

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**

4 (418)

ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2016 ж.

ИЮЛЬ – АВГУСТ 2016 г.

JULY – AUGUST 2016

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. Бешов**; 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, 2016

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, 2016

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

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

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 5 – 11

UDC 546.22-121+544.773.422+57.016+615.28

**ANTIBACTERIAL ACTIVITY
OF THE NANO SULFUR MODIFIED OF TWEEN 80****A.I. Ilin¹, R.A. Islamov^{1*}, M.V. Lankina¹,
M.M. Burkitbayev², A.N. Sabitov¹, M.R. Zhumabaev¹**¹Scientific Center for Anti-Infectious Drugs, Almaty;²al-Farabi Kazakh National university, Almaty

*e-mail: renatislamov@gmail.com

Key words: sulfur, nanoparticle, bacteria, fungi, antimicrobial activity

Abstract. Among the nanoparticles with high antimicrobial activity and low toxicity the sulfur can be separated. The sulfur nanoparticles were modified of surfactant tween 80, this allows to change the solubility, and hence the biological properties. It has been shown that non-modified nanoparticles have mycocide sulfur activity, inhibiting the growth of *Candida albicans* ATCC 10231 and *Aspergillum brasiliensis* ATCC 16404 concentration of 33,3 mcg/ml. When the nanoparticles sulfur were modified of 0.1 % tween 80, there was an increase solubility and change in the spectrum of biological activity with a specific bactericidal effect on antibiotic-resistant strain of *Staphylococcus aureus* ATCC 6830-p at a concentration of 39,1 mcg/ml. Range of bacteriostatic concentration was 19,5-39,1 mcg/ml. However, the modification of sulfur with tween 80 does not affect on the growth of *Escherichia coli* ATCC 8739 and fungi.

УДК 546.22-121+544.773.422+57.016+615.28

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОТИВОМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТВИНОМ-80 НАНОСЕРЫ****А.И.Ильин¹, Р.А.Исламов^{1*}, М.В.Ланкина¹,
М.М.Буркитбаев², А.Н.Сабитов¹, М.Р.Жумабаев¹**¹АО «Научный центр противомикробных препаратов», Алматы²РГП «Казакский национальный университет им. аль-Фараби», г. Алматы**Ключевые слова:** сера, наночастица, бактерии, грибки, противомикробная активность.

Аннотация. Среди наночастиц с высокой противомикробной активностью и низкой токсичностью можно выделить серу. Модификация наночастиц серы поверхностно-активным веществом твин-80 позволяет изменять растворимость, и как следствие, биологические свойства наносеры. Было показано, что немодифицированные наночастицы серы обладают микоцидной активностью, подавляя рост *Candida albicans* ATCC 10231 и *Aspergillum brasiliensis* ATCC 16404 в концентрации 33,3 мкг/мл. При модификации наночастиц серы 0,1 % раствором твина-80 происходит увеличение растворимости и изменение в спектре биологической активности со специфическим бактерицидным действием на антибиотико-устойчивый штамм *Staphylococcus aureus* ATCC 6830-Р в концентрации 39,1 мкг/мл. Диапазон бактериостатических концентраций составил 19,5-39,1 мкг/мл. Однако модифицированные твином-80 наночастицы серы не влияют на рост *Escherichia coli* ATCC 8739 и грибов.

Введение

Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве модификаторов биологической активности многих лекарственных веществ является одним из перспективных путей разработки препаратов с новой фармакологической активностью. Так, полиэтиленгликоль, твин-80, полуксамеры увеличивают проникновение некоторых цитостатиков и фотоактивных соединений типа каротиноидов внутрь опухолевых клеток [1,2]. Это дает возможность преодолевать лекарственную устойчивость некоторых опухолей [3]. Полимерные неионогенные ПАВ особенно эффективны для увеличения биодоступности плохо растворимых в воде лекарственных веществ, при этом получается стабильные и высокоактивные препараты [4]. Такой подход может быть эффективен для получения новых форм лекарств с хорошо изученной фармакологической активностью и низкой токсичностью, но использование которых ограничено из-за низкой биодоступности. Например, противомикробные свойства элементарной серы в виде коллоидного раствора в воде достаточно известны. Однако из-за низкой растворимости серы при нормальных условиях ее проникающая способность в клетки и ткани минимальна [5]. В то же время эти свойства делают элементарную серу безопасной и применимой в сельском хозяйстве [6]. И, существенно ограничивает возможность ее более широкого использования в медицине и ветеринарии.

Элементарная сера представляет собой стабильную твердую форму α -S8 и может образовывать около 30 аллотропных форм [7]. От размеров образующихся кластеров или форм элементарной серы зависят физико-химические, и биологические свойства [8,9]. Так, частицы серы с размерами 80-100 нм проявляют активность против *Pseudomonas areuginosa* NCIM 2036, начиная с концентрации 150 мкг/мл и выше, тогда как частицы размером 5-15 нм эффективны при 30 мкг/мл. Схожая картина была получена при действии серы на грибки *Candida albicans* NCIM 3102, *C. albicans* NCIM 3466. Частицы размером 5-15 нм также задерживали рост двух грибов *Aspergillus flavus* NCIM 535 и *Aspergillus niger* 545 в концентрации от 1,5 мг/мл и выше [10]. Минимальная ингибирующая концентрация серы для микроорганизмов *Legionella spp.* и грамположительной бактерии *Staphylococcus aureus* IAM1011 составила 310 нг/мл [11].

Противогрибковая активность элементарной серы имеет значение не только для медицины и ветеринарии, но и для защиты растений от фитопатогенов [12]. Концентрации (более 10 мкМ) напрямую ингибируют дыхательную активность и снижают количество АТФ в спорах и конидиях грибов *Phomopsis viticola* и *Neurospora crassa* [13].

Широкая противомикробная активность и относительно низкая токсичность [6] элементарной серы являются весьма перспективными для получения новых наноматериалов, применимых в медицине и сельском хозяйстве.

В статье представлены результаты изучения противомикробных свойств наносеры немодифицированной и модифицированной поверхностно-активным веществом твин-80.

Материалы и методы

Исследуемое вещество – частицы высокодисперсной серы с размером блоков когерентного рассеяния 75 нм [14].

Микроорганизмы. *Candida albicans* ATCC 10231, *Aspergillum brasiliensis* ATCC 16404, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-p (штамм устойчив к пенициллину), *Escherichia coli* ATCC 8739.

Определение антимикробной активности суспензии наносеры без модификации и модифицированной 0,1 % раствором твин-80 проводили в жидкой среде Мюллера-Хинтона или Сабуро с глюкозой методом серийных разведений и последующим высевом на твердую питательную среду Мюллера-Хинтона или Сабуро с глюкозой, для бактерий и грибов, соответственно. Для приготовления суспензии наночастиц серы в воде, предварительно навеску растворяли в минимальном объеме 96 % этилового спирта. После чего готовили водные растворы наночастиц серы. В эксперименте и контроле концентрация этанола была одинаковая. Модификацию наносеры проводили путем растворения наносеры в 0,1 % водном растворе твин-80. Образцы инкубировали в течение 30 минут при комнатной температуре в жидкой питательной среде с культурой микроорганизмов концентрацией 10^7 КОЕ/мл. Затем проводили высев на чашки Петри по 10 мкл и инкубировали в течение 24 часов при 37 °С для определения КОЕ. Учет результатов проводили по наличию видимого роста микроорганизмов на поверхности плотной

питательной среды. Минимальную бактерицидную концентрацию (МБК) и минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) определяли по методам [15].

Результаты и их обсуждение

Противомикробная активность немодифицированной наносеры

После растворения навески наносеры в 0,2 мл 96 % этилового спирта и добавления стерильной воды до 2 мл получали суспензию с концентрацией 66,7 мкг/мл стабильную при комнатной температуре в течение нескольких часов (рисунок 1).

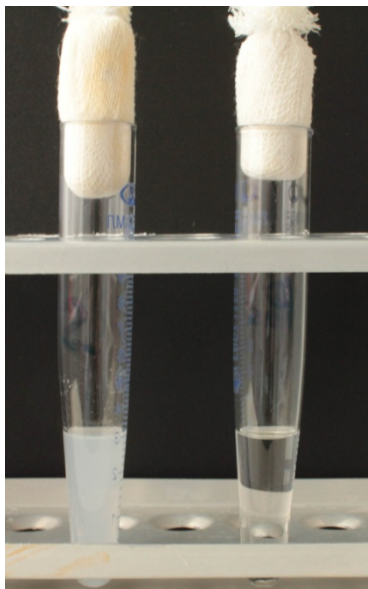


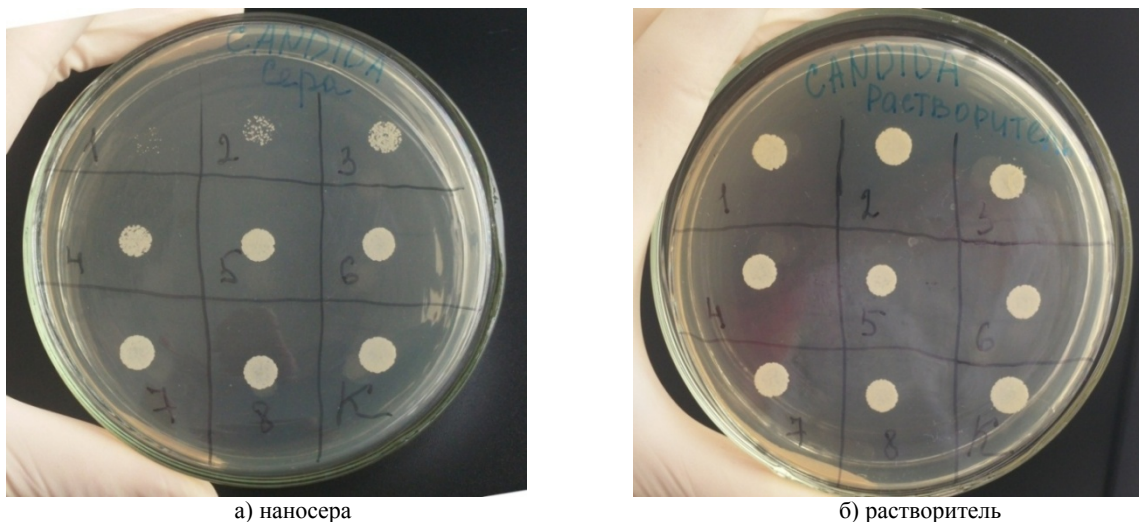
Рисунок 1 – Коллоидный раствор наносеры в воде (слева) и носитель – 9,6 % этиловый спирт (справа)

Определение противомикробной активности наносеры проводили параллельно с определением противомикробной активности растворителя (от 9,6 % этилового спирта, как носителя) для контроля влияния растворителя на результат теста. Результаты исследований показаны в таблице 1, и на рисунках 2 и 3.

Таблица 1 – Противомикробная активность немодифицированной наносеры

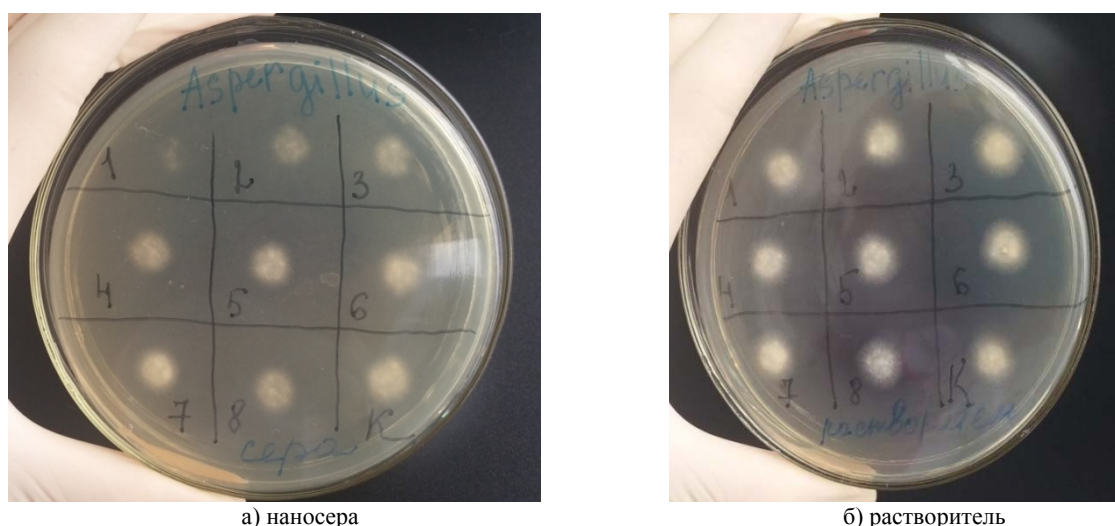
Концентрация исследуемого вещества, мкг/мл	Тест-штаммы микроорганизмов								
	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231		<i>Aspergillum brasiliensis</i> ATCC 16404		<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538-P		<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739		
	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	
33,3	–	+	–	+	+	+	+	+	+
16,7	±	+	±	+	+	+	+	+	+
8,3	±	+	+	+	+	+	+	+	+
4,2	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2,1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1,0	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0,5	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0,3	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Примечание: «+» - наличие роста, «–» - отсутствие роста, «±» - подавление роста



а) наносера
б) растворитель

Рисунок 2 – Антимикотическая активность немодифицированной наносеры против *Candida albicans* ATCC 10231.
Концентрация наносеры: 1 - 33,3 мкг/мл; 2 - 16,7 мкг/мл; 3 - 8,3 мкг/мл; 4 - 4,2 мкг/мл; 5 - 2,1 мкг/мл; 6 - 1,0 мкг/мл; 7 - 0,5 мкг/мл; 8 - 0,3 мкг/мл.
Концентрации растворителя (этанол): 1 - 9,6 %; 2 - 4,8 %; 3 - 2,4 %; 4 - 1,2 %; 5 - 0,6 %; 6 - 0,3 %; 7 - 0,15 %; 8 - 0,08 %.
К – контроль роста.



а) наносера
б) растворитель

Рисунок 3 – Антимикотическая активность немодифицированной наносеры против *Aspergillum brasiliensis* ATCC 16404.
Концентрация наносеры: 1 - 33,3 мкг/мл; 2 - 16,7 мкг/мл; 3 - 8,3 мкг/мл; 4 - 4,2 мкг/мл; 5 - 2,1 мкг/мл; 6 - 1,0 мкг/мл; 7 - 0,5 мкг/мл; 8 - 0,3 мкг/мл.
Концентрации растворителя (этанол): 1 - 9,6 %; 2 - 4,8 %; 3 - 2,4 %; 4 - 1,2 %; 5 - 0,6 %; 6 - 0,3 %; 7 - 0,15 %; 8 - 0,08 %.
К – контроль роста.

Как видно на рисунке 2, раствор немодифицированной наносеры обладает микостатической активностью по отношению к *Candida albicans* ATCC 10231 в концентрации от 33,3 мкг/мл до 8,3 мкг/мл. При этом растворитель (этанол 0,08 % – 9,6 % раствор) микостатической активностью не обладает, и не подавляет рост тестового штамма.

На рисунке 3а показано, что раствор наносеры обладает микостатической активностью по отношению к *Aspergillum brasiliensis* ATCC 16404 в концентрации 33,3 мкг/мл и 16,7 мкг/мл. При этом растворитель (этиловый спирт 0,08 % – 9,6 %) не угнетал рост грибков (рисунок 3б).

Раствор немодифицированной наносеры ингибирует рост *Candida albicans* (ATCC 10231) в концентрации от 8,3 мкг/мл и выше и *Aspergillum brasiliensis* (ATCC 16404) – в концентрации от 16,7 мкг/мл и выше. Микоцидная концентрация водного раствора нестабилизированной наносеры

составляет выше 33,3 мкг/мл. В целом, противогрибковая активность наносеры для других видов фитопатогенных грибов также наблюдается в диапазоне от 5 до 15 мкг/мл. Для сравнения микостатические концентрации микрокристаллической серы от 35 мкг/мл и выше [16].

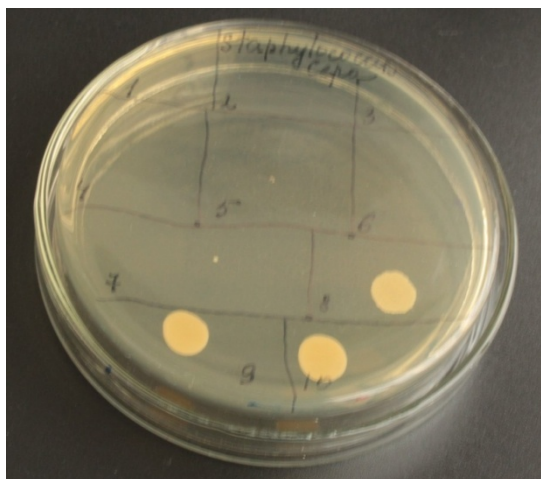
Противомикробная активность наносеры, модифицированной 0,1 % твином-80

Добавление ПАВ не только модифицирует гидрофобные свойства наносеры, но позволяет получить растворы с высокой концентрацией, устойчивые при комнатной температуре. Поэтому были получены более высокие концентрации наносеры до 2,4 мг/мл. Результаты исследования противомикробной активности представлены в таблице 2 и на рисунках 4 и 5.

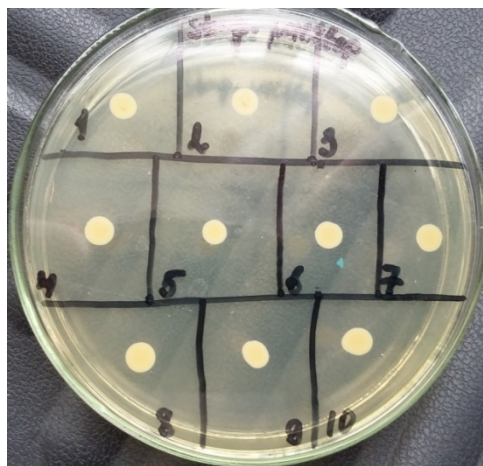
Таблица 2 – Противомикробная активность суспензии модифицированной твином-80 наносеры

Концентрация исследуемого образца, мкг/мл	Тест-штаммы микроорганизмов							
	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231		<i>Aspergillum brasiliensis</i> ATCC 16404		<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538-P		<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	
	Наносера и твин-80	Твин-80	Наносера и твин-80	Твин-80	Наносера и твин-80	Твин-80	Наносера и твин-80	Твин-80
1250,0	+	+	+	+	-	+	+	+
625,0	+	+	+	+	-	+	+	+
313,0	+	+	+	+	-	+	+	+
156,0	+	+	+	+	-	+	+	+
78,1	+	+	+	+	-	+	+	+
39,1	+	+	+	+	-	+	+	+
19,5	+	+	+	+	±	+	+	+
9,8	+	+	+	+	+	+	+	+
4,9	+	+	+	+	+	+	+	+
2,4	+	+	+	+	+	+	+	+

Примечание: «+» - наличие роста, «-» - отсутствие роста, «±» - подавление роста



а) наносера с твином-80



б) твин-80

Рисунок 4 – Антибактериальная активность модифицированной наносеры против *Staphylococcus aureus* ATCC 6830 р.

