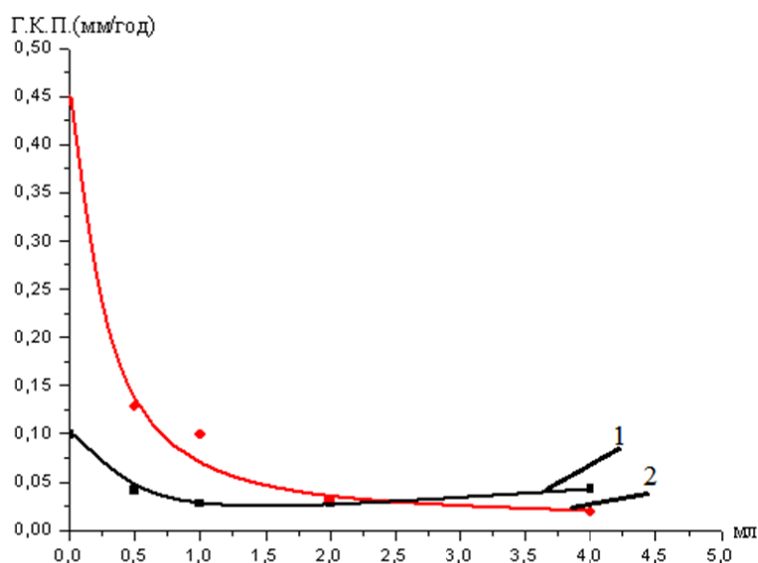


Рисунок 4 – Зависимости изменения Г.К.П. на железном образце в модельных растворах (1) и (2) от концентрации ZnНТФ

Согласно рисунку 3 Г.К.П на латунном образце растёт с увеличением ZnНТФ практически во всем интервале концентраций.

Противоположный эффект наблюдается на железном образце с ростом концентрации ZnНТФ в модельных растворах 1 и 2 (рисунок 4). Согласно рисунку 4 на железном образце увеличение концентрации ZnНТФ в модельных растворах 1 и 2 приводит к резкому уменьшению Г.К.П. Наблюдаемый эффект имеет место во всем интервале исследованных концентраций ZnНТФ.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных можно делать вывод, что на латунном образце комплексоны СаНТФ и MgНТФ, образующиеся в модельных растворах с высокой минерализацией способствуют уменьшению скорости коррозии. Использование ингибитора коррозии ZnНТФ в аналогичных условиях приводит к усилению коррозионных процессов на латунных образцах, тогда как на железных образцах этот ингибитор уменьшает скорость коррозии. Полученные закономерности могут быть использованы при разработке ингибиторных композиций для защиты теплоэнергетического оборудования, изготовленного из латуни и железа в высокоминерализованных водах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кузнецов Ю.И. Роль комплексобразования в ингибировании // Защита металлов. 1990. - № 6. - С. 954-964.
- [2] Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. Роль природы лиганда в ингибировании коррозии металлов фосфонатами // Защита металлов 1992. - № 5. - С. 707-724.
- [3] Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. Ингибирование коррозии железа нитрилтриметилфосфонатными комплексами // Защита металлов 1992. - № 2. - С. 249-256.
- [4] Ковальчук А.П., Иванова Н.А. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии. – Патент РФ № 2115631. - 1998.

REFERENCES

- [1] Kuznetsov Y.I. *Protection of Metals*, 1990, 6, 954-964 (in Russ.).
- [2] Kuznetsov Y.I., Raskolnikov A.F. *Protection of Metals*, 1992, 5, 707-724 (in Russ.).
- [3] Kuznetsov Y.I., Raskolnikov A.F. Inhibition of iron corrosion by nitriltrimetilphosphonates complexes. *Protection of Metals*, 1992, 2, С. 249-256 (in Russ.).
- [4] Kovalchuk A.P., Ivanova N.A. The composition for inhibiting scaling and corrosion. *Patent of the Russian Federation*, № 2115631, 1998 (in Russ.).

МЫРЫШ ЖӘНЕ СІЛТІЛІК ЖЕР МЕТАЛДАРЫ ФОСФОНАТТАРЫНЫҢ ЖОҒАРЫ МИНЕРАЛДАНҒАН СУЛАРДАҒЫ ЖЕЗ ЖӘНЕ ТЕМІРДІҢ КОРРОЗИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРІНІҢ ЖҮРІУІНЕ ӘСЕРІ

В. Н. Стацюк, Л. А. Фогель, Ұ. Сұлтанбек

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

Тірек сөздер: коррозия, жез, темір, комплексопаттар, сілтілік жер металдары.

Аннотация. Жұмыс агрессивті беттік және артезиан суларының сілтілік жер металдары (Ca^{2+} , Mg^{2+}) және мырыш (II) фосфонаттарының қатысындағы, жез және темір үлгілерінің коррозиялық процестеріне әсерін анықтауға арналған. Коррозиялық сынақтар жүргізу үшін бір-біріне тәуелсіз электрохимиялық және гравиметриялық әдістерді қолдандық. СаНТФ, MgНТФ комплексопаттары қолданылып отырған суларда жез үлгілеріндегі коррозиялық процестердің жүруін баяулататындығы анықталынды. Ұқсас жағдайда ZnНТФ коррозия ингибиторларын қолдану жез үлгілеріндегі коррозиялық процестерді күшейтсе ал темір үлгілеріндегі коррозия жылдамдығының азаюына алып келеді. Алынған эксперимент мәліметтері агрессивті жоғары минералданған сулардағы коррозия процестерін болдырмайтын жылу энергетикалық жабдықтарда қолданылуы мүмкін. Алынған эксперимент мәліметтері негізінде беттік және артезиандық суларды пайдалану, ZnНТФ коррозия ингибиторының ұқсас жағдайдағы коррозиялық процестердің жүруіне себеп болуына қарамастан, жез үлгілеріндегі коррозиялық процестерді тежейтіндігі жөнінде қорытынды жасалынды.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 149 – 153

**SYNTHESIS OF ETHERS BASED
ON UNSATURATED ALCOHOLS OF HETEROCYCLIC SERIES****M. A. Dyusebaeva, S. N. Kalugin, Sh. S. Akhmedova**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: moldyr.dyusebaeva@kaznu.kz

Keywords: piperidine, morpholine, propargyl alcohol, Mannich reaction, Williamson reaction.

Abstract. The article presents the data on methods of synthesis of new potentially biologically active unsaturated alcohols of heterocyclic series (III-IV), based on propargyl alcohol and amines - piperidine and morpholine, in conditions of the Mannich aminomethylation reaction. The presence of mobile hydrogen atom of the hydroxyl group in the structure of the synthesized alcohols of acetylenic series (III-IV) allowed to carry out the alkylation reaction with alkyl halides (ethyl bromide and butyl bromide) by the Williamson reaction. As a result, were synthesized 1-4-(4-ethoxialsililil) amines (V-VIII; IX-XIV). And by acylation with benzoyl chloride in the presence of pyridine were obtained esters of heterocyclic series (XV-XVI). The structure of the novel synthesized compounds was confirmed by IR and PMR spectra and elemental analysis.

УДК 547.312

**СИНТЕЗ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА****M. A. Дюсебаева, С. Н. Калугин, Ш. С. Ахмедова**

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: пиперидин, морфолин, пропаргильный спирт, реакция Манниха, реакция Вильямсона.

Аннотация. Приводятся данные по методам синтеза новых потенциально биологически активных ненасыщенных спиртов гетероциклического ряда (III-IV), на основе пропаргильного спирта и аминов - пиперидина и морфолина, в условиях реакции аминотетирования Манниха. Наличие подвижного атома водорода гидроксильной группы в структуре синтезированных спиртов ацетиленового ряда (III-IV) позволило провести реакции алкилирования алкилгалогенидами (бромистым этилом и бромистым бутилом) по реакции Вильямсона. В результате синтезированы соответствующие 1-4-(4-этоксильлинил) амины (V-VIII; IX-XIV). А при ацилировании хлористым бензоилом в присутствии пиридина получены сложные эфиры гетероциклического ряда (XV-XVI). Структура новых синтезированных соединений подтверждена данными ИК-, ПМР-спектров и данных элементного анализа.

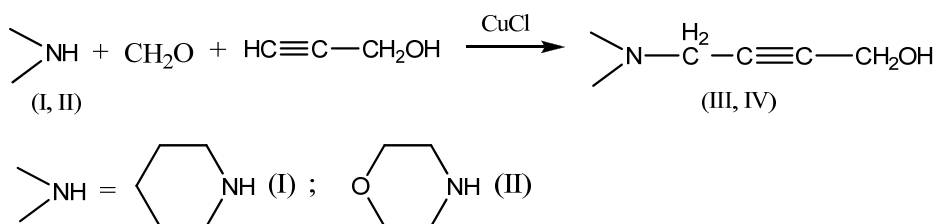
Пропаргиламины широко применяются в качестве мономеров в органическом синтезе, в том числе в направленном синтезе биологически активных соединений [1-3]. Так, пропаргиламины и их производные проявляют противоопухолевую активность [4], влияют на сердечно-сосудистую систему, вызывая снижение кровяного давления [5], используются для лечения болезни Паркинсона [6], входят в состав противомаларийных препаратов, проявляются антидепрессантные свойства [7].