Концентрация наносеры: 1 – 1250 мкг/мл; 2 – 625 мкг/мл; 3 – 313 мкг/мл; 4 – 156 мкг/мл; 5 – 78,1 мкг/мл;

6 – 39,1 мкг/мл; 7 – 19,5 мкг/мл; 8 – 9,8 мкг/мл; 9 – 4,9 мкг/мл; 10 – 2,4 мкг/мл.

Концентрации модификатора (твин-80): 1 - 0,05 %; 2 - 0,025 %; 3 - 0,013%; 4 - 0,006 %; 5 - 0,003%;

6 - 0,0016 %; 7 - 0,0008 %; 8 - 0,0004% 9 - 0,0002 % ; 10 - 0,0001 %.

Раствор модифицированной наносеры специфически подавляет рост только *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538-P) в концентрации 19,5 мкг/мл и обладает бактерицидным действием по отношению к этому микробу в концентрации 39,1 мкг/мл. Однако суспензия серы не влияла на

рост грибков. Также не выявлено противомикробной активности суспензии наносеры в отношении кишечной палочки.

Модифицированные твином-80 наночастицы серы подавляют рост устойчивого штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6830 p (рисунок 4а, 1-7). В концентрации 19,5 мкг/мл наносера ингибирует рост золотистого стафилококка. При этом твин-80 не влиял на рост *St. aureus* (рисунок 4б). Такая специфичность наночастиц вероятно связана с влиянием ПАВ твина-80, который снижает поверхностную энергию и увеличивает проникающую способность внутрь клетки. Известно, что нано- и микрочастицы проникают внутрь клетки путем фагоцитоза, чего не наблюдается у бактерий [17]. Тем не менее, увеличивая растворимость наночастиц серы, возможно добиться антибактериальной активности.

Отсутствие противогрибковой активности модифицированной наносеры можно объяснить увеличением растворимости серы, и как следствие изменением ее активности внутри эукариотических клеток, к которым относятся грибки. Известно, что в отличие от прокариотических организмов, у эукариот есть внутриклеточная система детоксикации, которая эффективна в отношении водорастворимых веществ, продуцирующих активные формы кислорода [18].

Заключение

Немодифицированные наночастицы серы обладают микоцидной активностью, подавляя рост *Candida albicans* ATCC 10231 и *Aspergillum brasiliensis* ATCC 16404 в концентрации от 33,3 мкг/мл и выше. При модификации наночастиц серы 0,1 % раствором твина-80 происходит увеличение растворимости, и как следствие, изменения в спектре биологической активности со специфическим бактерицидным действием на антибиотико-устойчивый штамм *Staphylococcus aureus* ATCC 6830-р в концентрации 39,1 мкг/мл. Диапазон бактериостатических концентраций составил 19,5-39,1 мкг/мл. Однако модифицированные твином-80 наночастицы серы не влияют на рост кишечной палочки и грибков. Таким образом, модифицируя наночастицы серы и изменяя растворимость поверхностно-активными веществами возможно получать препараты со специфической противомикробной направленностью.

Работа выполнялась в рамках программно-целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2015-2017 гг. по приоритету «Рациональное использование природных ресурсов, переработка сырья и продукции»: «Разработка новых методов получения наночастиц серы для создания технологий производства препаратов различного функционального назначения».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] O'Sullivan S.M., Woods J.A., O'Brien N.M. Use of Tween 40 and Tween 80 to deliver a mixture of phytochemicals to human colonic adenocarcinoma cell (CaCo-2) monolayers // Br. J. Nutr. – 2004. – Vol. 91. – No. 5. – P. 757-764
- [2] Exner A.A., Krupka T.M., Scherrer K., Teets J.M. Enhancement of carboplatin toxicity by Pluronic block copolymers // J. Control. Release. – 2005. – Vol. 106. – No. 1-2. – P. 188-197
- [3] Gao J., Feng S.S., Guo Y. Nanomedicine against multidrug resistance in cancer treatment // Nanomedicine (Lond). – 2012. – Vol. 7. – No. 4. – P. 465-468. – doi: 10.2217/nmm.12.11
- [4] Wang L., Peng M., Zhu Y., Tong S.S., Cao X., Xu X.M., Yu J.N. Preparation of Pluronic/Bile salt/Phospholipid Mixed Micelles as Drug Solubility Enhancer and Study the Effect of the PPO Block Size on the Solubility of Pyrene // Iran J. Pharm. Res. – 2014. – Vol. 13. – No. 4. – P. 1157-1163
- [5] Kamyshny A. Solubility of cyclooctasulfur in pure water and sea water at different temperatures // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2009. – Vol. 73. – P. 6022-6028. – doi: 10.1016/j.gca.2009.07.003
- [6] Sulfur: Reregistration Eligibility Document Facts. Pesticides and Toxic Substances / U.S. Environmental Protection Agency. – Washington: US EPA, 1991. – 4 p.
- [7] Steudel R., Eckert B. Solid Sulfur Allotropes // Top. Curr. Chem. – 2003. – Vol. 230. – P. 1-79. – doi: 10.1007/b12110
- [8] Schneider T., Baldauf A., Ba L.A., Jamier V., Khairan K., Sarakbi M.B., Reum N., Schneider M., Ruseler A., Becker K., Burkholz T., Winyard P.G., Kelkel M., Diederich M., Jacob C. Selective antimicrobial activity associated with sulfur nanoparticles // J. Biomed. Nanotechnol. – 2011. – Vol. 7. – No. 3. – P. 395-405
- [9] Roy S., Choudhury S., Mandal A., Ghosh M., Basu S., Chakravorty D., Goswami A. Investigation of antimicrobial physiology of orthorhombic and monoclinic nanoallotropes of sulfur at the interface of transcriptome and metabolome // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2013. – Vol. 97. – No. 13. – P. 5965-5978
- [10] Deshpande A.S., Khomane R.B., Vaidya B.K., Joshi R.M., Harle A.S., Kulkarni B.D. Sulfur Nanoparticles Synthesis and Characterization from H₂S Gas, Using Novel Biodegradable Iron Chelates in W/O Microemulsion // Nanoscale Res Lett. – 2008. – Vol. 3. – P. 221-229

- [11] Inoue H., Kawano G., Nagasawa H., Sakuda Sh. Isolation of elemental sulfur as a self-growth-inhibiting substance produced by *Legionella pneumophila* // *Applied and environmental microbiology*. – 2002. – Vol. 68. – No. 10. – P. 4809–4811
- [12] Cooper R.M., Williams J.S. Elemental sulphur as an induced antifungal substance in plant defence // *J. Exp. Bot.* – 2004. – Vol. 55. – No. 404. – P. 1947-1953
- [13] Beffa T. Inhibitory action of elemental sulphur (S⁰) on fungal spores // *Canadian Journal of Microbiology*. – 1993. – Vol. 39. – No. 8. – P. 731-735
- [14] Urakaev F.Kh., Bulavchenko A.I., Uralbekov B.M., Massalimov I.A., Tatykayev B.B., Bolatov A.K., Dzharlykasimova D.N., Burkitbayev M.M. Mechanochemical synthesis of colloidal sulfur particles in the Na₂S₂O₃–H₂(C₄H₄O₄)–Na₂SO₃ system // *Colloid Journal*. – 2016. – Vol. 78. – No. 2. – P. 210-219
- [15] Семина Н.А., Сидоренко С.В., Резван С.П., Грудинина С.А., Страчунский Л.С., Стецюк О.У., Козлов Р.С., Эйдельштейн М.В., Ведьмина Е.А., Столярова Л.Г., Власова И.В. Середя З.С. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам // *Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия*. – 2004. Т. 6. – № 4. – С. 306-359
- [16] Massalimov I.A., Medvedev U.A., Zaynitdinova R.M., Mufazalova N.A., Mustafin A.G. Assessment of antifungal activity of micronized and nanosized elemental Sulfur // *J. Nanotechnology and Nanoscience*. 2012. – Vol. 3. No. 1. – P. 55-58
- [17] Genotoxicity of manufactured nanomaterials: report of the OECD expert meeting. Series on the safety of manufactured nanomaterials № 43. / OECD Environment, Health and Safety Publications. – Paris, 2014. – 37 p.
- [18] Costa V., Moradas-Ferreira P. Oxidative stress and signal transduction in *Saccharomyces cerevisiae*: insights into ageing, apoptosis, and diseases // *Mol. Aspects. Med.* – 2001. – Vol. 22. – P. 217-246

REFERENCES

- [1] O'Sullivan S.M., Woods J.A., O'Brien N.M. *Br. J. Nutr.*, **2004**, *91*, 757-764
- [2] Exner A.A., Krupka T.M., Scherrer K., Teets J.M. *J. Control. Release.*, **2005**, *106*, 188-197
- [3] Gao J., Feng S.S., Guo Y. *Nanomedicine (Lond)*, **2012**, *7*, 465-468, doi: 10.2217/nmm.12.11
- [4] Wang L., Peng M., Zhu Y., Tong S.S., Cao X., Xu X.M., Yu J.N. *Iran J. Pharm. Res.*, **2014**, *13*, 1157-1163
- [5] Kamyshny A. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **2009**, *73*, 6022-6028, doi: 10.1016/j.gca.2009.07.003
- [6] Sulfur: Reregistration Eligibility Document Facts. Pesticides and Toxic Substances. *U.S. Environmental Protection Agency*. **1991**, 1-4
- [7] Steudel R., Eckert B. *Top. Curr. Chem.*, **2003**, *230*, 1-79, doi: 10.1007/b12110
- [8] Schneider T., Baldauf A., Ba L.A., Jamier V., Khairan K., Sarakbi M.B., Reum N., Schneider M., Ruseler A., Becker K., Burkholz T., Winyard P.G., Kelkel M., Diederich M., Jacob C. *J. Biomed. Nanotechnol.*, **2011**, *7*, 395-405
- [9] Roy S., Choudhury S., Mandal A., Ghosh M., Basu S., Chakravorty D., Goswami A. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2013**, *97*, 5965-5978
- [10] Deshpande A.S., Khomane R.B., Vaidya B.K., Joshi R.M., Harle A.S., Kulkarni B.D. *Nanoscale Res Lett.*, **2008**, *3*, 221-229
- [11] Inoue H., Kawano G., Nagasawa H., Sakuda Sh. *Applied and environmental microbiology*, **2002**, *68*, 4809–4811
- [12] Cooper R.M., Williams J.S. *J. Exp. Bot.* **2004**, *55*, 1947-1953
- [13] Beffa T. *Canadian Journal of Microbiology*, **1993**, *39*, 731-735
- [14] Urakaev F.Kh., Bulavchenko A.I., Uralbekov B.M., Massalimov I.A., Tatykayev B.B., Bolatov A.K., Dzharlykasimova D.N., Burkitbayev M.M. *Colloid Journal*, **2016**, *78*, 210-219
- [15] Semina N.A., Sidorenko S.V., Rezvan S.P., Grudinina S.A., Strachunskij L.S., Stecjuk O.U., Kozlov R.S., Jejdelshtejn M.V., Ved'mina E.A., Stoljarova L.G., Vlasova I.V. Sereda Z.S. *Klinicheskaja mikrobiologija i antimikrobnaja himioterapija*, **2004**, *6*, 306-359
- [16] Massalimov I.A., Medvedev U.A., Zaynitdinova R.M., Mufazalova N.A., Mustafin A.G. *J. Nanotechnology and Nanoscience*, **2012**, *3*, 55-58
- [17] Genotoxicity of manufactured nanomaterials: report of the OECD expert meeting. Series on the safety of manufactured nanomaterials № 43. *OECD Environment, Health and Safety Publications*, **2014**, 37
- [18] Costa V., Moradas-Ferreira P. *Mol. Aspects. Med.*, **2001**, *22*, 217-246

ӘОЖ 546.22-121+544.773.422+57.016+615.28

ТВИН-80 МЕН МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН КҮКІРТТІҢ МИКРОБҚА ҚАРСЫ ҚАСИЕТІН ЗЕРТТЕУ

А.И. Ильин¹, Р.А. Исламов^{1*}, М.В. Ланкина¹, М.М. Буркитбаев², А.Н. Сабитов¹, М.Р. Жумабаев¹

¹Инфекцияға қарсы препараттардың ғылыми орталығы, Алматы

²әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы

Түйін сөз: күкірт, нанобөлшектер, бактериялар, саңырауқұлақтар, микробқа қарсы белсенділіктер.

Аннотация. Жоғары микробқа қарсы белсенділігі мен төмен уыттылығы бар нанобөлшектердің арасынан күкіртті бөліп алуға болады.

Күкірттің нанобөлшектерін твин 80 сыртқы-белсенді затпен модификациялау биологиялық қасиеттер салдарынан ерігіштігін өзгертуге мүмкіндік береді. Күкірттің модификацияланбаған нанобөлшектері 33, 3 мкг/мл шоғырлануда *Candida albicans* ATCC 10231 и *Aspergillum brasiliensis* ATCC 16404 өсуін тежеп, микоцидтік белсенділікке ие екенін көрсетті. Твин -80 0,1 % ерігіндімен күкірт нанобөлшегін модификациялау кезінде 39,1 мкг/мл шоғырлануда *Staphylococcus aureus* ATCC 6830-р антибиотиктік тұрақты штаммға спецификациялық бактерицидтік әрекет етумен биологиялық белсенділік көрінісінде өзгеруі мен ерігіштігінің артуы болады.

Бактериостатикалық шоғырлану ауқымы 19,5-39,1 мкг/мл құрады. Алайда, модификацияланған твин 80 күкірттің нанобөлшектері *Escherichia coli* ATCC 8739 және саңырауқұлақтардың өсуіне әсер етпейді.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 12 – 19

UDC 542. 943.7:546.215

CATALYTIC PROPERTIES OF IRON(II)-CONTAINING GELLAN/INORGANIC COMPOSITES

A.K. Zharmagambetova¹, A.S. Auyezkhanova¹, E.T. Talgatov¹,
E.A. Bekturov², S.N. Akhmetova², V.I. Yaskevich¹

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

² Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: a.assemgul@mail.ru

Key words: Gellan-inorganic composites, iron(II)-gellan complex, polysaccharides, oxidation, n-octane, hydrogen peroxide.

Abstract. Iron (II)-containing gellan-inorganic composites on the basis of synthetic and natural sorbents have been synthesized. Alumina, silica and natural bentonite were used as sorbents. The resulting Fe-polymer/inorganic sorbents and their components have been studied by IR-spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) methods. The shifting of absorption bands of CH- and OH- groups in the IR spectra of GL/ sorbent and Fe (II) - GL/ sorbent composites indicates this interaction of the studied sorbents with gellan and iron ions. The scanning electron microscopy study of the prepared composites confirms fixation of the gellan on the surface of the sorbents.

Synthesized iron (Fe²⁺) containing gellan-inorganic composites were tested in the processes of hydrogen peroxide decomposition and the partial oxidation of n-octane with hydrogen peroxide at a 40°C and atmospheric pressure. It is shown that the highest conversion of n-octane and the selectivity to alcohols is achieved using the composite fixed on bentonite.

УДК 542. 943.7:546.215

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО(II)-СОДЕРЖАЩИХ ГЕЛЛАН-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

А.К. Жармагамбетова¹, А.С. Ауезханова¹, Э.Т. Талғатов¹,
Е.А. Бектуров², С.Н. Ахметова², В.И. Яскевич¹

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

² Казахский Национальный Педагогический Университет имени Абая, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: геллан-неорганические композиты, железо(II)-геллановые комплексы, полисахариды, окисление, н-октан, пероксид водорода.

Аннотация. Синтезированы геллан-неорганические композиты железа (II) на основе синтетических и природного сорбентов. В качестве сорбентов использованы оксиды алюминия и кремния, а также бентонит. Полученные полимер-неорганические композиты железа и их исходные компоненты были исследованы методами ИКС и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Смещение полос характерные для колебания СН- и ОН- групп геллана в ИК-спектрах ГЛ/сорбент и Fe (II)-ГЛ/сорбент композитов свидетельствует о взаимодействии исследованного полисахарида с сорбентами и ионами железа. Данные сканирующей электронной микроскопии подтверждают закрепление геллана на поверхности бентонита. Синтезированные геллан-неорганические композиты железа (Fe²⁺) были протестированы в процессах разложения пероксида водорода и парциального окисления н-октана пероксидом водорода при температуре 40°C и атмосферном давлении. Показано, что наибольшая конверсия н-октана и селективность по спиртам достигается на композите, закрепленном на бентоните.

Введение

В последние десятилетия особенно возрос интерес к композиционным материалам на основе полисахаридов [1-5]. Такие композиты могут представлять интерес для использования в качестве сорбентов, раневых покрытий, гибридных мембран, комплексных каталитических систем и др. [6-19].

Применение полисахаридов и природных сорбентов для создания каталитических систем является перспективным, особенно в тонком органическом синтезе, при производстве парфюмерных материалов, лекарственных препаратов, так как, полисахариды не вызывают загрязнения окружающей среды и их применение не связано с токсичными, огне- и взрывоопасными растворителями, благодаря их биоразлагаемости и водорастворимости.

Полисахариды способны образовать композиты с минеральными сорбентами и обладают высокой сорбционной активностью по отношению к ионам переходных металлов (Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и др.) [20].

Существует множество работ, описывающие полисахариды в качестве модификаторов каталитических систем [21-26].

В настоящей работе представлены данные исследования по разработке геллан-неорганических композитов железа с целью использования их в качестве катализаторов парциального окисления н-октана пероксидом водорода при температуре 40°C и атмосферном давлении водорода.

Экспериментальная часть

Были разработаны геллан-неорганические композиты железа на основе полисахаридов и неорганических сорбентов. В качестве носителей были использованы оксиды алюминия и кремния, а также природный сорбент - бентонит (БТ). В качестве полимера был взят биополимер геллан (ГЛ), обладающий способностью формировать устойчивые комплексы с ионами переходных металлов. Активная фаза – ионы Fe^{2+} .

При приготовлении полисахарид-неорганических композитов железа был применен метод адсорбции полисахаридов на неорганических сорбентах с последующим нанесением ионов металла [27].

Количество полимера для приготовления катализаторов брали из расчета 1 атом переходного металла на одно мономерное звено. В суспензию носителя (1г) в воде (5 мл) при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 2 часов прикапывали 5 мл водного раствора полимера, а затем водный раствор соли металла и перемешивали в течение 3 часов. Полученный катализатор выдерживали в маточном растворе в течение 12-15 часов, после чего промывали водой и сушили на воздухе.

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

В реактор последовательно добавляли ацетонитрил (5 мл), катализатор (0,03 г), субстрат (1,8mole/l), а затем пероксид водорода ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2 \text{ mole/l}$). Температура реакции 40°C, давление атмосферное. Продолжительность реакции - 360 минут. Разложение пероксида водорода проводили в аналогичных условиях.

Качественный и количественный анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали универсальную капиллярную колонку для органических соединений из меди длиной 50 м и внутренним диаметром 0,20мм. Температура термостата 90°C, испарительной камеры – 180°C, газ-носитель - гелий. Величина вводимой пробы – 0,2 мкл.