Широкое применение пропаргиламинов в лабораторной практике и промышленности привело к необходимости более тщательного изучения реакций аминотетирования терминальных

ацетиленовых соединений с целью создания эффективных методов синтеза пропаргиламинов заданной структуры с высокими выходами и селективностью.

В связи с этим исследования по разработке методов синтеза и изучению реакционной способности и биологических свойств новых соединений на основе азотистых гетероциклов пиперидина, морфолина являются актуальной задачей для развития химии гетероциклических соединений и научного прогнозирования свойств новых соединений.

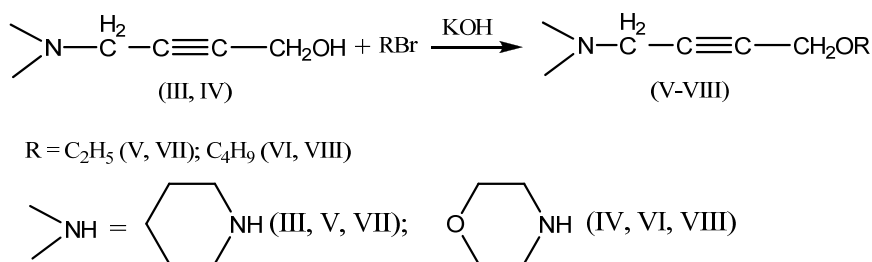
Ранее были описаны методы синтеза аминоспиртов ацетиленового ряда и их сложных эфиров на основе аминов гетероциклического ряда (морфолина и пиперидина), формальдегида и диметилэтинилкарбинола [8]. В продолжение данных исследований, используя реакцию аминотетилирования Манниха, нами синтезированы 3-(пиперидин-1-ил)проп-2-ин-1-ол (3) и 3-морфолинопроп-2-ин-1-ол (4), реакцию также проводили в присутствии солей полухлористой меди.



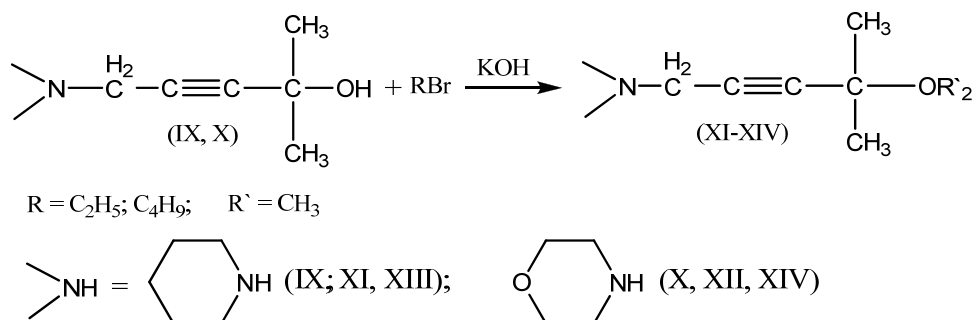
В ИК-спектрах синтезированных спиртов гетероциклического ряда (III, IV) отсутствуют полосы поглощения $\equiv\text{C}-\text{H}$ групп. Присутствуют полосы поглощения OH -группы в области 3200-3400 и $\text{C}\equiv\text{C}$ в области 2120-2125, что свидетельствует о прохождении реакции аминотетилирования.

Наличие гидроксильной группы у заместителя у атома азота в гетероциклическом спирте позволило провести некоторые превращения по окси-группе. С целью получения потенциально биологически активных веществ нами были проведены реакции алкилирования и ацилирования.

Наиболее простой метод получения простых эфиров заключается во взаимодействии алкоголятов щелочных металлов с алкилгалогенидами. Эта реакция была открыта А.Вильямсоном в 1852 г. и до сих пор остается наиболее общим способом получения простых эфиров. Нами был синтезирован 1-4-(4-этоксипент-2-инил)амины (5-8) в результате взаимодействия спиртов (III-IV) с алкилгалогенидами (бромистым этилом и бутилом) в присутствии щелочи.



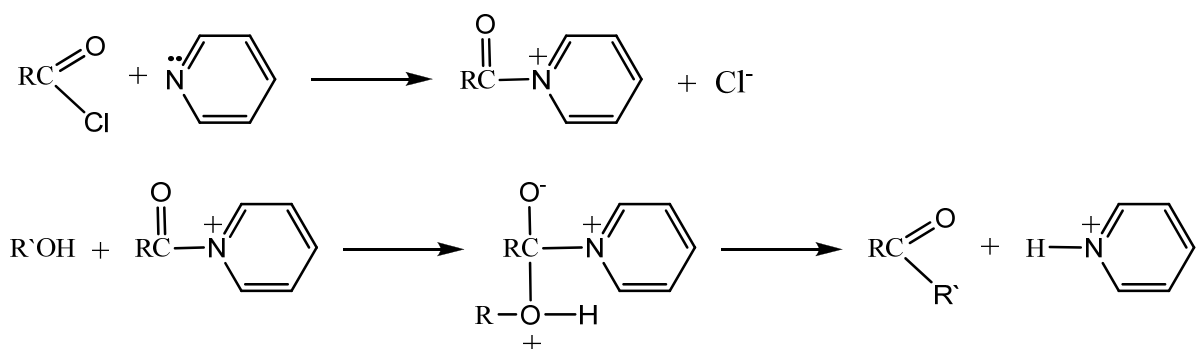
Также в продолжение предыдущих исследований были синтезированы 4-(4-алкил-4-метилпент-2-инил)амины (XI-XIV) из спиртов синтезированных ранее [8].



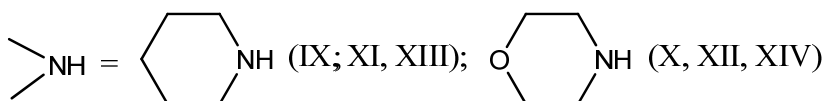
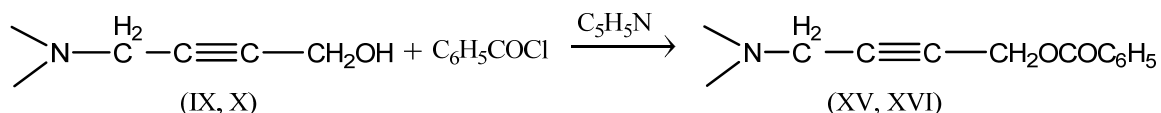
Синтезированные простые эфиры (V-VII и XI-XIV) представляют собой бледно-желтую, вязкую жидкость с четкими температурами кипения и показателями преломления.

В ИК-спектрах синтезированных простых эфиров гетероциклического ряда (V-VII и XI-XIV) отсутствуют полосы поглощения ОН-группы. Полосы поглощения валентных колебаний С-О-С группы при 1260-1285 см⁻¹.

При синтезе сложных эфиров ацетиленовых аминоспиртов, в частности аминоспиртов циклогексанового ряда в виде солей используют обычно реакцию непосредственного взаимодействия аминоспиртов с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот, иногда в присутствии нейтрализующих агентов (пиридина). Пиридин является акцептором выделяющегося в результате реакции хлористого водорода, а также и нуклеофильным катализатором. Как нуклеофильный реагент пиридин является более реакционно-способным, чем исходный ацилхлорид в реакции со спиртом, т.е. каталитическая роль пиридина заключается в его повышенной реакционной способности.



Нами были синтезированы бензойные эфиры аминоспиртов гетероциклического ряда (XV-XVI) при действии хлористого бензоила в среде безводного бензола в присутствии пиридина при температуре 100-110⁰С.



Продукты реакций получены с выходами 65-75% от теоретического и представляют собой кристаллические вещества с четкими температурами плавления. Данные элементного анализа, ИК- и ПМР-спектров соответствуют брутто-формуле и функциональным группам.

В ИК-спектрах сложных эфиров гетероциклического ряда (XV, XVI) отсутствуют полосы поглощения ОН-группы. Полосы поглощения валентных колебаний С-О-С группы присутствуют в области 1255-1265 см⁻¹, С=О группы при 1660-1700 см⁻¹. Группа характеристических полос 700, 940, 1540-1600 см⁻¹ относится к валентным колебаниям ароматического кольца.

Экспериментальная часть

Контроль реакций и чистоты синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках SilufolUV-254 (проявляли парами йода). ИК-спектры синтезированных соединений записаны на спектрометре Specord 75 IR в виде тонкого слоя, в таблетках KBr, в вазелиновом масле, в растворах хлороформа и четыреххлористого углерода. Спектры ПМР записаны на спектрометре BrukerWM 250 и спектрометре BrukerDRX 500 с рабочей частотой 250, 500 МГц при температуре 25⁰С. Внутренний стандарт ГМДС, растворители CD₃OD, ДМСО-d₆, химические сдвиги протонов выражены в шкале δ, м.д.

Общая методика синтеза аминоспиртов гетероциклического ряда (III-IV). Смесь (0,15 м) амина, 8,41 г (0,15 м) пропаргилового спирта, 9,35 г параформа и 0,9 г полухлористой меди при перемешивании нагревали в бензоле в течении 4 часов при температуре 60-70°C. Раствор охладили, промыли несколько раз водой, водный слой экстрагировали бензолом. Раствор сушили над прокаленным сульфатом натрия, бензол отогнали. После перегонки в вакууме масляного насоса получили соответствующие аминоспирты гетероциклического ряда (III-IV).

1-(Пиперидин-1-ил)бутин-2-ол-1 (III). Выход 17.18 г (75.02%), 134°C/2 мм.рт. ст., n_D^{20} 1,4825. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3200-3400 (ОН), 2120 (C≡C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.35 м (2H, CH₂), 1.50 м (4H, 2-CH₂), 2.10 т (4H, 2-CH₂, J 4.44), 2.44 с (2H, NCH₂), 3.65 с (1H, ОН), 4.05 (2H, CH₂). Найдено, %: С 70.55; Н 9.87; N 9.14. C₉H₁₅NO. Вычислено, %: С 70.57; Н 9.84; N 9.19.

1-Морфолинобутин-2-ол-1 (IV). Выход 16.63 г (70.0%), 139°C/3 мм.рт. ст., n_D^{20} 1,4740. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3240-3390 (ОН), 2125 (C≡C). Найдено, %: С 61.91; Н 8.44; N 9.03. C₈H₁₃NO₂. Вычислено, %: С 61.85; Н 8.40; N 9.10.

Общая методика синтеза простых эфиров гетероциклического ряда (V-VIII; XI-XIV). К смеси (0,025М) аминоспирта, 9,38г (0,1М) порошкообразного гидроксида натрия в 41 мл ДМФА при охлаждении ледяной водой и перемешивании медленно прикапывают (0,027М) алкилгалогенида. Перемешивают при комнатной температуре до завершения реакции. Реакционную смесь разбавляют водой и экстрагируют бензолом. Экстракт сушат над сульфатом магния. Сушитель отфильтровывают, растворитель упаривают, остаток перегоняют в вакууме.

1-(4-этоксипентинил-2)пиперидин (V). Выход 3.55 г (78.55%), т. пл. 161-163°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1170 (C-O-C). Найдено, %: С 82.88; Н 10.56; N 7.73. C₁₁H₁₉NO₂. Вычислено, %: С 82.82; Н 10.62; N 7.61.

1-(4-бутоксипентинил-2)пиперидин (VI). Выход 3.60 г (70.23%), т. пл. 169-171°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1165 (C-O-C). Найдено, %: С 76.06; Н 9.33; N 6.82. C₁₃H₁₉NO. Вычислено, %: С 76.26; Н 10.00; N 6.69.

4-(4-этоксипентинил-2)морфолин (VII). Выход 3.39 г (74.0%), т. пл. 156-158°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1175 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.15 т (3H, CH₂-CH₃), 1.45 м (4H, 2-CH₂), 2.15 т (4H, 2-CH₂), 2.46 с (2H, NCH₂), 3.46 м (2H, CH₂-CH₃), 4.05 с (2H, ≡C-CH₂). Найдено, %: С 65.54; Н 9.35; N 7.64. C₁₀H₁₇NO₂. Вычислено, %: С 65.45; Н 9.30; N 7.69.

4-(4-бутоксипентинил-2)морфолин (VIII). Выход 3.77 г (71.50%), т. пл. 166-167°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1175 (C-O-C). Найдено, %: С 68.21; Н 10.02; N 6.63. C₁₂H₂₁NO₂. Вычислено, %: С 68.72; Н 9.83; N 6.70.

1-(4-этоксипентинил-2)пиперидин. Выход 4.09 г (78.15%), т. пл. 194-196°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1180 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.10 т (3H, O-CH₂-CH₃), 1.35 м (2H, CH₂), 1.46 м (6H, O-CH₃), 1.50 м (4H, 2-CH₂), 2.10 т (4H, 2-CH₂), 2.44 с (2H, NCH₂), 3.50 м (2H, O-CH₂-CH₃). Найдено, %: С 74.59; Н 11.07; N 6.69. C₁₃H₂₃NO. Вычислено, %: С 74.67; Н 11.17; N 6.41.

(4-бутоксипентинил-2)пиперидин. Выход 4.30 г (72.45%), т. пл. 187-188°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1170 (C-O-C). Найдено, %: С 75.90; Н 11.46; N 5.90. C₁₅H₂₇NO. Вычислено, %: С 75.82; Н 11.92; N 5.42.

4-(4-этоксипентинил-2)морфолин. Выход 3.88 г (73.60%), т. пл. 195-197°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1180 (C-O-C). Найдено, %: С 68.21; Н 10.02; N 6.63. C₁₂H₂₁NO₂. Вычислено, %: С 68.22; Н 10.48; N 6.74.

4-(4-бутоксипентинил-2)морфолин. Выход 4.68 г (78.19%), т. пл. 204-206°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1180 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.90 т (3H, O-(CH₂)₃-CH₃), 1.35 м (2H, O-(CH₂)₂-CH₂-CH₃), 1.45 м (2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.50 м (6H, O-CH₃), 1.54 м (4H, 2-CH₂), 2.10 т (4H, 2-CH₂), 2.44 с (2H, NCH₂), 3.37 т (2H, O-CH₂-C₃H₇). Найдено, %: С 70.25; Н 10.53; N 5.85. C₁₄H₂₅NO₂. Вычислено, %: С 70.61; Н 10.32; N 5.28.

Общая методика синтеза сложных эфиров гетероциклического ряда (XV-XVI). (0,008М) аминоспирта растворяют в 5мл абсолютного пиридина и приливают 3,66г (0,016М) хлористого бензоила. Реакционную смесь нагревают в течение 15 часов при температуре 100-110°C.

После отгонки в вакууме водоструйного насоса пиридина и избытка хлористого бензоила продукт растирают сухим эфиром. Выпавший порошкообразный продукт перекристализовывают из абсолютного этилового спирта.

4-(Пиперидин-1-ил)бутирил-2 бензоат. Выход 1.75 г (85.2%), т. пл. 214-215⁰С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1255 (C-O-C), 940, 1540-1600 (C=C аром.). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.37 м (2H, CH₂), 1.45 м (4H, 2-CH₂), 2.10 т (4H, 2-CH₂, J), 2.55 с (2H, NCH₂), 7.10-7.70 м (5H, Ar-H). Найдено, %: C 74.68; H 7.44; N5.44. C₁₆H₁₉NO₂. Вычислено, %: C 74.58; H 7.40; N5.60.

4-Морфолинобутирил-2 бензоат. Выход 1.65 г (80.0%), т. пл. 224-226⁰С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1285 (C-O-C), 1440-1660 (C=C аром.). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.42 м (4H, 2-CH₂), 2.15 т (4H, 2-CH₂), 2.46 с (2H, NCH₂), 7.15-7.55 м (5H, Ar-H). Найдено, %: C 71.06; H 7.95; N5.34. C₁₅H₁₇NO₃. Вычислено, %: C 71.82; H 7.62; N5.61.

Таким образом, в результате проведенных работ синтезированы аминоспирты гетероциклического ряда, их простые и сложные эфиры. Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК-, ПМР-спектров и данными элементного анализа. Синтезированные соединения представляют интерес для дальнейшего изучения в качестве потенциально биологически активных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bieber, L. W., da Silva M. F. Short and efficient preparation of alkynylselenides, sulfides and tellurides from terminal alkynes // *Tetrahedron Letters*.- 2004.- V. 45.-№13.-P. 2735-2737.
- [2] Miura M., Enna M., Okuro K., Nomura M. Copper-Catalyzed Reaction of Terminal Alkynes with Nitrones. Selective Synthesis of 1-Aza-1-buten-3-yne and 2-Azetidinone Derivatives // *J.Org. Chem.*- 1995.- V. 60.- №12.- P. 4999-5004.
- [3] Huffman M. A., Yasuda N., DeCamp A. E., Grabowski E. J. J. Lithium Alkoxides of Cinchona Alkaloids as Chiral Controllers for Enantioselective Acetylide Addition to Cyclic N-Acyl Ketimines // *J. Org.Chem.*- 1995.- V. 60.- №6.- P. 1590-1594.
- [4] Fudzuki Sun. *J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sec.* Синтез ацетиленовых аминов // *РЖХим.*- 1967.- 2Ж146.
- [5] Котляревский И.Л., Андриевская Э.К. Моно и диамины, производные р-диэтилбензола // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*- 1966.- №3.- С. 546-549.
- [6] Лискер И.С. Физические методы исследования в агромониторинге. Ленинград : АФНИИ.-1987.-С. 3-21.
- [7] Изюмов Е.Г., Норина О.А., Андриевская Э.К., Федешок Л.Г., Котляревский И.Л. изучение фармакологических свойств, диацетиленовых аминов // *Изв. СО АН СССР, серия Биолог.-медиц.*- 1968.- №1.- С. 113.
- [8] Дюсебаева М.А., Женис Ж., Ахмедова Ш. С. Синтез ацетиленовых спиртов гетероциклического ряда и их ацильных производных // *Вестник КазНУ, Сер хим.*-2015.-№1.-С. 36-43.