Измерение удельной поверхности и распределения пор по размерам осуществляли по стандартизированной методике БЭТ на приборе "Accusorb" (Micromeritics, США). Газ адсорбент – азот.

ИК спектры полисахарид-содержащих катализаторов снимались на ИК-Фурье спектрометре ИМРАСТ 410 фирмы «Nicolet» (США) и Specord JR-75 в интервале частот 4000-400 см⁻¹. Кристаллические образцы записывались в виде таблеток с KBr (1 мг вещества затирался с 100 мг

KBr). Жидкие образцы в виде капли вещества помещались между пластинками KBr. Ошибки при определении частоты: 4000–2500 см⁻¹ ±3 см⁻¹; 2000–400 см⁻¹ ±1 см⁻¹.

Растровые (РЭМ) характеристики катализаторов получены на электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV (Japan). Напряжение до 30кВ, усиление до 300000 с возможностью микроанализа.

Результаты и их обсуждение

Полученные монометаллические системы на основе Fe, закрепленные на геллан-неорганические композиты, и их исходные компоненты были изучены физико-химическими методами.

Предварительные исследования текстурных характеристик исходных сорбентов (бентонит, SiO₂, Al₂O₃) показали, что удельные поверхности используемых сорбентов имеют достаточно близкие значения и составляет для оксидов алюминия, кремния и бентонита, соответственно, 42,9 м²/г, 42,1 м²/г и 50,2 м²/г (таблица 1).

Таблица 1 - Удельная поверхность и размеры пор неорганических сорбентов

Al ₂ O ₃		Бентонит		SiO ₂	
Уд. поверхность, м ² /г	Адсорбц. емкость, млN ₂ /г	Уд. поверхность, м ² /г	Адсорбц. емкость, млN ₂ /г	Уд. поверхность, м ² /г	Адсорбц. емкость, млN ₂ /г
42,9	0,1407	50,2	0,1007	42,1	0,2208

При изучении размеров пор исследуемых носителей показано, что в тестируемых образцах преобладают мезопоры диаметром от 2 до 50 нм., как показано на примере бентонита (рисунок 1).

Адсорбционная емкость мезопор в исходных сорбентах - SiO, Al₂O₃, бентонит - составляет 0,2208 млN₂/г, 0,1407 млN₂/г и 0,1007 млN₂/г, соответственно. Максимальная адсорбционная емкость наблюдается в случае оксида кремния (V_{ADSm_{max}} = 0,2208 млN₂/г).

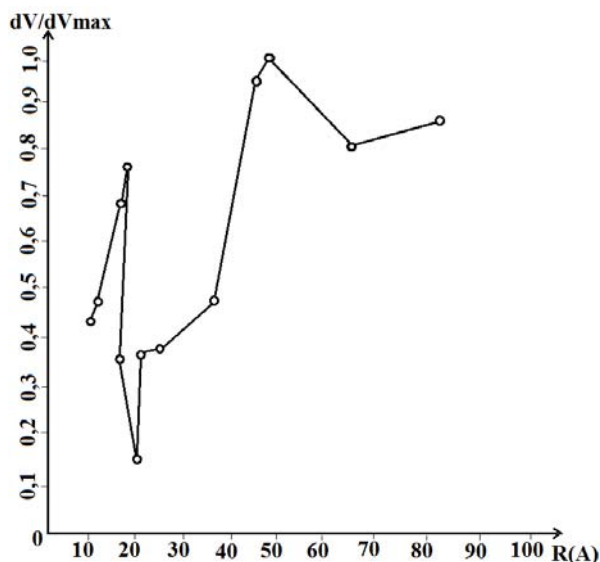


Рисунок 1 – Распределение пор на поверхности бентонита

Исследуемые композиты были изучены методом ИК-спектроскопии.

Основными функциональными группами, характерными для геллана, являются СН- и ОН - группы. Из таблицы 2 видно, что после адсорбции геллана на бентонит, а также при формировании полной каталитической системы (1% Fe-ГЛ/БТ) наблюдается изменение ИК-спектров композитов по сравнению со спектром геллана. Так, вместо двух пиков характерных для колебаний СО-групп геллана появляется один широкий пик с частотой колебания 2921см⁻¹ для ГЛ/БТ и 2935 см⁻¹ для

железосодержащей каталитической системы. Сдвиг полосы валентных колебаний ОН групп геллана также может свидетельствовать об его адсорбции на бентоните.

Таблица 2 - Результаты анализа образцов методом ИКС

Образец	$\nu(\text{CH}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{OH}), \text{cm}^{-1}$
Геллан	2931 2879	3430
Геллан/Бентонит	2921	3435
Fe-Геллан/Бентонит	2935	3433

Применение растровой электронной микроскопии позволило выявить изменения поверхности неорганических сорбентов при нанесении полимера.

Исходный образец бентонита характеризуется пористой поверхностью (рисунок 2 а). Поверхность оксида кремния представлена крупными ровными фрагментами (рисунок 2, б).

Полученные электроно-микроскопические данные полимер-неорганических композитов свидетельствуют об адсорбции геллана на носителе (рисунок 3 а, б), причем бентонит покрывается полностью полисахаридом (рисунок 3 а), тогда как оксиде кремния полимер фиксируется в виде отдельных фрагментов (рисунок 3, б).

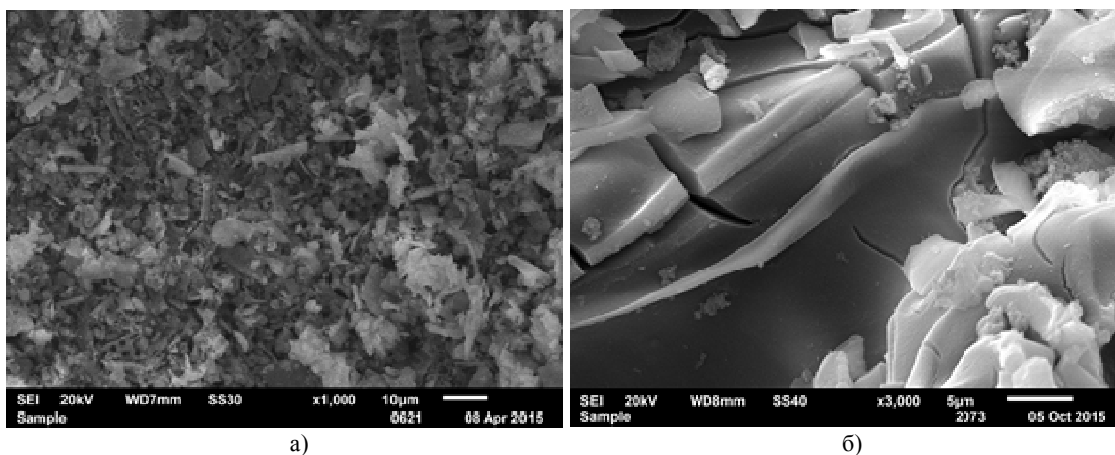


Рисунок 2 – Микрофотографии РЭМ исходных сорбентов бентонита (а) и SiO₂ (б)

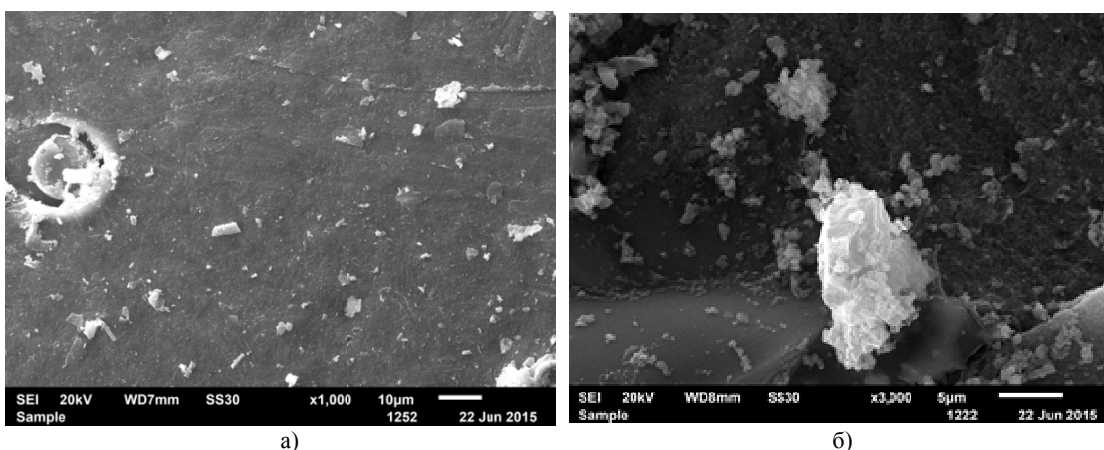


Рисунок 3 – Микрофотографии РЭМ геллан-неорганических композитов ГЛ/БТ (а) и ГЛ/SiO₂ (б)

При введении в композит ионов железа на носителе формируются объемные рыхлые образования, равномерно покрывающие поверхность неорганического носителя (рисунок 4).

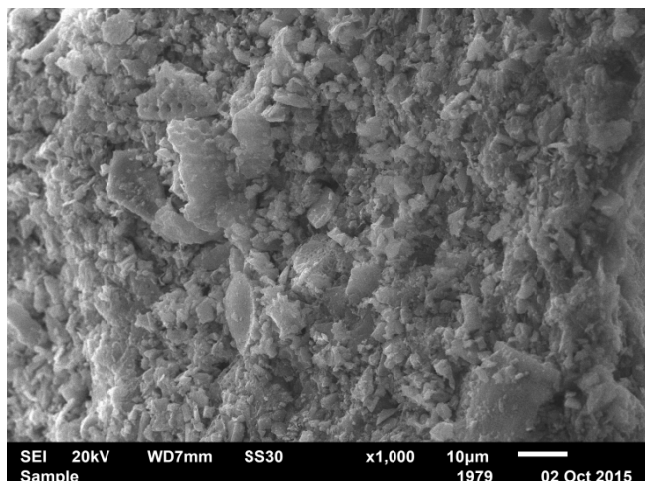


Рисунок 4 – Микрофотографии РЭМ полной каталитической системы 1%Fe-ГЛ/БТ

Приготовленные системы исследовали в процессе разложения пероксида водорода для выяснения их пероксидазной активности и полноты разложения H_2O_2 (рисунок 5).

При исследовании разложения пероксида водорода в присутствии геллан-стабилизированных железосодержащих катализаторов было установлено, что наибольшая скорость разложения достигается на системе, нанесенной на SiO_2 ($4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/с). По уменьшению скорости выделения кислорода железосодержащие катализаторы располагаются в ряд: 1%Fe-ГЛ/ SiO_2 > 1 %Fe-ГЛ/ БТ > 1% Fe-ГЛ/ Al_2O_3 (рисунок 5).

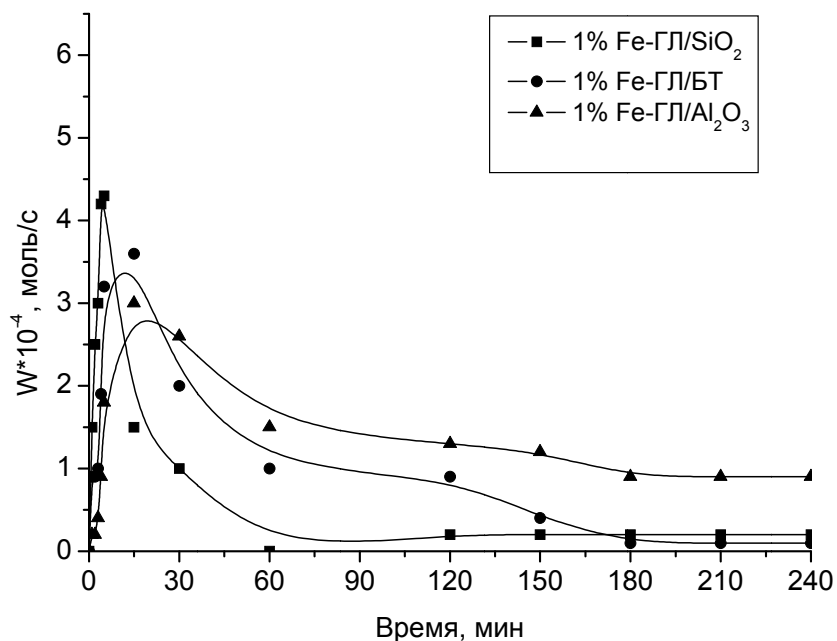


Рисунок 6 - Изменение скорости разложения пероксида водорода на 1%-х железосодержащих катализаторах

Полученные каталитические системы были апробированы в реакции парциального окисления инертного н-октана пероксидом водорода при температуре $40^\circ C$ и атмосферном давлении.

Данные хроматографического анализа представлены в таблице 1. Конверсия октана варьируется в пределах 4,8-11,7%. Максимальная конверсия процесса окисления углеводорода достигается на 1% Fe-ГЛ/БТ и составляет 11,7%. Селективность процесса уменьшается в следующем ряду: 1 %Fe-ГЛ/ БТ > 1% Fe-ГЛ/ SiO_2 > 1%Fe-ГЛ/ Al_2O_3 (таблица 2).

Таблица 2 - Окисление н-октана на 1% геллан-содержащих железных катализаторах, нанесенных на различные носители
 Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $m_{кат} = 0,03$ г, $CH_3CN - 5$ мл, $P = 1$ атм,
 для циклогексана 240 мин, для октана 360 мин

Катализатор	Продукты реакции		Конверсия, %	S, %
	Σ кетоны	Σ спирты		
Fe-ГЛ/ БТ	2,4	9,3	11,7	$S_{\Sigma спирт} - 79,2$ $S_{\Sigma кетон} - 20,8$
Fe-ГЛ/ SiO ₂	2,2	7,0	9,2	$S_{\Sigma спирт} - 75,9$ $S_{\Sigma кетон} - 24,1$
Fe-ГЛ/ Al ₂ O ₃	1,5	3,3	4,8	$S_{\Sigma спирт} - 69,0$ $S_{\Sigma кетон} - 31,0$

Выводы

Таким образом, разработаны железосодержащие композиты, модифицированные гелланом. Формирование систем доказано комплексом физико-химических методов анализа. Исследование поверхностей исходных сорбентов методом БЭТ (оксиды алюминия и кремния, бентонит) показало наличие преимущественно микропор диаметром от 2 до 50 нм. Полученные данные по сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о покрытии носителя полимером. ИК-спектроскопические исследования подтверждают закрепление полисахаридов на поверхности носителей. Образование системы, состоящей из железа, геллана и носителя доказывается по смещению полос поглощения СН- и ОН-групп геллана в полимер-закрепленном комплексе с бентонитом, а также оксидами кремния и алюминия, в нанесенных железных катализаторах.

Установлено, что 1% Fe-ГЛ/носитель композиты проявляют каталитическую активность в процессах разложения пероксида водорода и окисления н-октана в мягких условиях. Оптимальной системой для процесса получения октанола из н-октана является комплекс геллана с двухвалентным железом, закрепленным на бентонит.

Работа выполнена в рамках научного гранта «Создание полисахарид-содержащих композитов переходных металлов с природными сорбентами Казахстана и их применение в катализе» (0331/ГФ4).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.Б. Шишмаков, Ю.В. Микушина, О.В. Корякова, М.С. Валова, М.А. Агеев, Л.А. Петров. Карбонизация порошковой целлюлозы, модифицированной диоксидами кремния и циркония, «Химия растительного сырья», №1, 2009, С.49-52.
- [2] Wang M, Xu L, Peng J, Zhai M, Li J, Wei G. Adsorption and desorption of Sr (II) ions in the gels based on polysaccharide derivatives, «J. Hazard Mater.», vol.171, 2009, pp. 820-826.
- [3] Kolodynska D. Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid, «Chem. Eng. J.», vol.173, 2011, pp. 520-529.
- [4] Budnyak T.M., Tetykh V.A., Yanovska E.S. Chitosan and its derivatives as sorbents for effective removal of metal ions, «Surface», №5, 2013, pp. 118-134.
- [5] Grini G. Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, «Prog Polym Sci.», vol.30, 2005, pp. 38-70.
- [6] Ch-J. Wu, Gaharwar A. K., Schexnailder P.J. and Schmidt G. Development of Biomedical Polymer-Silicate Nanocomposites: A Materials Science Perspective, «Materials», №3, 2010, pp. 2986-3005.
- [7] Патент РФ № 2184607. Способ получения органоминеральных сорбентов /Н.П. Шапкин, Оpub., 10.07.2002.
- [8] Патент РФ № 2275916. Энтеросорбент для выведения тяжелых металлов /В.Н.Лисецкий, Т.А. Лисецкая, Оpub., 10.05.2006.
- [9] C. Demetgu, S. Serin. Synthesis and characterization of a new vic-dioxime derivative of chitosan and its transition metal complexes, «Carbohydrate Polymers», vol.72, 2008, pp. 506-512.
- [10] Briskin B.S., Demidov D.A. Enterosorption with pectin-containing medication in the treatment of peritonitis, «Khirurgiiia (Mosk)», №4, 2005, pp.14-19.