REFERENCES

- [1] Bieber, L. W., da Silva M. F. *Tetrahedron Letters*, **2004**, 45, 2735-2737 (in Eng.).
- [2] Miura M., Enna M., Okuro K., Nomura M. *J.Org. Chem*, **1995**, 4999-5004 (in Eng.).
- [3] Huffman M. A., Yasuda N., DeCamp A. E., Grabowski E. J. J. Lithium Alkoxides of *J. Org.Chem*, **1995**, 1590-1594 (in Eng.).
- [4] Fudzuki Sun. *J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sec. RZHHim.*-**1967** (in Russ.).
- [5] Kotlyarevskiy I.L., Andrievskaya E.K. *Izv. ANSSSR Ser. him.*, **1966**, 546-549 (in Russ.).
- [6] Lisker I.S. *Leningrad.: AFNII.* **1987**.-P. 3-21 (in Russ.).
- [7] Izyumov E.G., Norina E.G., Andrievskaya E.K., Fedeshok L.G., Kotlyarevskiy I.L. *Izv. SO AN SSSR Ser. biolog.*, **1968**, 113 (in Russ.).
- [8] Dyusebaeva M.A., Jenis J., Akhmedova Sh.S. *Vestnik KazNU, Ser. him.*, **2015**, 36-43 (in Russ.).

ГЕТЕРОЦИКЛДІ ҚАТАРДЫҢ ҚАНЫҚПАҒАН СПИРТТЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ ЭФИРЛЕРДІҢ СИНТЕЗІ

М. А. Дюсебаева, С. Н. Калугин, Ш. С. Ахмедова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: пиперидин, морфолин, пропаргил спирті, Манних реакциясы, Вильямсон реакциясы.

Аннотация. Мақалада Маннихтің аминометилдеу реакциясының шарттары бойынша, пропаргил спирті және аминдер – пиперидин мен морфолин – негізіндегі жаңа потенциалды биологиялық активті гетероциклді қатардың қанықпаған спирттерінің (III-IV) синтезі әдістерінің мәліметтері келтіріледі. Синтезделген ацетилен қатарының спирттерінің (III-IV) құрылысындағы гидроксильді топта қозалғыш сутек атомының болуы Вильямсон реакциясы бойынша алкилгалогенидтермен (бромды этил және бромды бутил) алкилдеу реакцияларын жүргізуге жағдай жасады. Нәтижесінде сәйкес 1-4-(4-этоксиалкилинил)аминдер (V-VIII; IX-XIV) синтезделді. Ал пиридин қатысында хлорлы бензоилмен ацилдеу жүргізгенде, гетероциклді қатардың күрделі эфирлері (XV-XVI) алынды. Синтезделген жаңа қосылыстардың құрылыстары ИК-, ПМР-спектрлер және элементтік анализ нәтижелері бойынша дәлелденді.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 154 – 160

SORPTION OF Cu (II), Ni (II) AND Cd (II) BY MODIFIED NATURAL MATERIALS

A. N. Imangaliyeva, G. A. Seilkhanova, D. N. Akbayeva, Zh. K. Karibayeva

Kazakh national university named al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: runia_i91@mail.ru; g_seilkhanova@mail.ru

Key words: thistle, walnut shells, sorption, heavy metals, sorption isotherm.

Abstract. This paper presents the results of a study of sorption of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) from aqueous solutions of sorbents, which represent a waste of agricultural industries.

As the original objects used meal of milk thistle, walnut shells. Getting sorbent includes a portion of the feed-stock mechanical cleaning and milling of raw material to 2.5-3 mm. Investigated sorption isotherms determined and static exchange capacity for heavy metal ions ($SEC_{Me^{2+}}$) at pH 6. The mathematical description of the adsorption of metal ions on the theories of Langmuir and Freundlich. Comparison of sorption activity studied objects allows us to recommend the most effective sorbent for purification of waste waters from heavy metal ions.

The concentration of heavy metal ions before and after sorption was determined by atomic absorption on the appliance brand «Shimadzu 6200». Determination of changes in the structure and the surface morphology of particles of natural sorbent was performed by SEM (Scanning Electron Microscopy). To determine the content of the components has been used X-ray quantitative phase analysis on computerized DRON-2.

The practical value of the study consists in that the recycling of vegetable raw materials will provide the ability to create non-waste technology and the rational use of natural resources of the Republic of Kazakhstan. The research results hold promise for large-tonnage waste food industry as adsorbents for binding heavy metal ions.

УДК 54.058

СОРБЦИЯ ИОНОВ Cu (II), Ni (II) И Cd (II), МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

А. Н. Имангалиева, Г. А. Сейлханова, Д. Н. Акбаева, Ж. К. Кәрібаева

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

Ключевые слова: шроты, скорлупа грецкого ореха, сорбция, тяжелые металлы, изотерма сорбции.

Аннотация. В работе представлены результаты исследования процесса сорбции ионов Cu (II), Ni (II) и Cd(II) из водных растворов сорбентами, которые представляют собой отходы сельскохозяйственной отрасли производства.

В качестве исходных объектов использовали шрот расторопши, скорлупу грецкого ореха. Получение сорбента включает участок механической очистки исходного сырья и измельчение сырья до 2,5-3 мм. Исследованы изотермы сорбции и определена статическая обменная емкость по ионам тяжелых металлов ($COE_{Me^{2+}}$) при pH 6. Проведено математическое описание процесса сорбции ионов металлов, используя теории Ленгмюра и Фрейндлиха. Сопоставление сорбционной активности изученных объектов позволяет рекомендовать наиболее эффективный сорбент для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Концентрация ионов тяжелых металлов до и после сорбции определялась атомно-адсорбционным методом на приборе марки «Shimadzu 6200». Определение изменений структуры и поверхности морфологии частиц природного сорбента проводилось методами СЭМ (Сканирующая электронная микроскопия). Для определения содержания составляющих компонентов был применен рентгеновский количественный фазовый анализ на компьютеризованном дифрактометре ДРОН-2.

Практическая ценность исследования состоит в том, что переработка отходов производства растительного сырья позволит обеспечить возможность создания безотходной технологии и рационального использования сырьевых ресурсов Республики Казахстан. Результаты исследований открывают перспективы использования многотоннажных отходов пищевой промышленности в качестве сорбентов для связывания ионов тяжелых металлов.

Введение. К числу важных ресурсов, которые обеспечивают жизнедеятельность человека, относится питьевая вода. Огромный интерес, проявляемый во всем мире к разработке способов очистки воды, обусловлен тем, что общие запасы пресной воды занимают около 4% от всех водных ресурсов на планете. Значение пресной воды как природного сырья постоянно возрастает в связи с ростом населения на Земле и развитием промышленного производства. Многотоннажные отходы производств образуются на предприятиях машиностроительной, металлургической, металлообрабатывающей, полиграфической, химической промышленности, горнообогатительных фабрик в цехах нанесения металлических покрытий и окраски [1]. Так, например, в Казахстане известны такие промышленные предприятия, как медиплавильные заводы, находящиеся в Центральном Казахстане; Петропавловский завод тяжелого машиностроения, Актюбинский завод хромовых соединений, нефтеперерабатывающие заводы, сточные воды, которых содержат ионы тяжелых металлов (Fe^{2+} , Cr^{6+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} и др.).

К методам, успешно применяемым для очистки водных объектов, можно отнести сорбционный с использованием природных материалов. Причем в последнее время исследуется возможность замены дорогостоящих адсорбентов нетрадиционными, доступными и дешевыми материалами, как искусственного, так и естественного происхождения [2-5]. Повышение сорбционной емкости природных материалов можно достичь путем их модифицирования различными способами. Как известно, для повышения сорбционных свойств чаще всего используют метод кислотно-щелочной активации [6]. Переведение природных материалов в OH^- форму щелочной обработкой позволяет повысить их сорбционную емкость по ИТМ (ионам тяжелых металлов) более чем в 3 раза. Также при разработке новых сорбентов используют способность ионов металлов к комплексообразованию с различными лигандами.

Исследуемые в работе шроты, являющиеся отходами производства, образуются после извлечения масла из семян масличных культур соответственно методом прессования или экстракции и содержат смесь целлюлозных (до 14%) и белковых (до 45%) биополимеров, а также до 4% жиров. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был определен химический состав ШР, который приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав шрота расторопши

Сырье	Содержание, %									
	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
ШР	42,20	53,94	0,44	0,12	0,38	0,38	0,09	1,42	0,75	0,11

Органические вещества в шроте расторопши составляют 42,20 %, кислород 53,94 %.

Природный сорбент на основе грецкого ореха является отходом пищевой промышленности, который может быть использован в качестве пористого материала, содержащего углерод и оксид кремния (таблица 2).

Таблица 2 – Технический и элементный анализ скорлупы грецкого ореха

Сырье	Технический анализ, %			Элементный анализ, %				
	влага	зола	летучие	C	H	S	N	O
Скорлупа грецкого ореха	7,2	0,3	76,1	56,4	6,5	0,2	0,3	36,6

Как видно из представленных данных, шрот расторопши и скорлупа грецкого ореха имеют относительно высокое содержание углерода и являются перспективными объектами в качестве углеродного пористого материала.

Экспериментальная часть

В качестве природных сорбентов был использован шрот расторопши [ГОСТ 51331- Технические условия] и скорлупа грецкого ореха. Для создания рН 8-12 добавляли щелочь (NaOH). NaOH [ГОСТ 2263-79. Натр едкий технический]. Для создания рН 4-7 после обработки сорбентов щелочью добавляли сильную минеральную кислоту: HCl [ГОСТ 3118-77. Кислота соляная].

В работе использованы соли металлов марки «ч.д.а.». Исходные растворы солей меди (II), никеля (II) и кадмия (II) готовили согласно методике, описанной в работе [7].

Определение изменений структуры и поверхности морфологии частиц природного сорбента при модификации проводилось методами СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) и ЭРС (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия).