- [11] E.E. Tekutskaya. Detoxical Aspects Of Nutritional Therapy Using Natural Enterosorbents On The Basis Of Pectins, «Russian Open Medical Journal», vol.2, №3, 2013, pp.3-6.
- [12] M.Y. Khotimchenko, E.V. Khozhaenko, E.A. Kolenchenko and Y.S. Khotimchenko. Equilibrium Studies of Sorption of Strontium Ions by Different Pectin Compounds, «Journal of Environmental Science and Technology», 2012, № 5, pp.319-331.
- [13] Y.S. Khotimchenko, V.V. Kovalev1, M.Y. Khotimchenko. Effect of Pectin and Amidated Pectin on Cholesterol Homeostasis and Cecal Metabolism in Rats Fed a High Cholesterol Diet, «Oriental Pharmacy and Experimental Medicine», 2007, vol.7, №2, pp.171-181.
- [14] A.C.S. Alcantara, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky. Polysaccharide-fibrous clay bionanocomposites, «Applied Clay Science», vol. 96, 2014, P. 2-8.
- [15] Zh. Li, J. Feng-hua, D. Ping-jun, Zh. Qian-fen and L. Feng Preparation of Spherical Silica-supported Biosorbent for Copper Ions Removal in Wastewater Based on Sol-gel Reaction and Simple Treatment with Sodium Hydroxide, «Chem. Res. Chinese Universities», vol. 26, № 3, 2010, pp. 355-359.
- [16] Huang K., Xue L., Huang M.-Y., Jiang Y.-Y. Preparation of silica-supported methylcellulose-L-proline-Pt complex and its catalytic behaviors in asymmetric hydrogenation of propiophenone, «Polym.Adv.Technol.», vol.12, №11-12, 2001, pp. 647-650.
- [17] Wang R.-M., Hao Ch.-J., He Y.-F., Wang Y.-P., Xia Ch.-G. Polymer bound glutamic acid salicylaldehyde Schiff-base complex catalyst for oxidation of olefins with dioxygen, «Polym.Adv.Technol», vol.13, №1, 2002, pp.6-10.
- [18] Loureiro J.M. and Kartel M.T. Combined and Hybrid Adsorbents, Springer, 2006, 165-179 p.
- [19] Ukrainian Patent 20718. Strelko V.V., Kartel N.T., Stavitskaya S.S., Petrenko T.P., Gerasimenko N.V., Davydov V.I. «Adsorption drug "Ultrasorb" for removal of radionuclides from organism», 1997.
- [20] S.T. Minzanova, V.F. Mironov, A.B. Vyshtakalyuk, O.V. Tsepaeva, L.G. Mironova, A.Z. Mindubaev, I.R. Nizameev, K.V. Kholin, V.A. Milyukov Complexation of pectin with macro- and microelements. Antianemic activity of Na, Fe and Na, Ca, Fe complexes, «Carbohydrate polymers», vol. 134, 2015, pp. 524-533.
- [21] R. Antony, S. Theodore David, K. Karuppasamy, K. Saravanan, S. Thanikaikarasan, S. Balakumar. Structural, Surface, Thermal and Catalytic Properties of Chitosan Supported Cu(II) Mixed Ligand Complex Materials, «Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology», vol. 2, 2012, pp. 284-291.
- [22] C. Demetgь, S. Serin. Synthesis and characterization of a new vic-dioxime derivative of chitosan and its transition metal complexes, «Carbohydrate Polymers», vol.72, №3, 2008, pp.506-512.
- [23] S. L. Sun, A.Q. Wang. Adsorption Properties Of Carboxymethyl-Chitosan and Cross-Linked Carboxymethyl-Chitosan Resin With Cu (II) as Template, «Separation and Purification Technology», vol. 49, №. 3, 2006, pp. 197-204.
- [24] N. A. Anan, S. M. Hassan, E. M. Saad, I. S. Butler and S. I. Mostafa. Preparation, Characterization and pH-Metric Measurements of 4-Hydroxysalicylidenechitosan Schiff-Base Complexes of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) and Au(III), «Carbohydrate Research», vol. 346, №6, 2011, pp. 775-793.
- [25] X. Wanga, P. Hua, F. Xuea, Y. Wei. Cellulose-supported N-heterocyclic carbene-palladium catalyst: Synthesis and its applications in the Suzuki cross-coupling reaction, «Carbohydrate Polymers», vol.114, 2014, pp. 476-483.
- [26] Yasukawa T., Miyamura H., Kobayashi S. U. Cellulose-supported chiral rhodium nanoparticles as sustainable heterogeneous catalysts for asymmetric carbon-carbon bond-forming reactions, «Chem. Sci.», vol. 6, 2015, pp.6224-6229.
- [27] Сафаров P.3., Селенова Б.С., Жармагамбетова А.К. Окисление алканов ряда C₆-C₁₁ пероксидом водорода в присутствии гетерогенизированных полимер-ферроцианидных комплексов Mn //Изв. НАН РК. Серия хим. - 2006. - №3. - С. 64-67.

REFERENCES

- [1] A.B. Shishmakov, Ju.V. Mikushina, O.V. Korjakova, M.S. Valova, M.A. Ageev, L.A. Petrov. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, **2009**, 1, 49-52 (in Russ.).
- [2] Wang M, Xu L, Peng J, Zhai M, Li J, Wei G. *J. Hazard Mater.*, **2009**, 171, 820-826 (in Eng.).
- [3] Kolodynska D. *Chem. Eng. J.*, **2011**, 173, 520-529 (in Eng.).
- [4] Budnyak T.M., Tetykh V.A., Yanovska E.S. *Surface*, **2013**, 5, 118-134 (in Eng.).
- [5] Grini G. *Prog Polym Sci.*, **2005**, 30, 38-70.
- [6] Ch-J. Wu, Gaharwar A. K., Schexnailder P.J. and Schmidt G. *Materials*, **2010**, 3, 2986-3005 (in Eng.).
- [7] Patent RF № 2184607. N.P. Shapkin, Opub., 10.07.2002 (in Russ.).
- [8] Patent RF № 2275916. V.N.Liseckij, T.A. Liseckaja, Opub., 10.05.2006 (in Russ.).
- [9] C. Demetgu, S. Serin. *Carbohydrate Polymers*, **2008**, 72, 506-512 (in Eng.).
- [10] Briskin B.S., Demidov D.A. *Khirurgiia Mosk*, **2005**, 4, 14-19 (in Russ.).
- [11] E.E. Tekutskaya. *Russian Open Medical Journal*, **2013**, 2, 3, 3-6 (in Eng.).
- [12] M.Y. Khotimchenko, E.V. Khozhaenko, E.A. Kolenchenko and Y.S. Khotimchenko. *Journal of Environmental Science and Technology*, **2012**, 5, 319-331(in Eng.).

- [13] Y.S. Khotimchenko¹, V.V. Kovalev¹, M.Y. Khotimchenko. *Oriental Pharmacy and Experimental Medicine*, **2007**, 7, 2, 171-181 (in Eng.).
- [14] A.C.S. Alcantara, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky. *Applied Clay Science*, **2014**, 96, 2-8 (in Eng.).
- [15] Zh. Li, J. Feng-hua, D. Ping-jun, Zh. Qian-fen and L. *Chem. Res. Chinese Universities*, **2010**, 26, 3, 355-359 (in Eng.).
- [16] Huang K., Xue L., Huang M.-Y., Jiang Y.-Y. *Polym. Adv. Technol.*, **2001**, 12, 11-12, 647-650 (in Eng.).
- [17] Wang R.-M., Hao Ch.-J., He Y.-F., Wang Y.-P., Xia Ch.-G. *Polym. Adv. Technol.*, **2002**, 13, 1, 6-10 (in Eng.).
- [18] Loureiro J.M. and Kartel M.T. *Springer*, **2006**, 165-179 (in Eng.).
- [19] Ukrainian Patent 20718. Strelko V.V., Kartel N.T., Stavitskaya S.S., Petrenko T.P., Gerasimenko N.V., Davydov V.I. **1997** (in Eng.).
- [20] S.T. Minzanova, V.F. Mironov, A.B. Vyshtakalyuk, O.V. Tsepaeva, L.G. Mironova, A.Z. Mindubaev, I.R. Nizameev, K.V. Kholin, V.A. Milyukov. *Carbohydrate polymers*, **2015**, 134, 524-533 (in Eng.).
- [21] R. Antony, S. Theodore David, K. Karuppasamy, K. Saravanan, S. Thanikaikarasan, S. Balakumar. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, **2012**, 2, 284-291 (in Eng.).
- [22] C. Demetgьl, S. Serin. *Carbohydrate Polymers*, **2008**, 72, 3, 506-512 (in Eng.).
- [23] S. L. Sun, A.Q. Wang. *Separation and Purification Technology*, **2006**, 49, 3, 197-204 (in Eng.).
- [24] N. A. Anan, S. M. Hassan, E. M. Saad, I. S. Butler and S. I. Mostafa. *Carbohydrate Research*, **2011**, 346, 6, 775-793 (in Eng.).
- [25] X. Wanga, P. Hua, F. Xuea, Y. Wei. *Carbohydrate Polymers*, **2014**, 114, 476-483 (in Eng.).
- [26] Yasukawa T., Miyamura H., Kobayashi S. U. *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 6224-6229 (in Eng.).
- [27] Safarov R.Z., Selenova B.S., Zharmagambetova A.K. *Izv. NAN RK. Serija him.*, **2006**, 3, 64-67 (in Russ.).

ҚҰРАМЫНДА ТЕМІР (II) БАР ГЕЛЛАН-БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ КОМПОЗИТТЕРДІҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

А.К. Жармагамбетова¹, А.С. Әуезханова¹, Э.Т. Талғатов¹, Е.А. Бектуров², С.Н.Ахметова², В.И. Яскевич¹

¹ «Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

² Абай атындағы қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: Геллан-бейорганикалық композиттер, темір(II)-гелланды комплекстер, полисахаридтер, тотығу, қ-октан, сутегінің асқын тотығы.

Аннотация. Синтетикалық және табиғи сорбенттерге негізделген (II) темірдің геллан-бейорганикалық композиттері алынды. Сорбенттер ретінде алюминий мен кремнийдің оксидтері және солармен қатар бентонит қолданылды. Алынған темірдің полимер-бейорганикалық композиттер және олардың компоненттері ИҚС және сканерлеу электрондық микроскопия (СЭМ) әдістерімен зерттелінді. ГЛ/сорбент и Fe(II)-ГЛ/сорбент композиттердегі гелланның СН және ОН топтарының тербелеуіне сәйкес қиығының ығысуы зерттелінген полисахаридтің сорбенттермен және темір иондарымен өзара байланысуы туралы айғақтайды. Сканерлеу электрондық микроскопияның мәліметтері гелан бентониттің бетінде бекітілуін растайды. Алынған темірдің (Fe²⁺) полимер-бейорганикалық композиттер сутегінің асқын тотығының ыдырау және 40°C температурада және атмосфералық қысымда қ-октанның сутегінің асқын тотығымен парциалды тотығу процестерінде зерттелінді. қ-Октанның жоғары конверсиясы және реакцияның спирттер бойынша талғампаздылығы бентониттің бетінде бекітілген композитте жетеді.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 20 – 27

PRODUCING OF AROMATIC HYDROCARBONS FROM PROPANE-PROPYLENE FRACTION OVER THE MODIFIED ZEOLITE CONTAINING CATALYSTS

B.T. Tuktin¹, N.N. Nurgaliyev¹, A.S. Tenizbayeva¹, B.M. Bagasharova¹

¹D. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
E-mail: tuktin_balga@mail.ru

Key words: zeolite containing catalysts, light hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, propane-propylene fraction

Abstract. It was prepared enlarged parties (100-500 ml) of the modified zeolite catalysts Zn-La-P(1%)-Fe/Al₂O₃ - ZSM (КПП-6) and Zn-La-Fe/Al₂O₃ - ZSM (ПК-19). We have tested them in the course of processing of factory raw materials (propane-propylene fraction) in the integrated flowing laboratory installation with a volume of catalyst of 100-500 ml at a variation of temperature from 350 to 600°C and the space velocity 160-1200 h⁻¹.

At test of КПП-6 catalyst in the course of processing of factory raw materials (propane-propylene fraction) it is shown that the maximum conversion and an yield of aromatic connections are observed at a space velocity 160-380h⁻¹ and temperature 550-600°C.

As a result of laboratory tests effective multifunctional catalysts and technology of light hydrocarbons into aromatic hydrocarbons were carried out. According to the proposed new technology of converting light hydrocarbons in the predetermined direction occurs in one process step. The process may be carried out using polyfunctional new catalysts which are capable of simultaneously accelerating several reactions which occur by different mechanisms.

Based on the results of pilot tests to conduct pilot tests with a view to the subsequent introduction the КПП-6 catalyst is recommended. Test-industrial plant for producing aromatic hydrocarbons, located in the immediate vicinity catalytic cracking, can provide processing of gases to aromatics.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОПАН-ПРОПИЛЕН ФРАКЦИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОК

Б.Т. Туктин, Н.Н. Нурғалиев, А.С. Тенизбаева, Б.М. Бағашарова

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

Түйін сөздер: цеолитқұрамды катализатор, пропан-пропилен фракциясы, жеңіл көмірсутектер, ароматты көмірсутектер, өңдеу.

Аннотация. Модифицированген Zn-La-P(1%)-Fe/Al₂O₃-ZSM (КПП-6) және Zn-La-Fe/Al₂O₃-ZSM (ПК-19) цеолитқұрамды катализаторлардың ірілендірілген партиялары (100-500 мл) дайындалды. Зауыт шикізатын (пропан-пропилен фракциясы) өңдеу процесі ірілендірілген лабораториялық қондырғыларда шикізатты көлемдік беру жылдамдығы 160-1200 сағ⁻¹ және температурасы 350-600°C жағдайында жүргізілді.

КПП-6 катализаторының пилоттық сынақтары ағынды қондырғыда (катализатор көлемі 500мл) жүргізілді. Зауыт шикізатынан ароматты көмірсутектер алудың пилоттық сынақтарының тиімді шарттар анықталды: Пропан-пропилен фракциясын өңдегенде конверсия мен ароматты көмірсутектер шығымының максималды мәні шикізатты көлемдік беру жылдамдығы 160-380сағ⁻¹ және температура 500-600°C болғанда байқалады.

Лабораториялық зерттеулер нәтижесінде тиімді полифункционалды катализаторлар мен жеңіл көмірсутектерден ароматты көмірсутектер алу технологиясы жасалды. Ұсынылған жаңа технологияға сәйкес жеңіл көмірсутектердің ароматты көмірсутектерге айналуы бір технологиялық сатыда жүреді. Бұл процесс жаңа полифункционалды катализаторлардың қатысуымен бір уақытта әр түрлі механизммен жүретін бірнеше реакциялардың жылдамдығын арттырады.

Пилоттық сынақтар нәтижелерінің негізінде тәжірибелік - өндірістік сынақтарды өткізуге КПП-6 катализаторы ұсынылады. Ароматты көмірсутектерді алатын тәжірибелік-өндірістік қондырғы тікелей каталитикалық қондырғысы жанында орналасып, бөлінген газдардан ароматты көмірсутектер алуға жол ашады.

Табиғи, ілеспе және мұнай зауыты газдарының құрамында кездесетін жеңіл алкандарды тиімді пайдалану өзекті мәселе. Осы газдардағы C_1 - C_4 алкандар цеолитқұрамды катализаторларда ароматты көмірсутектерге айналады. Ароматты көмірсутектер көптеген мұнайхимиялық процестерге өте маңызды шикізат болып табылады [1-6].

Ароматты көмірсутектер өндірісі қазіргі таңда негізінен мұнайдың жеңіл көмірсутектерін каталитикалық риформинг және пиролиз процесінде өңдеуге негізделеді. Мұнайхимиялық кешеннің шикізат қорының өзгеруі осы көмірсутектердің тапшылығына алып келді.

Төмен молекулалы алифатты көмірсутектердің каталитикалық айналуын зерттеу жұмыстары көптеген елдердің ғылыми орталықтарында жүргізілуде. Жеңіл көмірсутектер қоспасын өңдеу процесінің келешегі қарастырылуда. Олардың қолданысқа енуі арқылы мұнайды үнемдеуге мүмкіндік жасап, ароматты көмірсутектерді өндіруін арттырады, сонымен бірге шикізат ретіндегі арзан газтәріздес көмірсутектерді ұтымды пайдаланып, әр түрлі қолданыстағы бағалы химиялық заттар алуға жол ашады [7-20].

Жұмыста модифицирленген цеолитқұрамды КПП-6, ПК-19 катализаторларында пропан-пропилен фракцияларынан ароматты көмірсутектер алу процесін ірілендірілген лабораториялық және пилотты қондырғыларда зерттеу нәтижелері келтірілген.

Эксперименттік бөлім

Модифицирленген цеолитқұрамды Zn-P3Э-P-Fe/Al₂O₃-ZSM (КПП-6) және Zn-P3Э-Fe/Al₂O₃-ZSM (ПК-19) катализаторларының ірілендірілген партияларын дайындау цеолит пен алюминий гидроксиді қоспасы, цинк пен темір нитраттарының судағы ерітіндісі және СЖЭ тұздарын сіңіру әдісі арқылы жүргізілді. Пішіндеуден кейінгі кептіру 150°C-та жүргізілді, 5 сағат қыздырылды. Олардың каталитикалық активтілігін зерттеу жұмыстары ірілендірілген лабораториялық ағынды және пилоттық қондырғыларда жүргізілді. Синтезделген ПК-19 және КПП-6 катализаторларының ірілендірілген және пилоттық сынақтары зауыттың шикізаты пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесінде катализатор көлемі 100 бен 500 мл реакторлары бар ағынды қондырғыда процестің технологиялық параметрлерін өзгерте отырып өткізілді.

Реакция өнімдерінің құрамы хроматографиялық әдіспен анықталды.

Нәтижелер және оларды талқылау

Пропан-пропилен фракциясын ПК-19 катализаторында ірілендірілген лабораториялық қондырғыда өңдегенде газтәріздес және сұйық өнімдер түзілді. Сұйық фазада ароматты қосылыстар (бензол, толуол, этилбензол, ксилолдар), ал газ фазасында C_1 - C_4 көмірсутектері кездеседі (1-кесте).

ПК-19 катализаторында температура 400–ден 600°C-қа дейін өскенде C_4 конверсиясы 18,1-ден 100,0%-ға дейін жоғарылайды. Осы жағдайда ароматты көмірсутектердің (АрК) шығымы 26,3-45,0%-ға дейін өседі. АрК бойынша максималды селективтілік 450°C-та байқалады, 57,1%-ды құрады. Жоғары температураларда АрК бойынша селективтілігі біршама кеміп 39,0-45,0% болады.

Температура 400-600°C аралығында толуолдың шығымы бензолға қарағанда жоғары. Осы жағдайда толуолдың шығымы 31,3-42,9% құраса, ал бензолдікі 3,9-31,3%. Сұйық катализатта ксилолдың үлесі 2,8-7,2% болады. Температура 400-600°C аралығында өскенде этилбензолдың шығымы 26,1-ден 8,4%-ға дейін төмендеді. Температура жоғарылағанда крекинг жүріп, C_1 - C_2 көмірсутектері түзілуі байқалады (1-кесте).

1-Кесте – ПК-19 катализаторында 380 сағ⁻¹ көлемдік беру жылдамдықта пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесіне температураның әсері

T _{тәжірибе} , °C	Баст. газ	400	450	500	Баст. газ	550	600
Конверсия C ₃ , %		-	-	-		-	37,0
Конверсия C ₄ , %		18,1	57,4	86,5		94,5	100
Сұйық фаза, %		26,3	32,8	33,8		42,3	45,0
Селект. Ар.К, C ₄ %		-	57,1	39,0		44,7	45,0
Сұйық фаза құрамы, %							
Бензол		3,9	10,4	18,8		26,8	31,3
Толуол		31,3	42,3	42,9		42,8	38,3
Этилбензол		26,1	24,4	19,9		12,7	8,4
Ксилолдар		7,2	7,2	6,2		4,1	2,8
C ₅ -C ₆		14,6	3,0	0,6		0,2	-
C ₈₊		16,9	12,7	11,6		13,4	19,2
Газ фаза құрамы, % масс							
Метан	-	3,1	5,7	11,9	-	14,9	31,7
Этан	-	4,9	7,8	28,3	-	25,8	52,4
Этилен	-	1,6	2,8	1,9	-	3,5	5,7
Пропан	8,4	20,2	25,2	41,3	7,9	46,3	6,7
Пропилен	9,3	2,8	4,6	2,9	8,3	4,9	3,5
Изо-бутан	26,0	34,4	27,3	2,6	25,5	1,0	-
Н-бутан	18,2	23,9	21,0	10,0	19,6	2,6	-
Изобутилен	23,7	1,9	2,7	1,1	24,0	1,0	-
Бутилен	14,4	7,2	2,9	-	14,7	-	-

Пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесінде шикізатты көлемдік беру жылдамдығының ПК-19 катализаторының активтілігі мен селективтілігіне әсері зерттелінді (2-кесте).