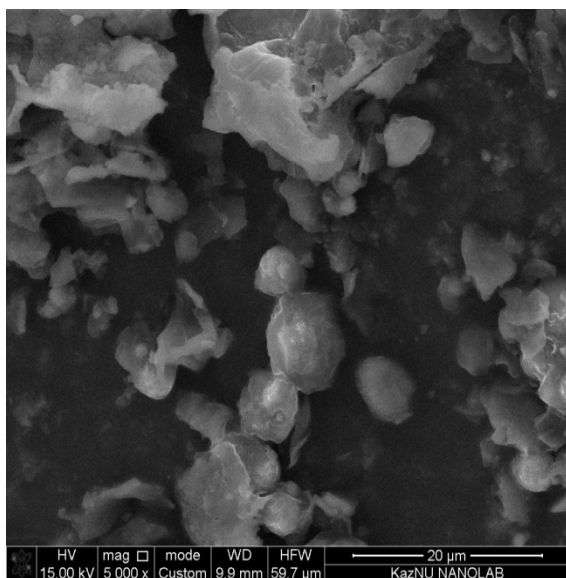
Исследование сорбции проводили в статических условиях на модельных растворах, содержащих соли тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) с концентрацией 4-12 мкг/мл при температуре 25°C. Концентрация ионов тяжелых металлов до и после сорбции определялась атомно-адсорбционным методом на приборе марки «Shimadzu 6200». Количество адсорбированных ионов металла рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{рав}}) * V}{m}$$

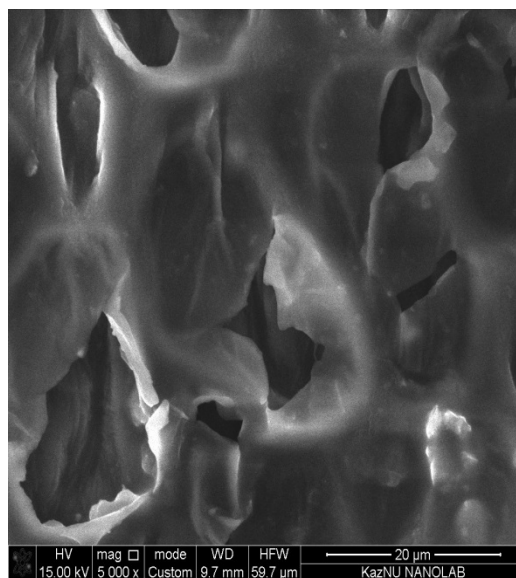
где A – адсорбционная емкость, мг/г адсорбента; $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{рав}}$ – исходная и равновесная концентрации ионов металла в растворе соответственно, мкг/см³; m – масса адсорбента (в пересчете на сухое вещество), г.

Обсуждение результатов

Поверхность модифицированного сорбента была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа. В качестве примера представлена микрофотография поверхности материала на основе шрота расторопши (ШР), шрота расторопши, модифицированный соляной кислотой (МШР), карбонизат скорлупы грецкого ореха крупного помола (ККП) и карбонизата порошкообразного (КП) (рисунок 1). Микрофотографии показали наличие асимметричных пор и открытой пористой структуры, которые могут обуславливаться эффективной адсорбцией ионов металла за счет развитой поверхности.



а)



б)

Рисунок 1 – Микрофотография начального и модифицированного сорбентов на основе шрота расторопши:
а – образец ШР; б – образец МШР

Как видно из рисунка 1, МШР имеет развитую микропористую структуру, что говорит о возможности эффективного извлечения ионов ТМ из водных растворов, по сравнению с исходным ШР. Это может быть связано с тем, что в результате кислотно-щелочной модификации ШР происходит изменение структуры поверхности, активация сорбционных центров, что, вероятно, обусловлено образованием Na-O групп.

Также была исследована структура поверхности сорбентов ККП и КП (рисунок 2), из которой видно, что оба сорбента имеют поверхность с развитой пористой структурой.

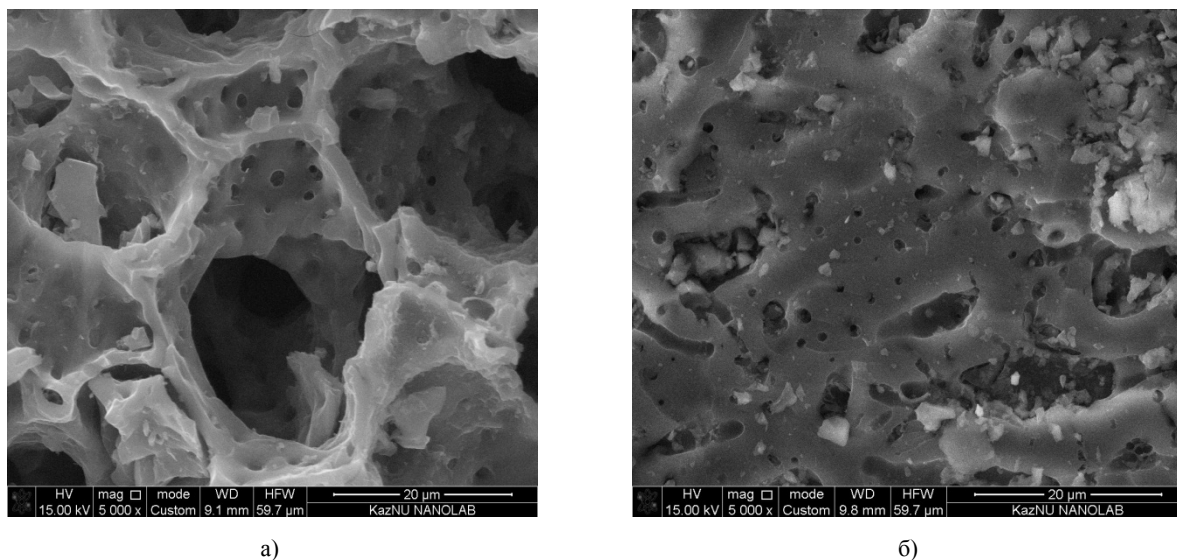


Рисунок 2 – Микрофотография сорбентов на основе скорлупы грецкого ореха: а – образец КП; б – образец ККП

Как показали исследования, сорбент КП обладает хорошими сорбционными способностями, так как имеет практически однородную микропористую текстуру, которая обеспечивает эффективную адсорбцию ионов металла за счет развитой поверхности.

Исследование изотерм сорбции позволяет сделать определенные выводы о характере поверхности сорбента, о природе взаимодействия сорбат-сорбент. Анализ полученных изотерм сорбции (рисунок 3) указывает, что сорбенты, применяемые для связывания ионов металлов на основе растительного сырья, характеризуются различной сорбционной способностью по отношению к ионам исследуемых металлов. Сорбционная способность ионов металлов зависит от радиуса иона и плотности заряда. Известно, что большую сорбционную способность проявляют ионы большего радиуса, так как они сильнее поляризованы и лучше притягиваются заряженной поверхностью сорбента, а ионы меньшего радиуса более склонны к гидратации и формированию гидратной оболочки, снижающей такое электростатическое взаимодействие [8]. Радиус иона кадмия составляет 0,099 нм, радиус иона никеля – 0,071 нм, а меди соответственно – 0,069 нм, следовательно, сорбционная емкость сорбента по отношению к ионам кадмия должна быть максимальной, что подтверждается экспериментальными данными.

Полученные результаты, вероятно, можно расценивать как доказательство сложного механизма сорбции:

- крутой подъем изотерм, очевидно, свидетельствует о сильной адсорбции адсорбтива и о присутствии микропор, а также о сильном межмолекулярном взаимодействии в матрице природного материала.

В таблицах 3–5 представлена сравнительная характеристика сорбционных свойств МШР, ККП, КП.

Для определения количественных параметров и описания механизма сорбции проведено математическое описание процесса сорбции ионов кадмия, меди, никеля на сорбентах МШР и КП по теориям Ленгмюра и Фрейндлиха. Значения параметров, входящих в уравнения этих моделей, а также коэффициенты корреляции представлены в таблице 6.