2-Кесте – ПК-19 катализаторында 550°C температурада пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесіне шикізатты көлемдік беру жылдамдығының әсері

W, көлемд. жылдамд. сағ ⁻¹	Баст. газ	160	250	380	Баст. газ	480	600	1200
Конверсия C ₄ , %		97,7	97,8	94,5		86,5	85,5	68,9
Сұйық фаза, %		41,2	38,9	42,3		40,5	34,6	23,2
Селект. АрК, C ₄ %		42,1	39,8	44,7		46,8	40,5	33,7
Сұйық фаза құрамы, %								
Бензол		29,6	29,2	26,8		24,3	23,9	12,1
Толуол		42,0	42,2	42,8		43,9	44,6	29,5
Этилбензол		11,2	11,0	12,7		15,0	15,6	12,8
Ксилолдар		3,5	3,5	4,1		4,8	4,9	3,7
C ₅ -C ₆		-	0,2	0,2		0,3	0,5	35,1
C ₈₊		13,7	13,9	13,4		11,7	10,5	6,8
Газ фаза құрамы, %								
Метан	-	24,5	28,1	14,9	-	19,5	17,5	9,4
Этан	-	35,5	18,4	25,8	-	15,9	18,7	15,0
Этилен	-	2,9	5,3	3,5	-	4,4	9,0	11,0
Пропан	8,0	32,0	41,5	46,3	5,8	42,2	35,0	27,1
Пропилен	8,2	3,2	4,8	4,9	8,7	6,9	7,4	10,9
Изо-бутан	27,1	0,4	0,5	1,0	26,4	1,4	2,1	5,2
Н-бутан	19,4	1,1	0,9	2,6	20,0	7,7	8,0	16,0
Изобутилен	23,2	0,4	0,5	1,0	24,7	2,0	2,3	5,2
Бутилен	14,1	-	-	-	14,4	-	-	0,2

ПК-19 катализаторында пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесінде шикізатты көлемдік беру жылдамдығы 160 сағ^{-1} , температурасы 550°C болғанда конверсия $97,7\%$, ал ароматты көмірсутектердің шығымы $41,2\%$ -ды құрады. Шикізатты көлемдік беру жылдамдығын 1200 сағ^{-1} -қа дейін арттырғанда конверсия $68,9\%$ -ға дейін төмендеді, сұйық фазаның шығымы $23,2\%$ -ды құрады. Сұйық катализаттың сапалық және сандық құрамы шикізатты көлемдік беру жылдамдығына айтарлықтай тәуелді. Бензолдың шығымы көлемдік жылдамдығы $160\text{-}1200 \text{ сағ}^{-1}$ аралығында өсуіне қарай $29,6\%$ -дан $12,1\%$ -ға, ал толуолдікі $42,0\%$ -ден $29,5\%$ -ға дейін төмендеді. Этилбензолдың шығымы $11,0 - 15,6\%$ шамасында өзгереді. Ароматты көмірсутектердің түзілуі бойынша $W=480 \text{ сағ}^{-1}$ жағдайында селективтілігі $46,8\%$ -ды құрады.

КПП-6 катализаторында пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесінде температура (3-Кесте)

3-Кесте – КПП-6 катализаторында 380 сағ^{-1} көлемдік беру жылдамдығында пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесіне температураның әсері

$T_{\text{тәжірибе}}, ^\circ\text{C}$	Баст. газ	350	400	450	Баст. газ	500	550	600
Конверсия C_3 , %		41,8	40,5	42,6		36,0	30,4	38,1
Конверсия C_4 , %		-	-	-		17,2	67,8	89,3
Сұйық фаза, %		23,7	25,5	27,0		31,4	35,9	39,0
Селект. АрК, $\text{C}_3\%$		56,7	63,0	63,4		87,2	-	-
Селект. АрК, $\text{C}_4\%$		-	-	-		-	52,9	43,7
Сұйық фаза құрамы, %								
Бензол		1,5	4,2	6,8		16,6	27,3	33,8
Толуол		20,5	36,5	44,2		46,5	45,8	39,8
Этилбензол		29,1	30,2	28,6		17,1	12,6	7,6
Ксилолдар		4,1	7,0	4,4		4,5	3,6	2,6
$\text{C}_5\text{-C}_6$		11,6	6,1	4,2		7,9	3,1	7,0
C_{8+}		33,2	16,0	11,8		7,4	7,6	9,2
Газ фаза құрамы, %								
Метан	-	0,8	0,9	8,8	-	10,7	12,9	18,3
Этан	5,3	5,9	5,1	6,6	0,6	7,3	12,1	16,2
Этилен	-	1,0	1,2	2,3	-	14,0	14,5	15,9
Пропан	28,2	36,9	37,5	35,0	55,1	41,0	45,1	38,8
Пропилен	38,0	1,6	1,9	3,0	21,0	7,7	7,9	8,3
Изо-бутан	16,9	25,1	24,0	18,8	12,6	4,8	1,1	0,3
Н-бутан	10,0	20,9	25,7	21,9	9,3	10,7	4,1	0,9
Изобутилен	1,1	1,9	1,6	1,5	1,4	3,4	2,3	1,3
Бутилен	0,5	5,9	2,1	2,1	-	0,4	-	-

$350\text{-}600^\circ\text{C}$ -қа дейін өскенде C_3 конверсиясы сәл төмендейді, ал 600°C -қа дейін жоғарылағанда C_4 конверсиясы $17,2\%$ -ден $89,3\%$ -ға өседі. Температура $350\text{-}600^\circ\text{C}$ -қа дейін артқанда, бензолдың шығымы $1,5\%$ -тен $33,8\%$ -ға дейін артты. Толуолдың максималды шығымының мәні 500°C -та $46,5\%$ -ды құраса, температура өскенде біршама төмендейді. Осы жағдайда этилбензолдың шығымы $29,1\%$ -ден $7,6\%$ -ға дейін азайды. Ксилолдың үлесі $2,6\text{-}7,0\%$ аралығында болады. Ароматты көмірсутектердің (АрК) жалпы шығымы $23,7\%$ -ден $39,0\%$ -ға дейін артады ($350 - 600^\circ\text{C}$).

Шикізатты көлемдік беру жылдамдығының пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесіндегі КПП-6 катализаторының активтілігі мен селективтілігіне әсерін зерттеулері жүргізілді (4-кесте).

4-кестеде берілген мәндерден КПП-6 катализаторында температура 550°C және шикізатты көлемдік беру жылдамдығы 160 сағ^{-1} жағдайында пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесінде C_4 конверсиясы $89,5\%$ -ға, ароматты көмірсутектердің шығымы $59,8\%$, селективтілігі $66,8\%$ -ды құрады. Шикізатты көлемдік беру жылдамдығын 900 сағ^{-1} арттырғанда конверсия $66,1\%$ -ға, сұйық фазаның шығымы $21,6\%$ -ға төмендейді.

4-Кесте – КПП-6 катализаторындағы 550°C температурада пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесіне шикізаттың көлемдік беру жылдамдығының әсері

W, көлемд.жылд., сағ ⁻¹	Баст. газ	160	260	380	720	900
Конверсия C ₃ , %		15,8	20,5	13,4	7,2	13,4
Конверсия C ₄ , %		89,5	86,2	85,9	75,1	66,1
Сұйық фаза, %		59,8	42,2	37,2	23,1	21,6
Селект. АрУ, C ₄ %		66,8	49,0	43,3	30,8	32,7
Сұйық фаза құрамы, %						
Бензол		28,7	28,3	26,5	26,4	24,3
Толуол		44,1	45,1	46,0	46,3	47,7
Этилбензол		12,1	12,0	13,0	13,5	14,9
Ксилолдар		3,5	3,5	3,5	3,6	3,7
C ₅ -C ₆		2,4	2,1	3,6	3,2	2,3
C ₈₊		9,2	9,0	7,4	7,0	7,1
Газ фаза құрамы, %						
Метан		11,2	18,1	14,6	11,8	12,1
Этан	4,2	12,9	14,9	12,8	9,4	9,5
Этилен		19,8	12,7	13,8	12,5	13,0
Пропан	29,8	47,4	43,7	46,6	49,1	44,3
Пропилен	32,7	5,2	6,0	7,5	8,9	9,8
Изо-бутан	20,2	0,8	0,7	0,8	1,2	1,8
Н-бутан	9,3	1,5	2,4	2,2	4,3	6,0
Изобутилен	2,6	1,2	1,5	1,7	2,8	3,5
Бутилен	1,2	ізд.	ізд.	ізд.	ізд.	ізд.

Алынған нәтижелерді талдағанда, сұйық катализаттың сапалық және сандық құрамы шикізатты көлемдік беру жылдамдығының артуынан айтарлықтай өзгермейді. Бензолдың шығымы 24,3-28,7%, толуол 44,1-ден 47,7-ге, этилбензол 12,1-ден 14,9%, ксилол 3,5-3,7% аралықтарында өзгереді. Шикізаттың көлемдік жылдамдығын арттырғанда ароматты көмірсутектер түзілу бойынша селективтілігі 66,8% -дан ($W=160 \text{ сағ}^{-1}$) 32,7%-ға ($W=900 \text{ сағ}^{-1}$) дейін төмендейді.

Ағынды қондырғыда атмосфералық қысымда температураны 350-ден 600°C аралығында және шикізаттың көлемдік жылдамдығын 160 ден 1250 сағ^{-1} аралығында өзгерте отыра (катализатор көлемі 500мл) пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесінде КПП-6 катализаторына пилоттық сынақтар жүргізілді.

5-кестеде берілген мәліметтер КПП-6 катализаторында пропан-пропилен қоспасын көлемдік жылдамдығы 380 сағ^{-1} жағдайында өңдеу кезінде газ және сұйық өнімдер бөлінетінін көрсетеді. Сұйық фазада ароматты көмірсутектер (бензол, толуол, этилбензол, ксилолдар), ал газ фазада C₁-C₄ көмірсутектер мен сутегі кездеседі.

КПП-6 катализаторында пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесінде температураның 350-ден 600°C-қа дейін өскенде C₃ конверсиясы 50,6% болды. Ал, C₄ конверсиясының максималды мәні 100%-ға 600°C-та жетті. Температура 350-ден 550°C-қа дейін артқанда ароматты көмірсутектердің шығымы 18,5-тен 24,6%-ға өсіп, 600°C-та 20,0%-ға төмендеді. C₄ бойынша АрК түзілуінің максималды селективтілігі 66,9%-ды құрады (5-кесте).

Температура 350-ден 600°C-қа өскенде толуолдың шығымы 15,4-тен 500°C-та 39,6%-ға өсіп, одан кейін 31,7%-ға төмендейді (600°C). Этилбензолдың мөлшері экстермалды өзгереді: максималды шығымы 400 °C-та 34,8% -ды құрады, температура жоғарылап 600°C-қа жеткенде 8,3%-ға дейін азаяды. Катализаттағы бензолдың мөлшері (350°C) 1,4%-дан 600°C 23,3%-ға артады. Ксилолдың катализаттағы үлесі көп емес 2,6-8,0% аралығында болды.

Бастапқы шикізат көмірсутектерінің КПП-6 катализаторындағы крекингісі ПК-19 қарағанда төмендеу болып келеді. Метанның шығымы 0,3 - 19,3% аралығын қамтиды. Этанның шығымы температура 350°C-тан 600°C-қа дейін өскенде сәйкесінше 4,7% бен 36,6% мәнге ие болды.

5-Кесте – КПП-6 катализаторында 380 сағ⁻¹ көлемдік беру жылдамдығында пропан-пропилен коспасын өңдеу процесіне температураның әсері

Т _{тәжірибе} , °С	Баст. газ	350	400	450	500	550	600
Конверсия С ₃ , %		45,9	36,6	13,0	14,2	20,3	50,6
Конверсия С ₄ , %				16,2	33,3	93,7	100
Сұйық фаза, %		18,5	20,2	21,7	22,3	24,6	20,0
Селект. АрК, С ₃ %		40,3	55,2	-	-	-	39,5
Селект. АрК, С ₄ %					66,9	26,3	20,0
Сұйық фаза құрамы, %							
Бензол		1,4	3,7	8,2	13,4	22,9	23,3
Толуол		15,4	31,0	37,0	39,6	37,1	31,7
Этилбензол		21,8	34,8	19,6	18,5	10,3	8,3
Ксилолдар		4,3	8,0	5,6	5,3	3,2	2,6
С ₅ -С ₆		38,0	3,4	18,3	13,4	15,1	18,3
С ₈₊		19,1	19,1	11,3	9,8	11,4	15,8
Газ фаза құрамы, %							
Метан	-	0,3	0,7	6,5	4,8	13,6	19,3
Этан	4,2	4,7	4,2	7,1	10,4	22,7	36,6
Этилен	-	0,7	1,5	4,1	9,0	11,8	13,2
Пропан	29,8	30,9	37,6	50,7	48,1	44,6	25,1
Пропилен	32,7	2,9	2,0	3,7	5,5	5,2	5,8
Изо-бутан	20,2	21,8	21,9	12,9	5,2	0,3	-
Н-бутан	9,3	27,7	26,7	12,3	14,1	0,9	-
Изобутилен	2,6	3,3	1,6	1,5	2,3	0,9	-
Бутилен	1,2	7,7	3,8	1,2	0,6	-	

6-Кесте – Пропан-пропилен коспасын өңдеу процесінде КПП-6 модифицирленген цеолитқұрамды катализатордың тұрақтылық жұмысы

	Баст. газ	Катализатордың регенерациясыз жұмыс ұзақтылығы, сағ.									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Конверсия, %		86,4	88,3	93,9	96,6	96,1	90,7	77,6	75,4	76,8	76,8
Сұйық фаза, %		19,7	20,2	20,4	20,7	17,4	14,2	15,1	14,6	13,1	13,6
Сұйық фаза құрамы, %											
Бензол		27,6	29,4	29,9	28,9	30,1	28,4	26,0	26,6	24,4	23,4
Толуол		42,7	42,3	40,3	44,5	41,3	41,7	43,1	42,5	40,1	38,1
этилбензол		11,9	10,6	9,7	10,7	9,9	10,4	12,8	13,3	19,8	17,5
ксилол		3,8	3,4	3,1	3,3	3,1	3,2	3,9	4,0	3,7	8,4
С ₅ -С ₆		2,2	2,1	4,2	0,3	2,9	3,4	2,4	3,3	4,6	5,8
С ₈₊		11,8	12,2	12,8	12,3	12,7	12,9	11,8	10,3	7,4	6,8
Газ фаза құрамы, %											
Метан		19,4	14,5	16,0	16,2	14,3	15,6	12,2	8,6	10,4	10,0
Этан	3,4	16,8	21,1	22,1	25,7	24,8	21,7	13,1	15,5	16,3	16,7
Этилен		3,8	4,5	6,2	2,8	5,8	6,0	7,5	9,4	6,6	8,2
Пропан	29,4	51,7	51,5	49,1	51,1	49,9	48,2	52,3	50,0	52,6	50,2
Пропилен	26,2	2,7	3,6	4,1	2,8	3,6	4,7	5,7	6,4	4,6	5,4
Изобутан	23,9	2,9	1,8	1,1	0,5	0,6	0,9	2,2	3,0	2,4	1,9
н-бутан	8,9	2,7	2,2	1,4	0,9	1,0	1,8	5,7	5,9	5,2	5,7
Изобутилен	5,8	ізд.	0,8	ізд.	ізд.	ізд.	1,1	1,3	1,2	1,9	1,9
Бутилен	2,4	-	-	-	ізд.	-	ізд.	ізд.	ізд.	ізд.	-

Пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесінде КПП-6 модифицирленген цеолитқұрамды катализаторының жұмысының тұрақтылығы зерттелінді. Зерттеуді 550°С пен $W=380\text{сағ}^{-1}$ жағдайында өтті (6-кесте). 6-кестеде берілген мәндерден көрінгендей, катализатордың алғашқы бес сағат жұмысында конверсиясы 86,4-тен 96,1%-ға артты. Сұйық фазаның шығымы 17,4-20,7% аралығында болды. Катализатордың жұмыс ұзақтығы артқанда конверсия азаяды және 10 сағаттан соң конверсиясы 76,8%-ға ие болды. Осы жағдайда катализатордың алғашқы бес сағатында бензолдың шығымы 27,6-дан 30,1%-ға артты, 10 сағаттан соң 23,4%-ға түсті. Толуолдың шығымы бензолға карағанда көбірек және 38,1- 44,5% аралығын қамтиды.

Этилбензолдың шығымы 9,7-19,8%, ал ксилолдікі 3,1- 8,4% . Газ фазада C_1-C_4 көмірсутектері анықталды. Метанның шығымы көп емес және де реакцияның жүру ұзақтығы артқан сайын 19,4-тен 10,0%-ға төмендейді. Этанның үлесі 13,1-25,7% құрайды.

КПП-6 және ПК-19 модифицирленген цеолитқұрамды катализаторында конверсия мен ароматты көмірсутектердің шығымының температура мен шикізатты көлемдік беру жылдамдығы арасындағы тәуелділік анықталды.

Пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесінде зерттелген катализаторларда конверсия 89,3-100,0% болғанда ароматты көмірсутектердің ең жоғары шығымы 39,0-45,0%-ды құрайды және АрК бойынша селективтілігі 45,0-52,0% құрады. Зауыт шикізатын (пропан-пропилен фракциясы) өңдеу процесінде ПК-19 және КПП-6 катализаторларын ірілендірілген лабораториялық қондырғыларда сынағанда конверсия мен ароматты қосылыстарының шығымының максималды мәні шикізатты көлемдік беру жылдамдығы $160-380\text{сағ}^{-1}$ және температурасы $550-600^\circ\text{C}$ болғанда байқалады.

Қорытынды. Тиімді полифункционалды катализаторлар мен жеңіл көмірсутектерден ароматты көмірсутектер алу технологиясы жасалды. Пилоттық сынақтар нәтижелерінің негізінде жеңіл көмірсутектерден ароматты көмірсутектерді алуға тәжірибелік-өндірістік сынақтарды жүргізуге КПП-6 катализаторы ұсынылады. Жеңіл көмірсутектерді ароматтандыру процесінің бірсатылы технологиясы $500-600^\circ\text{C}$ аралығында, атмосфералық қысымда, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы $160-380\text{сағ}^{-1}$ жағдайында, ароматты көмірсутектер жоғары шығымымен стационарлы ағынды қондырғыда алынады. Ароматты көмірсутектерді алатын тәжірибелік-өндірістік қондырғы тікелей каталитикалық қондырғысы жанында орналасып, бөлінген газдардан ароматты көмірсутектер алуға жол ашады.

Зерттеулерді қаржыландыру қоры: мақалада ұсынылған нәтижелер ҚР білім және ғылым министрлігінің "Табиғи қорларды, шикізат пен өнімдерді тиімді пайдалану" басым бағыты бойынша қолданбалы ғылыми зерттеулер бағдарламасының шеңберінде қаржыландырылған №0115РК00910 жобаның тақырыбында алынды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Миначев Х.М., Дергачев А.А. Создание и исследование цеолитных каталитических систем для превращения низкомолекулярных углеводородов в ценные химические продукты // Известия РАН. Сер.хим. – 1998. - № 6. - С. 1071-1080.
- [2] Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Модифицированные пентасил-содержащие катализаторы для ароматизации углеводородных газов // Химия и технология топлив и масел. – 2001. - № 5. - С. 33-36.
- [3] Дергачев А.А., Лапидус А.Л. Каталитическая ароматизация низшихалканов// Российский химический журнал. – 2008. - Т. LI, -№ 4. - С. 15-21.
- [4] Дедов А.Г., Моисеев И.И., Локтев А.С., Кузнецов Н.Т., Кецко В.А., Пархоменко К.В., Карташев И.Ю. Каталитический синтез базовых нефтехимических продуктов на основе алканов C_1-C_4 // Химия и технология топлив и масел. -2005. -№ 2.- С. 35-40.
- [5] Расулов С.Р., Мустафаева Г.Р., Махмудова Л.А. Перспективные катализаторы ароматизации пропана // Нефтепереработка и нефтехимия. -2012. -№ 2. -С. 36-41.
- [6] Лапидус А.Л., Козлов А.М., Худяков Д.С., Дергачев А.А. Ароматизация пропан-бутановой фракции на модифицированном пентасиле // Газохимия. – 2010. - № 6. – С.16-18.
- [7] Мамонов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // Успехи химии. -2013. -Т. 82. -С. 567-585.
- [8] Ширязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Мансуров И.С. Основные проблемы, особенности и перспективы переработки нефтезаводских газов // Нефтехимия. -2010. -№ 1. -С. 32-35.
- [9] Хасанова Э.И., Назмиева И.Ф., Зиятдинов А.Ш., Салахов И.И., Копылов А.Ю. Изучение процесса ароматизации пропана на цеолитсодержащем катализаторе с различным отношением Si/Al // Нефтехимия. -2012.- Т. 52, - № 2.- С. 97-103.
- [10] Мустафаева Г.Р., Салимова Н.А., Расулов С.Р. Технология переработки газов каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия. -2012.- № 5. -С. 36-38.
- [11] Туктин Б., Закумбаева Г.Д., Смагулов Р., Токтабаева Н.Ф. Каталитическое превращение сжиженного нефтяного газа в ароматические углеводороды // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - № 6. - С. 35-37.
- [12] Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н, Виленский Л.М., Иняева Г.В., Немира К.Б., Нефедов Б.К. Новые технологии «САПРнефтехим» переработки углеводородного сырья с использованием цеолитсодержащих катализаторов. Сообщение 1. Переработка попутных нефтяных газов, широких фракций легких углеводородов и отходящих нефтезаводских парафинсодержащих газов в ароматические углеводороды // Катализ в промышленности. -2002. -№ 2. -С. 44-50.
- [13] Мегедь А.А., Аджиев А.Ю., Корсаков С.Н., Севостьянова С.Ф. Ароматизация низших парафинов в процессе аркон // Нефть, газ и бизнес. – 2003. - №3. – С.55-57.
- [14] Каратун О.Н. Влияние различных модификаторов на превращение фракции низкомолекулярных углеводородов // Химия и химическая технология. - 1999. – Т.42, вып.2. – С.69-73.

- [15] Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Превращение пропан-бутановой фракции на модифицированных пентасилсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2000. - №12. - С.28-34.
- [16] Восмерилов А.В., Ермаков А.Е., Восмерилов Л.Н., Федяк Т.А., Иванов Г.В. Превращение низших алканов в присутствии наночастиц металлов, нанесенных на цеолитную матрицу // Кинетика и катализ. - 2004. - Т.45, №2. - С.232-236.
- [17] Каратун О.Н., Дорогощинский А.З. Использование пропан-пропиленовой фракции процесса каталитического крекинга для получения высокооктановых компонентов автомобильных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1999. - №2. - С. 27-30.
- [18] Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Стабильность пентасилсодержащих катализаторов при ароматизации бутановой фракции // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - №2. - С. 32-33.
- [19] Восмерилова Л.Н., Седой А.С., Восмерилов А.В. Ароматизация низших алканов в присутствии наночастиц циркония, нанесенных на цеолитную матрицу. // Нефтепереработка и нефтехимия. -2007. - №4. - С. 20-23.
- [20] Лapidус А.Л., Крылова М.В., Маслов И.А., Ментюков Д.А. Превращения пропилена в присутствии высококремнеземных цеолитов. // Нефтехимия. - 2003. - Т.43, №1. - С.38-41.

REFERENCES

- [1] Minhachev H.M., Dergachev A.A. Izvestia NAN RK, Seria Himii i Tehn. **1998**, 6, 1071-1080. (in Russ.)
- [2] Ahmetov A.F., Karatun O.N. Himia I tehnologia topliv I masel. **2001**, 5, 33-36. (in Russ.)
- [3] Dergachev A.A., Lapidus A.L. Russian chemical journal. **2008**, LI, 4,15-21. (in Russ.)
- [4] Dedov A.G., Moiseev I.I., Loctec A.S. etc. Himia I tehnologia topliv I masel. **2005**, 2, 35-40. (in Russ.)
- [5] Rasulov S.R., Mustafaeva G.R., Mahmudova L.A. Neftepererabotka i neftehimia. **2012**, 2, 36-41. (in Russ.)
- [6] Lapidus A.L., Kozlov D.S., Hudiaikov D.S., Dergachev A.A. Gazohimia, **2010**, 6, 16-18. (in Russ.)
- [7] Momonov N.A., Fadeev E.V., Grigoriyev D.A. etc. Uspehii Himii. **2013**, 82, 567-585. (in Russ.)
- [8] Shirizzdanov R.R., Rahimov M.N., Mansurov I.S. Neftehimia. **2010**, 1, 32-35. (in Russ.)
- [9] Hasanova A.I., Nazmeva I.F., Ziadinov A.Sh., Salahov I.I., Kopylov A. Neftehimia. **2012**, 2, 97-103. (in Russ.)
- [10] Mustafaeva G.R., Salimova N.A., Rasulov S.R. Neftepererabotka i neftehimia. **2012**, 5, 36-38.
- [11] Tuktin B.T., Zakumbaeva F.D., smagulova R., Toktabaeva N.F. Neftepererabotka i neftehimia. **2008**, ..5-37. (in Russ.)
- [12] Falkeevich G.S., Rostanin N.N., Vilenski L.M. etc. Catalysis in industry **2002**, 2, 44-50. (in Russ.)
- [13] Meged A.A., Adjiev A.I., Korsakov S.N. Neft, gas I bizness. **2003**, 3, 55-57.
- [14] Karatun O.N. Himia I tehnologia topliv I masel. **1999**, 42, 69-73. (in Russ.)
- [15] Akhmetov A.F., Karatun O.N. Neftepererabotka i neftehimia, **2000**, 12, 28-34. (in Russ.)
- [16] Vosmerikov A.V., Ermakov A.E., Vosmerikov L.N., Fedtschak T.A., Ivanov G.V. Kinetics and Catalysis. **2004**, 2, 232-236. (in Russ.)
- [17] Karatun O.N., Dorogochinsky A.Z. Neftepererabotka i neftehimia. **1999**, 2, 27-30. (in Russ.)
- [18] Akhmetov A.F. Karatun O.N. Himia I tehnologia topliv I masel. **2002**, 2, 32-33. (in Russ.)
- [19] Vosmerikov A.V., Sedoi A.E., Vosmerikov L.N. Neftepererabotka i neftehimia. **2007**, 4, 20-23. (in Russ.)
- [20] Lapidus A.L., Krylov M.V., Maslov I.A., Mentyukov D.A/ Neftehimia, **2003**, 1,38-41. (in Russ.)

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАН-ПРОПИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Б.Т. Туктин, Н.Н. Нурғалиев, А.С. Тенизбаева, Б.М. Бағашарова

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

Ключевые слова: цеолитсодержащие катализаторы, пропан-пропиленовая фракция, легкие углеводороды, ароматические углеводороды, переработка

Аннотация. Приготовлены укрупненные партии (100-500 мл) модифицированных цеолитсодержащих катализаторов Zn-La-P(1%)-Fe/Al₂O₃-ZSM (КПП-6) и Zn-La-Fe/Al₂O₃-ZSM (ПК-19). Проведено их испытание в процессе переработки заводского сырья (пропан-пропиленовой фракции) в укрупненной проточной лабораторной установке при варьировании температуры от 350 до 600⁰С и объемной скорости подачи сырья 160-1200 ч⁻¹.

Проведены пилотные испытания катализатора КПП-6 9 в проточной установке (объем катализатора 500мл). При проведении пилотных испытаний определены оптимальные условия получения ароматических углеводородов из заводского сырья: максимальная конверсия и выход ароматических соединений при переработке пропан-пропилен фракции наблюдаются при скорости подачи сырья 160-380ч⁻¹ и температуре 500-600⁰С.

В результате лабораторных исследований разработаны эффективные полифункциональные катализаторы и технология переработки легких углеводородов в ароматические углеводороды. Согласно предлагаемой новой технологии превращение легких углеводородов в заданном направлении происходит в одну технологическую стадию. Процесс может быть осуществлен с применением новых катализаторов полифункционального действия, которые способны одновременно ускорять несколько реакций, протекающих по различным механизмам.

На основании результатов пилотных испытаний для проведения опытно-промышленных испытаний рекомендуется катализатор КПП-6. Опытнo-промышленная установка получения ароматических углеводородов, расположенная в непосредственной близости установки каталитического крекинга, может обеспечить переработку образующихся газов в ароматические углеводороды.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 28 – 35

UDC 541.13

**SYNTHESIZING COAGULANT IN POLARIZATION VARIABLE SHOCK
SERIES-CONNECTED ELECTROLYSER CONTAINING IRON
AND ALUMINIUM ELECTRODES**

A.E. Konurbaev, A.B Baeshov, G.N.Ibragimova

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

Abibulla.kon@mail.ru, bayeshov@mail.ru

Key words: iron, aluminum electrolysis, the concentration of coagulant polarization coagulation reagent electrode AC

Abstract. The objective is synthesize a mixed salt precipitate which obtained by polarization with industrial frequency alternating current and connected in iron aluminum electrodes. Dissolution process was studied on aluminum electrode in aqueous solution of 0.63 N NaCl and 0.1 N NaOH as well on iron electrode in aqueous solution of 5 N HCl with the method of electrolysis where flowing under the influence of the Alternating current (AC). Electrolysis was carried out in two series-connected containers with undivided electrode spaces. It is shown that by changing electrode density in the range of 100 - 300 A/m², current output of a pair iron electrode remained unchanged. But current output of a pair aluminum electrode was decreased from 132.6% to 20.8%. When increase the concentration of hydrochloric acid till 5 N where remained constant concentration of sodium hydroxide and sodium chloride, current output increased slightly on iron electrode from 60% to 64.7% and on pair of aluminum electrode from 118.1% to 120.1%. As the results of the studies in the range temperature of 20 -70°C, with its increase in dissolution of iron and aluminum is intensified. It is shown the possibility of synthesis mixed metal salts by polarized alternating current iron in hydrochloric acid, aluminum in chloride and sodium hydroxide. The composition of the salts were identified with Mossbauer spectroscopy and X-ray analysis.

ӘОЖ: 541.13

**ТЕМІР ЖӘНЕ АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОДТАРЫ БАР
ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЛЕРІН ТІЗБЕКТЕЙ ЖАЛҒАП
АЙНЫМАЛЫ ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ
КОАГУЛЯНТТЫ СИНТЕЗДЕУ**

А.Е. Конурбаев, А.Б. Баешов, Г.Н. Ибрагимова

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

Түйін сөздер: темір, алюминий, электролиз, концентрация, коагулянт, поляризация, коагуляция, реагент, электрод, айнымалы ток.

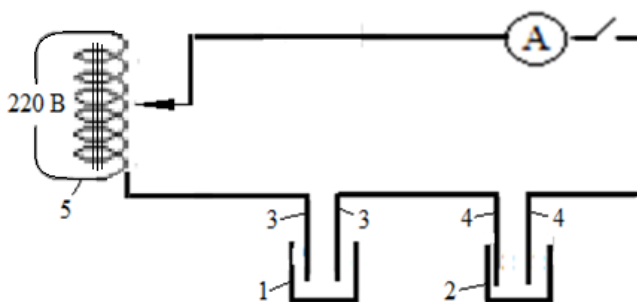
Аннотация. Жұмыстың мақсаты темір және алюминий электродтарын тізбектей жалғап өндірістік жиіліктегі айнымалы тоқпен поляризациялау арқылы түзілген аралас тұз тұнбасын синтездеу болып табылады. «Алюминий-темірден» құрылған электродтар жұбының жиілігі 50 Гц-ке тең айнымалы тоқтың әсерімен жүретін электролиз кезінде алюминий электродтары – NaCl 0,63 Н, NaOH – 0,1Н, ал темір электродтары – 5Н HCl сулы ерітінділерінде еру процесі зерттелген. Электролиз тізбектей жалғанған электродтық кеңістіктері бөлінбеген екі ыдыста жүргізілді. Тоқ тығыздығын 100 – 300 А/м² интервалында өзгертіліп отырған тоқ тығыздығының шамасына қарай темір жұп электродының еруінің тоқ бойынша

шығымы өзгеріссіз қалып, ал алюминий жұп электродының еруінің тоқ бойынша шығымы 132,6%-дан 20,8% дейін төмендейтіні көрсетілген. Натрий хлориді мен натрий гидроксидінің концентрациясын тұрақты етіп, тұз қышқылы концентрациясы 5Н дейін жоғарылаған кезде, темірдің еруінің тоқ бойынша шығымы 60%- дан 64,7%- дейін, ал алюминий жұп электроды 118,1%- дан 120,1% дейін аздап өседі. 20 -70⁰С аралығындағы интервалда жүргізілген эксперименттер көрсеткендей, температура жоғарылығы сайын темір мен алюминийдің еруі қарқындай түседі. Темір тұз қышқылында, ал алюминийдің натрий хлориді мен натрий гидроксидінде айнымалы токпен поляризациялау кезінде аталмыш металдардың аралас тұздарын синтездеуге болатыны көрсетілді. Тұздардың құрамы мессбауэрлік және рентгенофазалық анализбен идентификацияланды.

Темір және алюминий металдары – механикалық, физика-химиялық және химиялық қасиеттерінің ерекшеліктерінің арқасында – құрылыста, машина құрасыруда, электротехникада, прибор жасауда және т.б. көптеген салаларда кеңінен қолданыс тауып келеді. Осыған орай, көрсетілген кәсіпорындарда олардың лом және жаңқа түріндегі металл қалдықтары өте көп мөлшерде түзіледі. Бұлар әдетте белгілі рентабелсіз гидрометаллургиялық, химиялық және термиялық әдістермен қайта өңделеді, ал көп жағдайда мүлдем өңделмейді. Сондықтан, қалдықтар түріндегі шыққан бұл металдардан, ауыз су тазалау технологиясында коагулятор ретінде қолданылатын қосылыстарын алудың қарапайым, принципіальді жаңа әдістерін жасау бүгінгі актуальді проблемалардың бірі. Ауыз су тазалау мен дайындауда қолданылып жүрген барлық әдістер, коагулянттарды пайдаланумен, яғни алюминий мен темір тұздарының көмегімен іске асырылып келеді [1-4,12-20]. Осыған байланысты аталған қосылыстарға деген сұраныс өте жоғары және оларды алудың тиімді және арзан әдісін жасау өзекті мәселенің бірі және келешегі зор.

Экономикалық тұрғыдан қарағанда металдарды электросинтездеу арқылы қосылыстарын алу еңбек жағдайын оңайлатады. Сондай-ақ, өндірістік жиіліктегі айнымалы токты қолдану басқа әдістермен салыстырғанда анағұрлым арзандау және ұтымды екендігін көптеген кейінгі ғылыми жұмыстарда көрсетілген [6-11].

Осы ғылыми зерттеу жұмысымызда өндіріс қалдықтары болып табылатын алюминий және темір электродтары салынған бір-бірімен тізбектеліп жалғанған электролизерлерде бөлме температурасында жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен (алюминий электродтарын - NaCl 0,63 Н, NaOH – 0,1Н сулы ерітінділерінде, ал темір электродтарын – 5Н HCl ерітіндісінде) поляризациялағандағы электрохимиялық еру заңдылықтары зерттелді. Электролиз тізбектей жалғанған екі бөлек көлемдері 100 мл электролизерлерде жүргізілді (1-сурет). Электролиз барысында әрбір ұяшықтардан өткен электр мөлшерінің шамасы бірдей болды және алюминий, темір электродтарының ауданы -10 см² бірдей болғандықтан, әр электродтағы тоқ тығыздықтары да өзара тең мәнге ие болады.



1-сурет. Fe-Fe және Al-Al электродтары бар электролизерлерді өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі металдардың еруін зерттеуге арналған қондырғының принципіальді схемасы: 1, 2- электролизерлер; 3- алюминий электродтары; 4- темір электродтары; 5- айнымалы ток көзі - ЛАТР; 1-электролизерде: NaCl–0,63Н, NaOH-0,1Н ерітіндісі, 2-электролизерде: 5Н HCl электролиті

Қалыптасқан түсінік бойынша айнымалы токпен поляризацияланған металл, анодтық жартылай периодта өз иондарын түзе тотығып, ал катодтық жартылай периодта ол иондар қайта тотықсыздануы керек. Әдетте, потенциалы теріс металл электродтарын айнымалы токпен поляризацияланғанда, анодтық жартылай периодта тотығу реакциясы жүреді:



ал электрод айнымалы тоқтың катодты жартылай периодында болғанда, потенциалдары теріс болғандықтан металл иондары қайта тотықсыздана алмайды, сол себепті бейтарап ортада - су молекуласының тотықсыздану реакциясы іске асады:



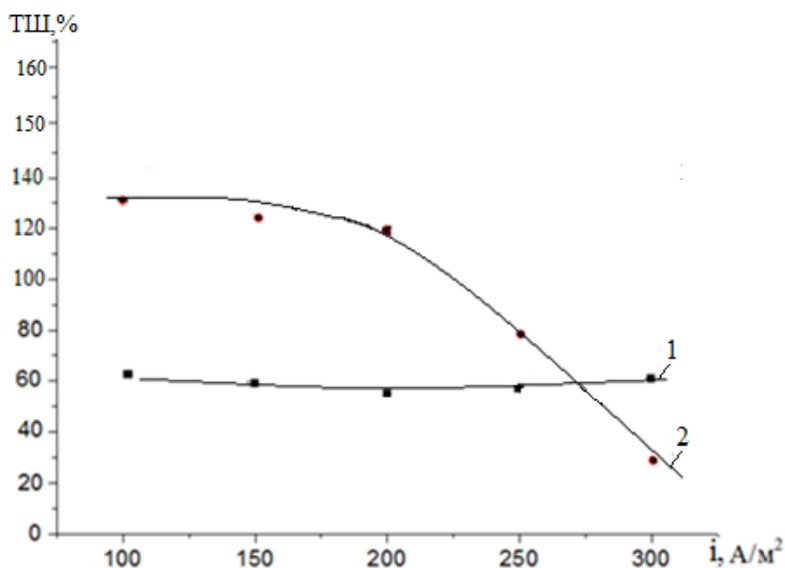
ал, қышқыл ортада- сутек иондары разрядталады:



Ластанған суды коагулянттармен тазалау кезінде ерітінді көлемінде гидроксид және металл иондары бір-бірімен әрекеттесіп, әдетте металл гидроксидтері түзілуіне жағдай туындайды. Металл гидроксидтердің ерігіштігінің төмендігіне байланысты тұнба түзіледі де, күрделі физика-химиялық процестер мен гидролиз нәтижесінде суда жүзгіндер пайда болады.