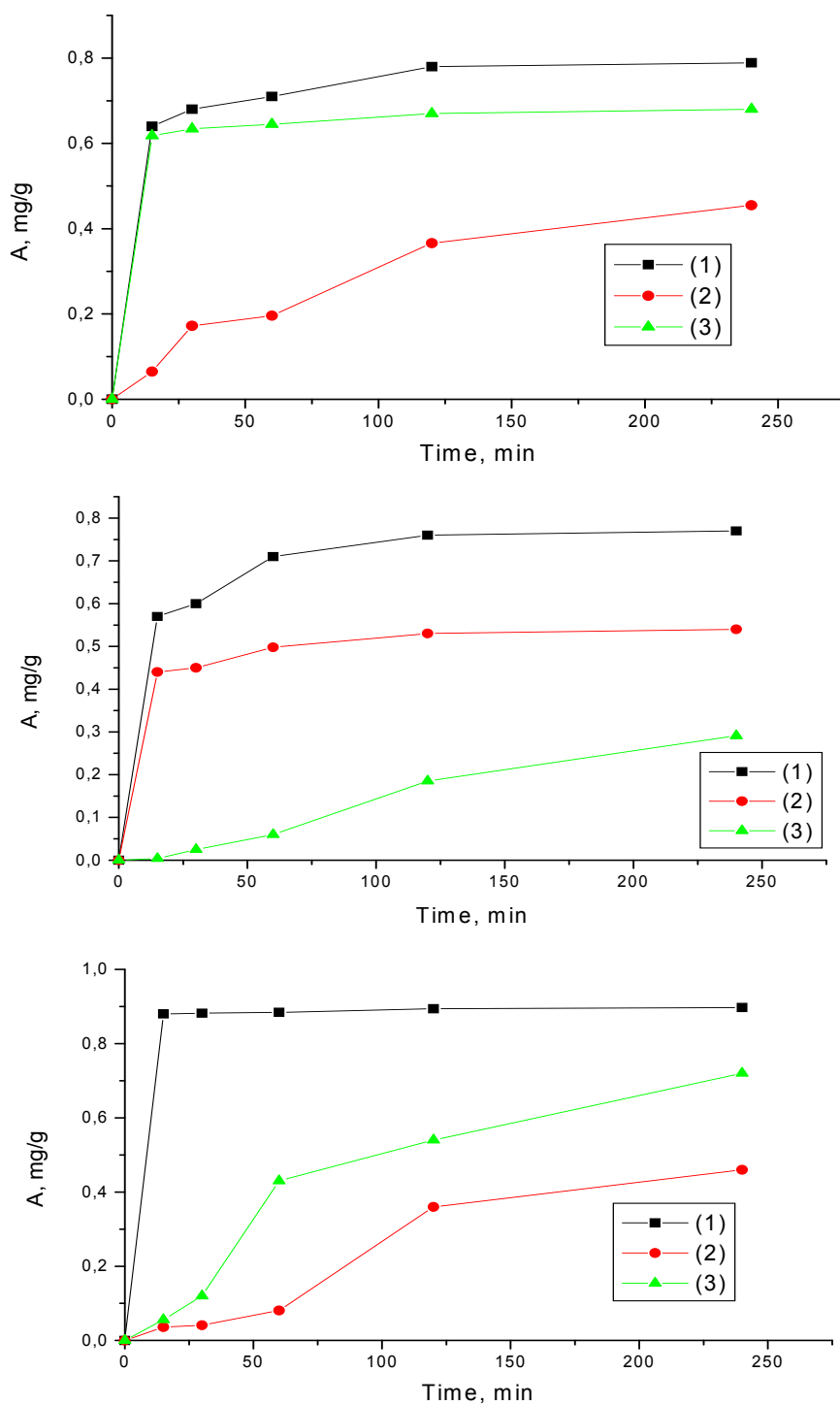


Рисунок 3 – Изотермы сорбции ионов Cu (II), Ni (II) и Cd (II) в зависимости от равновесной концентрации:
1 – КП, 2 – МШР, 3 – ККП

Таблица 3 – Сорбционные свойства исследуемых сорбентов по отношению к иону кадмия

Cd^{2+}	КП	МШР	ККП
Сорбционная обменная емкость (СОЕ), мг/г	17,40±0,10	1,17±0,10	0,93±0,10
Степень извлечения (Е), %	99,90±0,10	55,56±0,27	50,03±0,22
Оптимальное время (t), мин	15	240	1200

Таблица 4 – Сорбционные свойства исследуемых сорбентов по отношению к иону меди

Cu^{2+}	КП	МШР	ККП
Сорбционная обменная емкость (СОЕ), мг/г	16,80±0,15	1,31±0,05	0,85±0,05
Степень извлечения (Е), %	87,24±0,33	75,87±0,30	49,24±0,25
Оптимальное время (t), мин	60	120	1200

Таблица 5 – Сорбционные свойства исследуемых сорбентов по отношению к иону никеля

Ni^{2+}	КП	МШР	ККП
Сорбционная обменная емкость (СОЕ), мг/г	1,61±0,05	1,44±0,05	0,58±0,05
Степень извлечения (Е), %	80,38±0,30	80,01±0,34	32,44±0,20
Оптимальное время (t), мин	120	240	1200

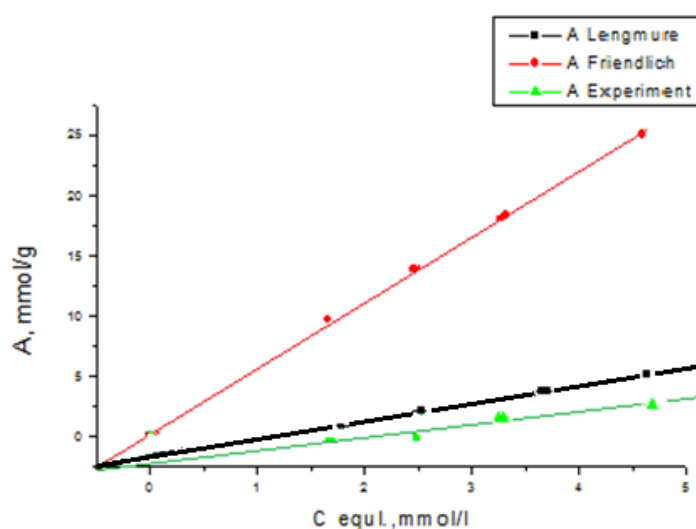


Рисунок 4 – Рассчитанные и экспериментальные изотермы сорбции кадмия, меди и никеля сорбентом МШР

Как видно из таблицы 6 и рисунка 4, в отличие от уравнения Фрейндлиха, уравнение Ленгмюра лучше описывает сорбционную изотерму. Поэтому согласно литературным данным [9], все сорбированные частицы, вероятно, взаимодействуют только с центрами сорбции и не контактируют друг с другом, следовательно, на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой.

Таблица 6 – Константы изотермы сорбции

Адсорбат	Значения констант							
	Ленгмюра $a = a_{\infty} \frac{KC_p}{1 + KC_p}$				Фрейндлиха $a = \alpha C_p^{\beta}$			
	МШР		КП		МШР		КП	
	a_{∞} , моль/кг	К	a_{∞} , моль/кг	К	α	К	α	К
Cd^{2+}	0,24	0,41	6,33	2,94	2,7	0,52	2,42	6,89
Cu^{2+}	0,11	1,01	0,59	3,42	5,19	0,34	0,46	1,58
Ni^{2+}	0,11	16,66	0,06	15,35	3,93	0,49	0,44	0,10

Заклучение. Исследования морфологии и структуры поверхности сорбентов показали, что карбонизат порошкообразный (КП) имеет однородную микропористую текстуру, которая обуславливает наибольшую сорбционную обменную емкость относительно ионов кадмия, меди и никеля за счет развитой поверхности.

Установлено, что сорбент – карбонизат порошкообразный (КП) характеризуется наилучшими сорбционными свойствами: степень извлечения ионов кадмия составляет $(99,90 \pm 0,10)\%$, меди – $(87,24 \pm 0,33)\%$, никеля – $(80,38 \pm 0,30)\%$.

Результаты данного исследования указывают на потенциальную возможность использования полученных сорбентов в процессах доочистки сточных вод с целью эффективной водоподготовки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шапкин Н.П., Жамская Н.Н., Кондриков Н.Б. Фундаментальные основы технологии очистки сточных вод // Тезисы докладов Международного экологического конгресса «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности». – СПб.: 2000. – С. 259
- [2] Дегтев Н.И., Горчаков А.Ф., Дмитриев В.В., Прокопец В.Е. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов/Пат. 2189363. опубл. 20.09.2002.
- [3] Гелес И.С. Способ очистки сточных вод от тяжелых металлов/Пат. 2176617. опубл. 10.12.2001.
- [4] Макаров В.Н., Косичкин В.М., Васильев В.В., Трупииков М.Ю. Способ очистки сточных вод от примесей / А.с. 1527176. опубл. 07.12.89. бюл. № 45.
- [5] Пилат Б.В., Гелимжанов Э.К., Якунин А.И., Безнедельная Т.А., Кочнева В.А. Способ удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод/А.с. 1730048. опубл. 30.04.92. бюл. № 16.
- [6] Рулев Н.Н., Донцова Т.А. Использование тонкодисперсных сорбентов в комбинации с флокулярной микрофлотацией для извлечения Cu^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов. Химия и технология воды, 2003, т. 25 №6.
- [7] Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1964.
- [8] Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. - М.: Мир, 1972. – С. 404
- [9] Михеева Е. В. Катюхин В. Е. Изучение адсорбции уксусной кислоты на активированном угле. Издательство Томского политехнического университета, 2009. – С. 20

REFERENCES

- [1] Shapkin N.P. Zhamaskaya N.N., Kondrikov N.B. The fundamentals of wastewater treatment technology // Abstracts of the International Ecological Congress "New in ecology and life safety." – S.Pb.: 2000. - P. 259
- [2] Degtev N.I. Gorchakov A.F. Dmitriev V.V., Prokopets V.E. A method for purifying waste water from heavy metal ions / Pat. 2189363. published. 20.09.2002.
- [3] Gelesi I.S. The method of sewage treatment from heavy metal / Pat. 2176617. published. 10.12.2001.
- [4] Makarov V.N., Kosichkin V.M., Vasiliev V.V., Trupikov M.U. A method for purifying waste water from impurities / AS 1527176. published. 07.12.89.byul. Number 45.
- [5] Pilate B.V., Gelimzhanov E.K., Yakunin A.I., Beznedel'naya T.A., Kochneva V.A. A method of removing heavy metal ions from wastewater / AS. 1730048. published. 30.04.92. Bull. Number 16.
- [6] Rulev N.N., Doncova T.A. Using fine sorbents in combination with flokulyarnoy microflotation for extracting Cu^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solutions. Water Chemistry and Technology, 2003, vol. 25 №6.
- [7] Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical-analytical works. M., 1964.
- [8] Zundel G. Hydration and intermolecular interaction. - M.: Mir, 1972. - P. 404
- [9] Mikheeva E.V. Katyuhin V.E. Study of adsorption of acetic acid on activated carbon. Publisher of Tomsk Polytechnic University, 2009. - P. 20

Cu (II), Ni (II) ЖӘНЕ Cd (II) ИОНДАРЫН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ТАБИҒИ МАТЕРИАЛДАРМЕН СОРБЦИЯЛАУ

А. Н. Иманғалиева, Г. А. Сейілханова, Д. Н. Ақбаева, Ж. К. Кәрібаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: шрот, жаңғақ қабықшалар, сорбциялық, ауыр металдар, сорбция изотермасы.

Аннотация. Статикалық жағдайда су ерітінділерден табиғи сорбентпен Cu (II), Ni (II) және Cd (II) ауыр металдардың сорбция процесі зерттелген. Сорбция изотермалары мен ауыр металдар иондары бойынша статикалық айырбастау сыйымдылығы ($\text{COE}_{\text{Me}^{2+}}$) рН 6 болған жағдайда анықталды. Фрейндлих және Ленгмюр теориялары бойынша металл иондарының сорбция процессінің математикалық сипаттамасы өткізілді.

Поступила 29.07.2015г.

МАЗМУНЫ

<i>Фазылов С.Д., Сәтбаева Ж.Б., Нүркенов О.А., Тәтеева А.Б., Кәріпова Г.К., Исабекова Д.С., Ахметкәрімова Ж.С.</i> Көмірді экстракциялық қайтаөңдеу жолымен алынған сұйық өнімдерінің ИҚ-анализі.....	5
<i>Туктин Б., Жандаров Е.К., Шаповалова Л.Б.</i> Мұнайдың бензин және дизельді фракциясын модифицирленген цеолит құрамды КГО катализаторында гидротазалау.....	10
<i>Кубашева А. Ж., Туктин Б.</i> Сұйытылған мұнай газын өңдеу процесінде хроммен және броммен модифицирленген катализаторлар.....	16
<i>Башов Ә.Б., Тоқтар Г., Мырзабеков Б.Э.</i> Сілтіде алдын-ала ерітілген элементті күкірттің сульфид-иондарын түзе катодты тотықсыздануы.....	23
<i>Тукибаева А.С., Богуслава Леска, Лукаш Табиш.</i> 3-хлоралкилсилоксан мен амин арасындағы нуклеофильді орынбасу реакцияларын классикалық тәсіл мен MAS (микротолқынды синтез) әртүрлі жағдайларында салыстыру.....	29
<i>Тукибаева А.С., Кабылбекова Б.Н., Радослав Панкевич, Натали Мусиал, Богуслава Леска, Рыбаченко В.И.</i> Эритромицин және амфотерицин В-ның катионды комплекстерін спектроскопиялық және теориялық зерттеу.....	38
<i>Айдарова С.Б., Тлеуова А.Б., Шарипова А.А., Бектурганова Н.Е., Григорьев Д.О., Миллер Р.</i> Құрамында активті заттар бар контейнерлерді алу үшін кенеттен эмульгирленген май/су эмульсияларды зерттеу.....	44
<i>Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Қуанышбеков Е.Е.</i> $LaMe^1FeCrMnO_{6,5}$ ($Me^1 - Li, Na, K$) жаңа наноөлшемді ферро-хром-манганиттері және оларды рентгенографиялық тұрғыдан зерттеу.....	52
<i>Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Қуанышбеков Е.Е.</i> $NdMe^1FeCrMnO_{6,5}$ ($Me^1 - Li, Na, K$) жаңа наноөлшемді ферро-хром-манганиттері және оларды рентгенографиялық тұрғыдан зерттеу.....	57
<i>Тұрсынбек С., Баккара А., Құдайбергенов К.К., Любчик С., Оңғарбаев Е.К.</i> Термографентті алу және оның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.....	62
<i>Голованова О.А., Амерханова Ш.К., Жұрынов М.Ж., Уәли А.С.</i> Патогенді минералдардың элементтік құрамы аймақтар қатарының экологиялық жағдайының көрсеткіші ретінде.....	69
<i>Қоңырбаев Ә.Е., Мырышова А.С., Баешов А.Б.</i> Мырыш электродтарының натрий сульфиті ерітіндісінде анодта еруі.....	77
<i>Масенова А.Т., Гильмундинов Ш.А., Қасенова Д.Ш., Сасықова Л.Р., Рахметова К.С., Бунин В.Н., Башева Ж.Т., Усенов А.К.</i> Автокөліктердің улы тастандыларын бейтараптандыруға арналған нанокұрылымды палладий негізіндегі катализаторды синтездеу.....	82
<i>Сасықова Л.Р., Рахметова К.С., Масенова А.Т., Гильмундинов Ш.А., Башева Ж.Т., Қалықбердиев М., Усенов А.</i> Тастанды газдарды тазарту процестеріндегі азот оксидінің алмасу дәрежесі мен блокты катализаторлардың ұларға тұрақтылығы.....	89
<i>Құсанова Ш.К., Итқұлова Ш.С., Кенжеболатов Ж.Е., Бөлеубаев Е.А., Тумабаева А.И.</i> Со-М/ Al_2O_3 биметалды катализаторларда метанның көмірқышқылды конверсиясы.....	96
<i>Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Мусаев Б.К., Шаповалов А.А.</i> Мұнай-химия синтезіндегі белсенді катализаторды кванттық химиялық модельдеу. I. $\alpha-Al_2O_3$ моно кристалдың жиектеріндегі Rh, Pd кіші кластерлеріді оқшаулау.....	104
<i>Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Чанышева И.С., Мұсаев Б.К.</i> Мұнай-химия синтезіндегі белсенді катализаторды кванттық химиялық модельдеу. II. $\alpha-Al_2O_3$ моно кристалдың жиектеріндегі Cu, La кіші кластерлеріді оқшаулау.....	110
<i>Кенжеболатов Ж.Е., Итқұлова Ш.С., Құсанова Ш.К., Бөлеубаев Е.А., Тумабаева А.И.</i> Со-құрайтын полиметалды катализаторларда метанның көмірқышқылды және булы көмірқышқылды конверсиясымен жүретін синтез-газды алу.....	117
<i>Қоңырбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибрагимов Г.Н., Мырышова А.С.</i> Темір және алюминийдің аралас тұздарын электродтарды айнымалы токпен поляризациялау арқылы алу.....	126
<i>Құдиярова Ж.Б., Мироненко А.В., Казиева А.Б., Мансуров З.А.</i> Метанның көмірқышқылды конверсиясының шыны маталы катализаторлары.....	133
<i>Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.К.</i> Карбонат ерітіндісінде «қорғасын - темір (III) оксиді» гальваникалық жұбынқолдану арқылыхимиялық ток көзін жасау.....	138
<i>Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Сұлтанбек Ұ.</i> Мырыш және сілтілік жер металдары фосфонаттарының жоғары минералданған сулардағы жез және темірдің коррозиялық процестерінің жүріуіне әсері.....	144
<i>Дюсебаева М.А., Калугин С.Н., Ахмедова Ш.С.</i> Гетероциклді қатардың қанықпаған спирттері негізіндегі эфирлердің синтезі.....	149
<i>Иманғалиева А.Н., Сейітханова Г.А., Ақбаева Д.Н., Кәрібаева Ж.К.</i> Cu (II), Ni (II) және Cd (II) иондарын түрлендірілген табиғи материалдармен сорбциялау.....	154