Алдымен, электролиз процесінде тізбектеп жалғанған электролизерлерде темір-темір, алюминий-алюминий жұп электродтарының (темір электродтары – 5Н НСІ ерітіндісінде, ал алюминий электродтары - NaCl – 0,63 Н, NaOH – 0,1Н ерітіндісінде) сулы ерітінділерінде өндірістік жиілігі 50 Гц айнымалы тоқпен поляризациялау кезінде еруінің тоқ бойынша еру шығымына (ТШ), электродтардағы тоқ тығыздығының әсері қарастырылды (2-сурет).

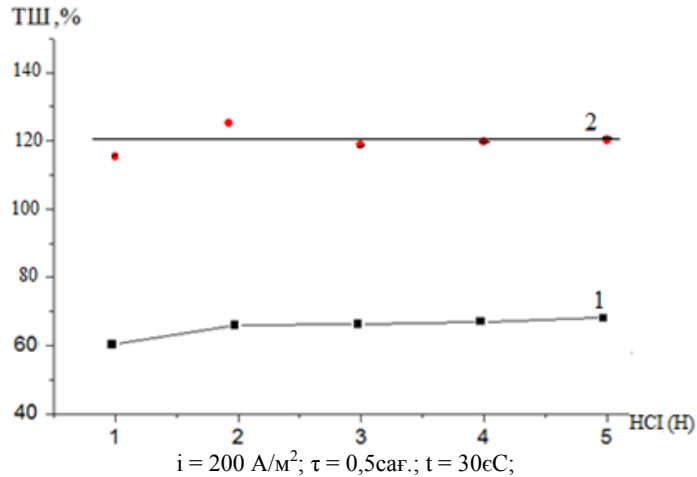
Зерттеу нәтижелері электродтағы тоқ тығыздығын 300 А/м² дейін жоғарылатқанда, темір жұп электродының еруінің тоқ бойынша шығымы өзгеріссіз қалып (1-қисық), ал алюминий жұп электродының еруінің тоқ бойынша шығымы 132,6%-дан 20,8% дейін төмендейтінін (2-қисық) көрсетті. Алюминий бетінде әр уақытта оксидтік қабаттың болуына байланысты, анодтық жартылай периодта, металдың еру кезінде тізбектен өтіп жатқан тоқтың формасы біршама өзгеретіндігі белгілі [5]. Шамалы осыған байланысты тізбектегі электролизердағы темір электролизері арқылы өтіп жатқан тоқ мөлшері мен формасы да өзгеріске ұшырайды. Сондықтан, темір электродтарының тоқ бойынша шығымы біршама тежелінеді. Ал осы электролизерлерді жекелей айнымалы тоқ электр тізбегіне жалғағанда, темір электродтарындағы еру тоқ шығымы 58,2-53 % мәндерінде тұрақтылық көрсетсе, алюминий электродтарының тоқ шығымы 165,5-51,3 % аралығында өзгеретінін анықтадық.



1-электролизерде - NaCl – 0,63 Н; NaOH – 0,1Н; 2-электролизерде - НСІ – 5Н; $\tau = 0,5$ сар; $t = 25\text{eC}$;
2- сурет – Айнымалы тоқпен поляризацияланған темір және алюминий жұптарының еруінің тоқ бойынша шығымына электродтағы тоқ тығыздығының әсері

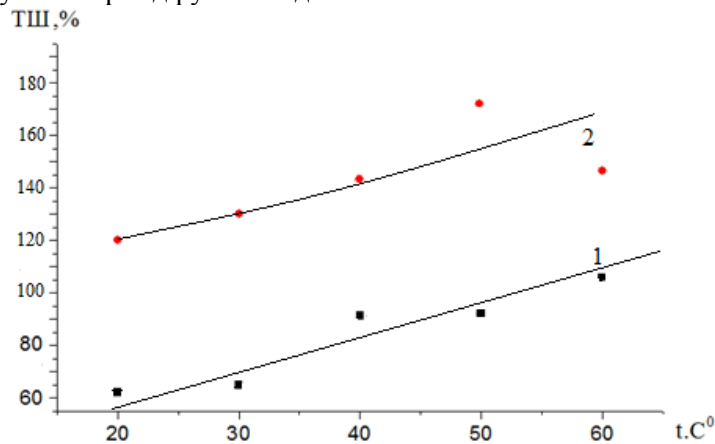
Зерттеулер нәтижесі электролизерлерді тізбектей жалғау кезінде металдардан айтарлықтай жоғары еру тоқ шығымымен жүретіндігін көрсетеді. Бұл алюминий электродының тотықты қабатының түзілу кезіндегі "фарадейлік түзету" құбылысы, металдардың еру процесін төменгі ток тығыздықтарында интенсифициретінін көрсетті.

Тізбектей жалғанған электролизердағы темір және алюминий жұп электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымына ерітінділер концентрациясының әсері зерттелді (3-сурет). Бірінші электролизердегі натрий хлориді мен натрий гидроксидінің концентрациясын тұрақты етіп, ал екінші электролизердегі тұз қышқылы концентрациясын 5Н дейін жоғарылатқанда, темір және алюминий жұп электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымының аздап жоғарылайтындығын көруге болады. Темір жұп электродының еруінің тоқ бойынша шығымы 1Н - 5Н концентрациясының аралығында 60%- дан 64,7%- дейін, ал алюминий жұп электроды 118,1%- дан 120,1% дейін аздап өседі. Демек, темір электродтарының еруінің ТШ алюминиймен салыстырғанда барлық уақытта төмен. Тұз қышқылы концентрациясын жоғарылатқанда, сутек және оттегі газдарының электрод бетінде бөліну жылдамдығының артуына байланысты, электрод маңындағы электролиттің рН мәнінің өзгерісі орын алады.



3-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған темір (1) – алюминий (2) жұп электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымына ерітінді концентрациясының әсері

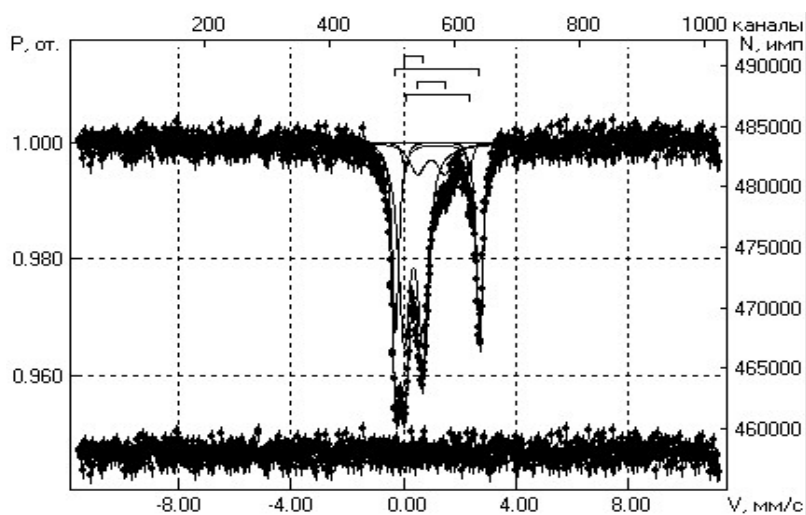
Келесі тәжірибелерде айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі темір және алюминий жұбының еруінің тоқ бойынша шығымына температураның әсері зерттелінді (4-сурет). Айнымалы токпен поляризациялау барысында электролит температурасын 60°C дейін жоғарылатқанда, темір жұп электродының еруінің тоқ бойынша шығымы 64,8%-дан 105,8%-ға дейін өсетіндігі көрсетілді. Ал алюминий жұп электродының тоқ бойынша шығымы (ТШ) 120,5%-дан 170,3% дейін жоғарылады. Бұл құбылыстарды жоғары температурада темір және алюминий беті оксидтік қабыршақтан аздап арылып, бұл металдардың электрохимиялық еруімен қатар химиялық еруі жылдамдығының артуымен түсіндіруге болады.



1 - NaCl – 0,63 Н; NaOH – 0,1Н; 2 - HCl - 5Н; $i = 200 \text{ A/m}^2$; $\tau = 0,5 \text{ с/аг}$;
4-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған темір (1)-алюминий (2) жұп электродтары еруінің тоқ бойынша шығымына электролит температурасының әсері

Айнымалы және тұрақты тоқтармен поляризацияланған электродтардың еру жылдамдығының әсері, тоқ берілмеген кездегі (холостой опыт) электродтың еру мөлшерлерімен салыстыра зерттедік. Бұл кезде химиялық еру процесінің үлесі 0,0003% -ды ғана құрады.

Электролизден кейін, электролиттерді өз-ара араластырып, буландыру, сүзу және кептіру нәтижесінде алынған аралас тұз тұнбасына мессбауэрлік (5-сурет), 1-кесте және рентгенфазалық (6-сурет) талдаулар жүргізілді.



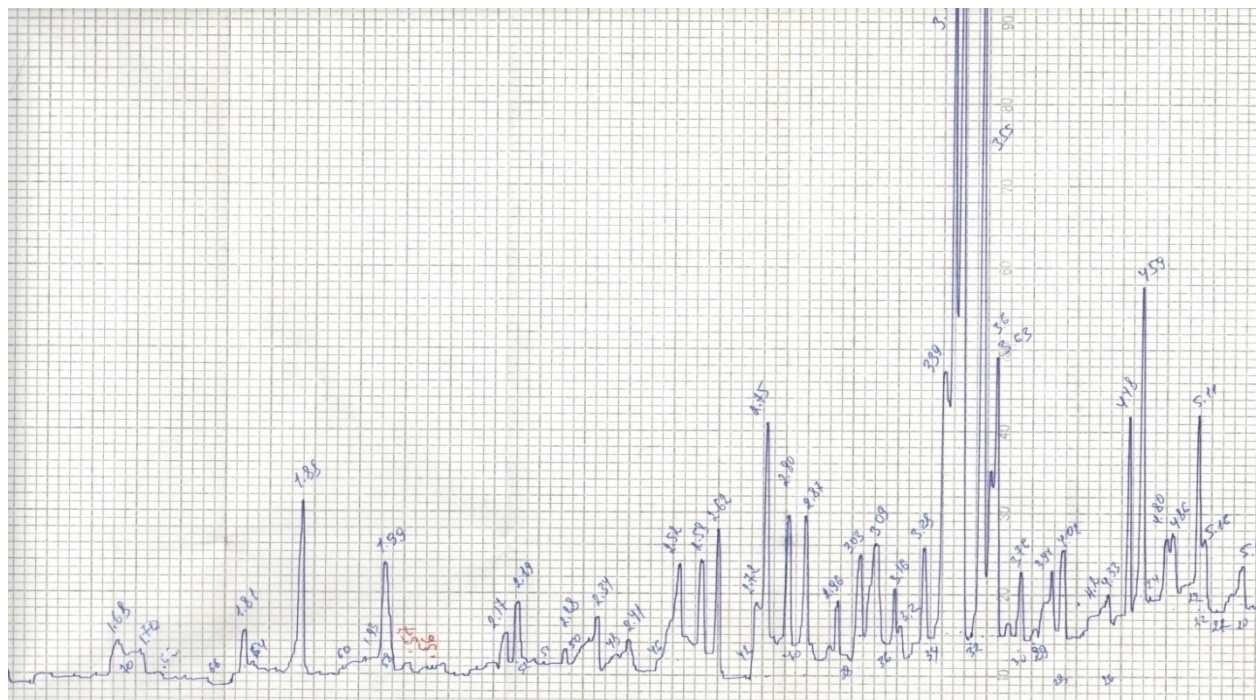
5-сурет – Тұз қышқылы және натрий хлориді мен натрий гидроксиді ерітінділерінде Al және Fe электродтарын ерітіп алынған қосылыстардың қоспасына Мессбауэрлік спектроскопия анализі

Кесте 1 - Al және Fe электродтарын ерітіп алынған қосылысты Мессбауэрлік спектроскопия әдісімен талдау нәтижесі

Үлгі	Is, мм/с	Qs, мм/с	S* отн., %	Үлгінің формуласы
Айнымалы тоқ	0,37	0,67	53	FeOOH мүмкін
	1,22	2,98	32	Fe ²⁺ Cl ₂ *4H ₂ O
	0,99	0,99	12	Fe ²⁺ тетраэдр
	1,21	2,27	4	Fe ²⁺ октаэдр

1-кестеде келтірілген Мессбауэрлік спектроскопиялық анализ нәтижелері, электролиз кезінде екі және үш валентті темір қосылыстары мен олардың гидроксидтері түзілетінін көрсетеді.

6-суреттегі рентгеннограммада көріп отырғанымыздай 2,82A⁰; 1,99A⁰; 1,63A⁰; 1,41A⁰ толқындарына сәйкес мәндер ASTM 6-696 картотекасында NaCl түзілгенін, 5,5A⁰; 4,2A⁰ толқындарына сәйкес мәндер ASTM 6-696 картотекасында – FeCl₂• 2H₂O түзілгенін, ал 3,25A⁰ толқындарына сәйкес мәндер Al₂O₃ түзілгенін көрсетті.



6-сурет – Электролиз нәтижесінде алынған қосылыстың рентгенограммасы

Алынған нәтижелерге сүйене отырып және зерттеу жұмыстарын қорытындылай келе, айнаымалы токпен поляризацияланған тізбектей жалғанған электролизерлерде - алюминий және темір жұп электродтарын тұз қышқылы және натрий хлориді мен натрий гидроксидтері ерітіндісінде еріткенде темірдің төмен үлесімен ерекшеленген, ал электролизден кейін электролиттерді араластырғанда темір-алюминийдің аралас тұздары түзілетін көрсетті. Бұл қосылысты су тазалау технологиясында аралас коагулянттар ретінде қолдануға болады.

Зерттеу жұмысының қаржылану көзі- Қазақстан республикасы Білім және ғылым министрлігінің Ғылым комитеті мемлекеттік мекемесінің 2015-2017 жылдары аралығында орындалынатын ғылыми зерттеулер жұмысының № 0296-ҒФ 4 гранты бойынша зерттелінді .

ӘДЕБИЕТ

- [1] Запольский А.К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. - Л.: Химия, 1987. -250с.
- [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 получение неорганических веществ, Lambert, Academic Publishing, Германия, 2012. -72с.
- [7] 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] Шут'ко 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] Қоңырбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибрагимова Г.Н., Мырышова А.С. Темір және алюминийдің аралас тұздарын электродтарды айнымалы токпен поляризациялау арқылы алу // *Известия НАН РК*. – 2015. – № 5. – С. 126-133.
- [19] Қоңырбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибрагимова Г.Н., Капсалямов Б.А. Алюминий электродтарын стационарлы емес токпен поляризациялау арқылы алюминий сульфатын алу // *Международная научно-практическая конференция по Гидроэкологии «Гидрология и инновационные технологии в водном хозяйстве»*. – 2015. С.213-218.
- [20] Ә.Е.Қоңырбаев, А.Б. Баешов, Г.Н.Ибрагимова, А.С. Мырышова. Анодты импульсті токпен поляризацияланған алюминий электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі еруі // *Известия НАН РК*. – 2016. – № 2. – С. 5-10.

REFERENCES

- [1] Zapolskiy A.K, Baran A. A. Koagulyanty and flocculants in water treatment processes. L. :Himya , **1987**, 1987-250p (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 "Ecwatech-98", 26-30 May, *Москва* , **1998**, 311 (in Russ)
- [3] IM Astrelin, V.A. Zapolskiy, S.V. Prikl. 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**, 372p (in Russ)
- [9] Drakinskij V.L, Koagulyaciya v tehnologii ochistki prirodnyh V.L, Drakinskij, L.P, Alekseeva, S.V, Getmancev, *M. : GUP VIMI*, **2005**, 576p (in Russ)
- [10] Kulskij L.A Instructions on application of the mixed alyumozhelezny coagulant for decolouration and clarification of water, *Izd-vo Akad. Arhitektury USSR*, **1985**, 106p (in Russ)
- [11] Potanina V.A. Efficiency of application of an alyumozhelezny coagulant for sewage treatment., *M. : 2005*, 369p (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**,176-180p (in Kaz)
- [13]Sorochenko V.F.Kompleksnaja himicheskaja obrabotka vody s ispol'zovaniem aljumosoderzhashhih othodov *M.:CNIITJenefehim*,**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] A. E. Konurbaev, A.B Baeshov, G.N. Ibragimova, A.S. Myryshova. Mixed salts of aluminium and iron with electrodes, the polarization of alternating current // proceedings of NAS RK. **2015**, 5, 126-133 p. (in Kaz)
- [19] A .E. Konurbaev, A.B., Bayeshov G. N., Ibragimova B. A., Kapsalyamov metal electrodes. aluminum sulfate stationary not to remove // aluminum through to polariz. //The international scientific and practical conference on Hydroecology "A hydrology and innovative technologies in a water management". – **2015**. Page 213-218 p. (in Kaz)
- [20] A.E. Konurbaev, A.B Baeshov, G.N.Ibragimova, A.S. Myryshova. Dissolution of aluminum electrode polarized by anodic impulse current in sulfuric acid // proceedings of NAS RK. **2016**. 2. 5-10 p. (in Kaz)

**СИНТЕЗИРОВАНИЕ КОАГУЛЯНТОВ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО СОЕДИНЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛЕЗНЫЙ И АЛЮМИНИЕВЫЙ ЭЛЕКТРОДЫ**

А.Е.Конурбаев, А.Б. Башов, Г.Н.Ибрагимова

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

Ключевые слова: железо, алюминий, электролиз, концентрация, коагулянт, поляризация, коагуляция, реагент, электрод, переменный ток.

Аннотация. Цель состоит в синтезировании осадка смешанной соли, полученной при поляризации переменным током промышленной частоты последовательно соединенных железного и алюминиевого электродов. Исследован процесс растворения алюминиевых электродов в водном растворе - NaCl 0,63 Н, NaOH – 0,1Н, а железных электродов в водном растворе 5Н HCl методом электролиза, протекающего под действием переменного тока частотой 50 Гц пары электродов «алюминий-железо». Электролиз проводили в последовательно соединенных двух емкостях с неразделенными электродными пространствами. Показано, что при изменении плотности тока в интервале 100 – 300 А/м² выход по току растворения пары железных электродов остается неизменным, а выход по току растворения пары алюминиевых электродов снижается с 132,6% до 20,8%. При повышении концентрации соляной кислоты до 5 Н, когда концентрации хлорида натрия и гидроксида натрия остаются постоянными, выход по току железа незначительно повышается с 60% до 64,7%, а пары алюминиевых электродов – с 118,1% до 120,1%. Как показывают результаты исследований, в диапазоне температур 20 -70 °С, с ее повышением растворение железа и алюминия интенсифицируется. Показана возможность синтезирования смешанных солей металлов путем поляризации переменным током железа в соляной кислоте, алюминия в хлориде натрия и гидроксида натрия. Состав полученных солей идентифицирован мэссбауэровским и рентгенофазовым анализом.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 36 – 41

THE ABSORPTION OF PHOSPHOROUS HYDROGEN BY SOLUTIONS OF COPPER (I, II) SALTS. Message 1.