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Фазылов С.Д., Сатпаева Ж.Б., Нуркенов О.А., Татеева А.Б., Карипова Г.Ж., Исабекова Д.С., Ахметкаримова Ж.С.</i> ИК-анализ жидких продуктов, полученных путем экстракционной переработки углей.....	5
<i>Туктин Б.Т., Жандаров Е.К., Шаповалова Л.Б.</i> Гидрооблагораживание бензиновой и дизельной фракций нефти на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах КГО.....	10
<i>Кубаешева А.Ж., Туктин Б.</i> Цеолитсодержащие модифицированные хромом и бором катализаторы для процесса переработки сжиженного нефтяного газа.....	16
<i>Башев А.Б., Токтар Г., Мырзабеков Б.Э.</i> Катодное восстановление предварительно растворенной в щелочи серы с образованием сульфид-ионов.....	23
<i>Тукибаева А.С., Богуслава Леска, Лукаш Табиш.</i> Сравнение реакции нуклеофильного замещения между 3-хлоралкилсилоксанов и аминов в различных условиях классического метода и с помощью MAS (микроволн синтез).....	29
<i>Тукибаева А.С., Кабылбекова Б.Н., Радослав Панкевич, Натали Мусиал, Богуслава Леска, Рыбаченко В.И.</i> Спектроскопическое и теоретическое исследование катионных комплексов эритромицина и амфотерицина В.....	38
<i>Айдарова С.Б., Тлеуова А.Б., Шарипова А.А., Бектурганова Н.Е., Григорьев Д.О., Миллер Р.</i> Исследование полимеризованных в объеме эмульсий масло в воде, содержащие в составе активный агент.....	44
<i>Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Куанышбеков Е.Е.</i> Новые наноразмерные ферро-хром-манганиты $LaMe^I FeCrMnO_{6,5}$ ($Me^I - Li, Na, K$) и их рентгенографическое исследование.....	52
<i>Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Куанышбеков Е.Е.</i> Новые наноразмерные ферро-хром-манганиты $NdMe^I FeCrMnO_{6,5}$ ($Me^I - Li, Na, K$) и их рентгенографическое исследование.....	57
<i>Тұрсынбек С., Баккара А., Кудайбергенов К.К., Любчик С., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А.</i> Синтез и изучение физико-химических свойств термографенита.....	62
<i>Голованова О.А., Амерханова Ш.К., Журинов М.Ж., Уали А.С.</i> Элементный состав патогенных минералов как показатель экологического состояния ряда регионов.....	69
<i>Конурбаев А.Е., Мыршышова А.С., Башев А.Б.</i> Анодное растворение цинковых электродов в растворе сульфита натрия.....	77
<i>Масенова А.Т., Гильмундинов Ш.А., Касенова Д.Ш., Сасықова Л.Р., Рахметова К.С., Бунин В.Н., Башева Ж.Т., Усенов А.К.</i> Синтез наноструктурных катализаторов на основе палладия для нейтрализации вредных выбросов автотранспорта.....	82
<i>Сасықова Л.Р., Рахметова К.С., Масенова А.Т., Гильмундинов Ш.А., Башева Ж.Т., Калыкбердиев М., Усенов А.</i> Степень превращения оксида азота и устойчивость блочных катализаторов к ядам в процессах очистки выхлопных газов.....	89
<i>Кусанова Ш.К., Иткулова Ш.С., Кенжеболатов Ж.Е., Болеубаев Е.А., Тумабаева А.И.</i> Углекислотная конверсия метана на биметаллических со-м/ Al_2O_3 катализаторах.....	96
<i>Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Мусаев Б.К., Шаповалов А.А.</i> Квантово-химическое моделирование катализаторов, активных в нефтехимическом синтезе. I. Локализация малых кластеров Rh, Pd на гранях монокристалла $\alpha-Al_2O_3$	104
<i>Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Чанышева И.С., Мусаев Б.К.</i> Квантово-химическое моделирование катализаторов, активных в нефтехимическом синтезе. II. Локализация малых кластеров Cu, La на гранях монокристалла $\alpha-Al_2O_3$	110
<i>Кенжеболатов Ж.Е., Иткулова Ш.С., Кусанова Ш.К., Болеубаев Е.А., Тумабаева А.И.</i> Получение синтез-газа углекислотной и пароуглекислотной конверсией метана на полиметаллических Со-содержащих катализаторах.....	117
<i>Конырбаев А.Е., Башев А.Б., Ибрагимова Г.Н., Мыршышова А.С.</i> Получение смешанных солей железа и алюминия путем поляризации электродов переменным током.....	126
<i>Кудиярова Ж.Б., Мироненко А.В., Казиева А.Б., Мансуров З.А.</i> Стеклотканые катализаторы углекислотной конверсии метана.....	133
<i>Башев А.Б., Кадирбаева А.С., Башевова А.К.</i> Создание химического источника тока с использованием гальванической пары «свинец-оксид железа (III)» в карбонатном растворе.....	138
<i>Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Султанбек У.</i> Влияние фосфанатов щелочно-земельных металлов и цинка на протекание коррозионных процессов на латуни и железе в высокоминерализованных водах.....	144
<i>Дюсебаева М.А., Калугин С.Н., Ахмедова Ш.С.</i> Синтез эфиров на основе ненасыщенных спиртов гетероциклического ряда.....	149
<i>Имангалиева А.Н., Сейлханова Г.А., Акбаева Д.Н., Кәрібаева Ж.К.</i> Сорбция ионов Cu (II), Ni (II) и Cd (II), модифицированными природными материалами.....	154

CONTENTS

<i>Fazylov S.D., Satpayeva Zh.B., Nurkenov O.A., Tateyeva A.B., Karipova G.K., Issabekova D.S., Akhmetkarimova Zh.S.</i> IR analysis of the liquid product obtained by extraction processing coal.....	5
<i>Tuktin B.T., Zhandarov E.K., Shapovalova L.B.</i> The hydrotreating of gazoline and diesel oil fractions on modified zeolite catalysts KGO.....	10
<i>Kubasheva A.Zh., Tuktin B.</i> Modified by chromium and boron zeolite containing catalysts of the conversion of liquefied petroleum gas.....	16
<i>Bayeshov A.B., Toktar G., Mirzabekov B.E.</i> Cathodic redaction of previously dissolved elemental sulfur in alkaline with formation of sulfide ions.....	23
<i>Tukibayeva A.S., Łęska Bogusława, Tabisz Lukasz.</i> Comparison of nucleophilic substitution reactions between 3-chloroalkylsiloxanes and amines under different conditions of classical and microwave-assisted synthesis.....	29
<i>Tukibayeva Ainur, Kabylbekova Balzhan, Pankiewicz Radosław, Musiał Natalia, Łęska Bogusława, Rybachenko Volodymyr.</i> Spectroscopic and theoretical study of erythromycin and amphotericin B cation complexes.....	38
<i>Aidarova S., Tleuova A., Sharipova A., Bekturganova N., Grigoriyev D., Miller R.</i> Study of polymerized emulsions formed spontaneously and contained active substances.....	44
<i>Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Seysenova A.A., Kuanyshbekov E.E.</i> New nanosized ferro-chrome-manganites $\text{LaMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (Me ^I – Li, Na, K) and their X-RAY studies.....	52
<i>Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Seysenova A.A., Kuanyshbekov E.E.</i> New nanosized ferro-chrome-manganites $\text{NdMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (Me ^I – Li, Na, K) and their X-RAY studies.....	57
<i>Tursynbek S., Bakkara A., Kudaibergenov K.K., Lyubchik S., Ongarbayev Ye.K., Mansurov Z.A.</i> Synthesis and studying physico-chemical properties of expanded graphite.....	62
<i>Golovanova O.A., Amerkhanova Sh.K., Zhurinov M.Zh., Uali A.S.</i> The elemental composition of pathogenic minerals as an indicator of the ecological state of some regions.....	69
<i>Konurbaev A.E., Myryshova A.S., Baeshov A.B.</i> Anodic dissolution of zinc electrode in the solution of sodium sulfite....	77
<i>Massenova A.T., [Gil'mundinov Sh.A.], Kassenova D.Sh., Sassykova L.R., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T., Ussenov A.K.</i> Synthesis of nanostructured catalysts based on palladium for neutralizing of harmful emissions of motor transport.....	82
<i>Sassykova L.R., Rakhmetova K.S., Massenova A.T., [Gil'mundinov Sh.A.], Basheva Zh.T., Kalykhberdiyev M., Ussenov A.</i> Degree of conversion of nitric oxide and stability of the block catalysts in the processes of exhaust gas cleaning....	89
<i>Kussanova S.K., Itkulova S.S., Kenzhebulatov Z.E., Boleubayev Y.A., Tumabayeva A.I.</i> CO ₂ reforming of methane over bimetallic Co-M/Al ₂ O ₃ catalysts.....	96
<i>Shlygina I.A., Brodskii A.R., Musaev B.K., Shapovalov A.A.</i> Quantum-chemical modeling of Rh, Pd small clusters adsorption on the faces of α -Al ₂ O ₃ mono-crystal.....	104
<i>Shlygina I.A., Brodskii A.R., Chanysheva I.S., Musaev B.K.</i> Quantum-chemical modeling of Cu-La atoms and clusters location on the faces of α -AL ₂ O ₃ mono-crystal.....	110
<i>Kenzhebulatov Z.E., Itkulova S.S., Kussanova S.K., Tumabayeva A.I., Boleubayev Y.A.</i> Syngas production by dry and combined CO ₂ -steam reforming of methane over polymetallic Co-containing catalysts.....	117
<i>Konurbaev A.E., Baeshov A.B., Ibragimova G.N., Myryshova A.S.</i> Receiving the mixed salts of iron and aluminium by polarization of electrodes with alternating current.....	126
<i>Kudyarova Zh.B., Mironenko A.V., Kazieva A.B., Mansurov Z.A.</i> Fiberglass catalysts of carbon dioxide conversion of methane.....	133
<i>Bayeshov A.B., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K.</i> Creation of the chemical source of current with use of galvanic pair «lead-iron oxide (III)» in the carbonate solution.....	138
<i>Statsjuk V.N., Fogel L.A., Sultanbek U.</i> Effect of alkaline earth metals and zinc phosphonates on corrosion processes of brass and iron in highly mineralized waters.....	144
<i>Dyusebaeva M.A., Kalugin S.N., [Akhmedova Sh.S.]</i> Synthesis of ethers based on unsaturated alcohols of heterocyclic series.....	149
<i>Imangaliyeva A.N., Seilkhanova G.A., Akbayeva D.N., Karibayeva Zh.K.</i> Sorption of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) by modified natural materials.....	154

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 16.10.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
10,25 п.л. Тираж 300. Заказ 5.