A.K. Borangaziyeva, R.R. Abdreimova, Zh.U. Ibraimova,
* D.N. Akbayeva, G.O. Bugubayeva, G.S. Polimbetova

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

* Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: ak-bor@inbox.ru

Key words: phosphine, oxidation, copper, water, alcohol

Abstract. The oven gas after the electrothermal production of yellow phosphorus contains up to 95% of CO and 0,3-4% of impurity of phosphine, yellow phosphorus, hydrogen sulfide. They are characterized as flammable and potential of explosion, corrosion activity and high toxicity. The use of carbon monoxide as chemical raw materials or technological fuel is possible only after deep cleaning from phosphorus - and sulfur-containing impurities as they are catalytic poisons. Unlike the sour impurities which are removed by liquid or acid and main sorbents, the phosphine (PH₃) is neutralized only as a result of oxidation processes.

The objective of this research is selection of effective oxidation-reduction systems for low-temperature process of oxidation of phosphine in aqueous-alcoholic solutions, definition of optimum conditions. We have been revealed that at 25-70 °C in aqueous-alcoholic solutions of halogenides of CuX₂ copper (X = Cl, Br) absorption of phosphine goes quickly enough with formation of phosphorus acids. Methods of kinetics, redox-potentiometry, gas chromatography, complex of physical and chemical methods have determined the kinetics and optimum conditions of reaction. Due to the high rate and selectivity the water solutions of copper can be used for utilization of the highly toxic PH₃, which is contained in flue gases of phosphoric plants, to valuable phosphorus-containing products.

УДК 541.128.12:547.241

ПОГЛОЩЕНИЕ ФОСФОРИСТОГО ВОДОРОДА РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ МЕДИ (I, II). Сообщение 1.

A.K. Борангазиева, Р.Р. Абдреимова, Ж.У. Ибраимова,
* Д.Н. Акбаева, Г.О. Бугубаева, Г.С. Полимбетова

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

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

Ключевые слова: фосфин, окисление, медь, вода, спирт.

Аннотация. Печной газ электротермического производства желтого фосфора содержит до 95% СО и 0,3-4% примесей фосфина, желтого фосфора, сероводорода, которые характеризуются пожаро- и взрывоопасностью, коррозионной активностью и высокой токсичностью. Использование окиси углерода в качестве химического сырья или технологического топлива возможно только после глубокой очистки от фосфор- и серосодержащих примесей, так как они являются каталитическими ядами. В отличие от кислых примесей, которые удаляются жидкими или кислотно-основными сорбентами, фосфин (PH₃) обезвреживается только в результате процессов окисления.

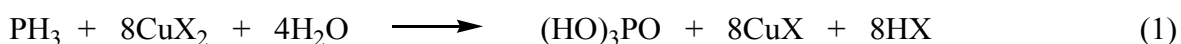
Целью данного исследования является подбор эффективных окислительно-восстановительных систем для низкотемпературного процесса окисления фосфина в водно-спиртовых растворах,

определение оптимальных условий. Установлено, что при 25-70°C в водно-спиртовых растворах галогенидов меди CuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) поглощение фосфина идет достаточно быстро с образованием кислот фосфора. Методами кинетики, редокс-потенциометрии, газовой хроматографии, комплексом физико-химических методов установлены кинетические закономерности и оптимальные условия реакции. Благодаря высокой скорости и селективности водные растворы меди могут быть использованы для утилизации высокотоксичного PH_3 , содержащегося в отходящих газах фосфорных заводов до ценных фосфорсодержащих продуктов.

Введение. Планом мероприятий по реализации «Концепции перехода Республики Казахстан к «зеленой экономике» на 2013-2020 годы» предусмотрена разработка программы управления промышленными отходами, которая включает проблемы снижения вредного воздействия отходов на человека и окружающую среду, повторного использования отходов в качестве альтернативного источника сырья или энергии. Особенно остро стоят эти проблемы на предприятиях электротермического производства фосфора. Фосфорная промышленность имеет законченный технологический цикл от добычи фосфоритной руды до получения желтого фосфора. Многоотнажным отходом производства фосфора является высококалорийный (2800 ккал/м^3) печной газ, содержащий 90-95% монооксида углерода, 3-4% водорода, 3-4% кислорода, до 1-2% фосфористого водорода и сероводорода, 0,25% фосфора и других примесей [1-3], которые характеризуются пожаро- и взрывоопасностью, коррозионной активностью и высокой токсичностью. Предельно допустимые концентрации PH_3 , P_4 и H_2S в воздухе рабочей зоны равны 0,1, 0,03 и 10,0 мг/м^3 , соответственно. Печной газ может использоваться в качестве технологического топлива или химического сырья. Однако из-за наличия фосфор-, серосодержащих примесей он не используется, а повсеместно сжигается на «свече». Такая система «обезвреживания» приводит к интенсивному загрязнению окружающей среды. Низкое содержание примесей и большой объем выбрасываемых газов усложняют процесс утилизации печного газа. На предприятиях фосфорного производства Казахстана и за рубежом комплексную утилизацию твердых, жидких и газообразных отходов проводят при температуре 1300-1600°C [4], используют абсорбционные растворы избирательного характера [5-9], коррозионноактивные реагенты, окисление токсичных примесей при температуре 170-300°C и десятикратном избытке кислорода [10-13]. В отличие от кислых примесей, которые удаляются жидкими или кислотно-основными сорбентами, гидрид фосфора, являющийся довольно сильным восстановительным агентом, характеризуется инертностью в кислотно-основных процессах и обезвреживается только в результате процессов окисления [14-18].

Целью данного исследования является подбор эффективных окислительно-восстановительных систем для низкотемпературного процесса окисления фосфина в водно-спиртовых растворах, определение оптимальных условий.

Нами обнаружено, что при 25-70°C поглощение фосфина идет достаточно быстро в водно-спиртовых растворах галогенидов меди CuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) с образованием фосфорной кислоты (1):



Фосфорная кислота широко используется при производстве минеральных удобрений, при пайке в качестве флюса, в пищевой, деревообрабатывающей промышленности, при производстве бытовой химии и стройматериалов. Соли фосфорной кислоты входят в состав моющих, чистящих средств и применяются для смягчения воды.

Методы исследования. Поглощение фосфина в водно-спиртовых растворах солей меди изучали на проточной установке с изотермическим интенсивно встряхиваемым реактором с устройством для измерения редокс-потенциала, подачи и отбора газообразных, твердых и жидких реагентов, газометром со смесью Ar-PH_3 (0,012-1,2 об.%), реометром для измерения скорости газа. Объем реактора составлял 150 мл, жидкой фазы – 10 мл. Относительная ошибка измерения скорости поглощения и объема вступившего в реакцию PH_3 не превышала 8-10%. В реактор заливали опытный раствор, продували аргоном, включали встряхивание, измеряли редокс-потенциал и вводили газовую смесь Ar-PH_3 . Скорость подачи газовой смеси регулировали таким

образом, чтобы после реактора концентрация PH_3 составляла $\sim 10^{-4}$ - 10^{-3} об. %. В ходе эксперимента непрерывно измеряли редокс-потенциал (φ , В), скорость поглощения PH_3 (W , моль/л мин), количество поглощенного PH_3 (Q , моль/л) на момент времени опыта (τ , мин), периодически анализировали состав жидкой и газовой фаз. Опыты проводили до прекращения поглощения PH_3 . Газовую смесь $\text{Ag} - \text{PH}_3$ получали кислотным разложением Zn_3P_2 , осушали гранулированным NaOH . Анализ газов на содержание PH_3 проводили методами хроматографии, иодометрии и колориметрии, неорганические кислоты и соли фосфора методом фотоколориметрии по количеству окрашенных комплексов ванадомолибдофосфата [19, 20]. Стационарный редокс-потенциал каталитического раствора в течение всего процесса непрерывно измеряли с помощью милливольтметра рН-121 и устройства, состоящего из каломельного и платинового электродов со шлифом, смоченным раствором KCl в качестве электролитического ключа.

Результаты исследования и их обсуждение. С целью установления кинетики поглощения фосфина водно-спиртовыми растворами галогенидов меди изучено влияние температуры, концентрации реагентов на скорость и селективность процесса (1). Типичные конверсионные и потенциометрические кривые поглощения фосфина представлены на рисунках (1-3).

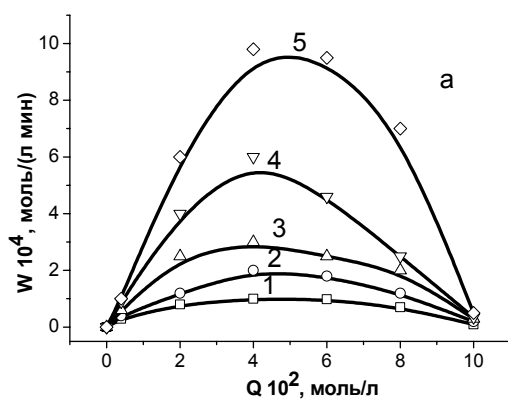


Рисунок 1 - Поглощение PH_3 водным раствором CuCl_2 .
Условия реакции: PH_3 0,012 об.%; 20°C ; CuCl_2 0,94; HCl : 1 - 2,3; 2 - 4,5; 3 - 5,4; 4 - 6,0; 5 - 8,0, моль/л.

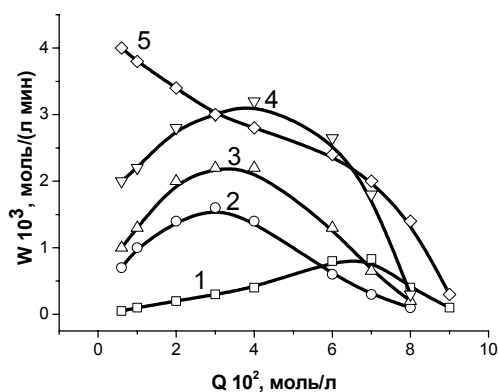
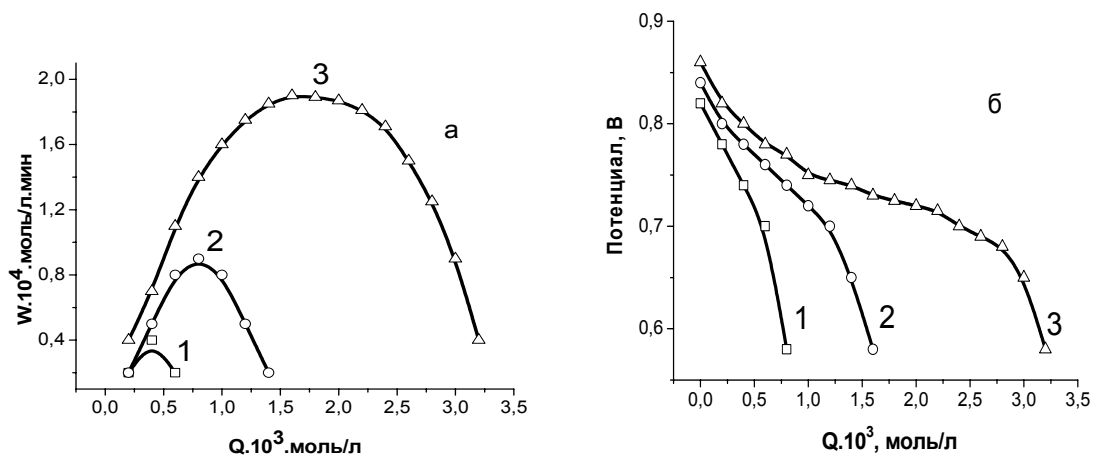


Рисунок 2 - Поглощение PH_3 водным раствором CuCl_2 . Условия реакции: PH_3 0,012 об.%; 20°C ; CuCl_2 0,8; HCl 8,0; $\text{KI} \cdot 10^4$: 1 - 0,1; 2 - 2,0; 3 - 4,0; 4 - 8,0; 5 - 12,0, моль/л.

При введении PH_3 - Ag газовой смеси в опытный раствор меди наблюдается поглощение PH_3 и постепенное смещение редокс-потенциала Cu(II)/Cu(I) в катодную сторону с образованием белого осадка меди (I). Отличительной чертой реакции PH_3 с комплексами Cu(II) является ее автокаталитический характер. В течение опытов по мере увеличения концентрации Cu(I) , скорость реакции повышается и достигает максимума при концентрации $\text{Cu(I)} \cong \text{Cu(II)}$, а затем падает до нуля, количество поглощенного фосфина соответствует стехиометрии реакций (1). Водные растворы хлоридов и бромидов Cu(II) окисляют PH_3 с заметной скоростью ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л мин) лишь при высокой концентрации HCl или HBr (рисунок 1). При введении иодид-ионов $10^{-5} - 10^{-3}$ моль/л резко повышается скорость реакции (рисунок 2). При $C_{\text{I}} < 10^{-3}$ конверсионные кривые проходят через максимум, а при $C_{\text{I}} > 10^{-3}$ максимум исчезает. Начальные скорости реакции близки к нулю, когда концентрация иодид-ионов порядка 10^{-4} и ниже. Повышение концентраций галогенид-ионов, меди, кислоты, спирта, температуры реакционного раствора, парциального давления фосфина способствует возрастанию скорости процесса. Количество поглощенного PH_3 соответствует стехиометрии реакции (1) и увеличивается с ростом концентрации Cu(II) в растворе (рисунок 3 а). Характер потенциометрических кривых указывает на то, что происходит полное восстановление Cu(II) до Cu(I) в изученных условиях (рисунок 3 б). Повышение концентрации кислоты до 8,0 моль/л при постоянной концентрации остальных компонентов раствора уменьшает

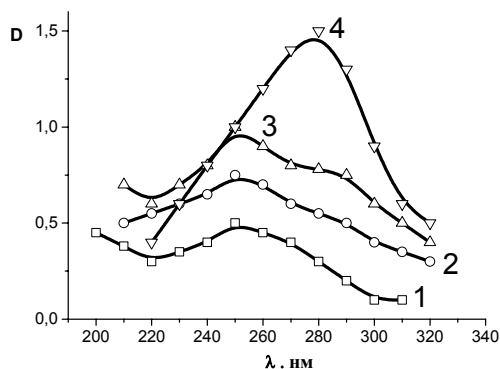
активность воды и способствует образованию координационно-насыщенных галогенидных комплексов Cu(II), характеризующихся высокой активностью в реакции (1).



Условия реакции: PH_3 0,012 об.%; 20°C ; KI $6,8 \cdot 10^{-5}$; HBr 2,4; KBr 0,8;
 $\text{CuBr}_2 \cdot 10^2$: 1 – 0,6; 2 – 1,2; 3 – 2,4, моль/л

Рисунок 3 – Конверсионные (а) и потенциметрические (б) кривые поглощения PH_3 водным раствором CuBr_2

УФ-спектры CuCl_2 , снятые в соляно-кислых спиртовых растворах, по сравнению со спектрами поглощения этих ионов в водных растворах, смещены в длинноволновую область. Повышение концентрации ROH до 40% сопровождается только увеличением оптической плотности, а последующее повышение спирта приводит как к росту оптической плотности, так и к плавному смещению полосы в длинноволновую область, что свидетельствует о смене водной сольватной оболочки на спиртовую (рисунок 4).



Условия реакции: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (% вес.): 1 – 0; 2 – 18,3; 3 – 36,0; 4 – 72,0.

Рисунок 4 – УФ-спектры водно-спиртовых растворов CuCl_2

Действие спирта на кинетику процесса аналогично действию ионов водорода и галогенидных ионов. Повышение C_{ROH} способствует уменьшению активности воды, извлечению ее из координационной сферы и образованию координационно-насыщенных галогенидных комплексов меди. В сухих спиртовых растворах окисление PH_3 кислородом происходит в отсутствие HCl с образованием эфиров кислот фосфора [16-18].

Скорость реакции в области относительно низких концентраций LiX , HX ($< 3,0$ моль/л) увеличивается с ростом температуры, концентрации Cu(II) , Cu(I) , PH_3 , LiX , HX и описывается уравнением (2)

$$W = k[\text{Cu(II)}]_{\Sigma}^{0,5} [\text{Cu(I)}]_{\Sigma}^{0,5} [\text{PH}_3]_{\Sigma} [\text{X}^-]_{\Sigma}^2 [\text{H}^+]_{\Sigma}, \quad (2)$$

где k – константа скорости, $л^4/(моль^4 \cdot мин)$; $[Cu(II)]_{\Sigma}$, $[Cu(I)]_{\Sigma}$, $[X^-]_{\Sigma}$, $[H^+]_{\Sigma}$ – концентрации

$Cu(II)$, $Cu(I)$. X^- , H^+ , моль/л; $[PH_3]_{\Sigma}$ – концентрация PH_3 в жидкой фазе, моль/л. При $40^\circ C$, $X = Cl^-$, $k = (0,1 \pm 0,01) л^4/(моль^4 \cdot мин)$; $E^\ddagger = (73,2 \pm 3,7) кДж/моль$; $\Delta S^\ddagger = (-2,0 \pm 0,1) Дж/(моль \cdot K)$; при $25^\circ C$, $X = Br^-$, $k = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^2 л^4/(моль^4 \cdot мин)$; $E^\ddagger = (30 \pm 1,5) кДж/моль$; $\Delta S^\ddagger = (-112 \pm 5,4) Дж/(моль \cdot K)$.

Выводы. Таким образом, кинетические закономерности окисления фосфина в растворах солей меди (II, I), константы скорости и активационные параметры позволили установить оптимальные условия процесса поглощения фосфина: $25-50^\circ C$, PH_3 0,15-2,5 об.%, CuX_2 0,5-1,0, HX 4,0-8,0 моль/л. Благодаря высокой скорости и селективности, водные растворы меди могут быть использованы для утилизации высокотоксичного PH_3 , содержащегося в отходящих газах фосфорных заводов до ценных фосфорсодержащих продуктов.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена в рамках проекта 0222/ГФ4 «Комплексная переработка печного газа фосфорного производства в товарную углерод-, кислород- и фосфорсодержащую продукцию» Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Технология фосфора. Под ред. В.А. Ершова, В.Н. Белова. – Л., Химия. – 1979. – 336 с.
- [2] Очистка газов в производстве фосфора и фосфорных удобрений / Под ред. Э.Я. Тарата, Л., Химия. 1979. 207 с.
- [3] Zhou Zh., Gao H. Experimental Study on Combustion Characteristic of Yellow Phosphorus Tail Gas // Energy Procedia. – 2012. – V. 16. – P. 763-768.
- [4] Патент SU 962721. Тлеукулов О. М., Молдабеков Ш.М., Альжанов Т.М., Атабаев М.Д., Пименов С.Д., Балымбетов К.Ш., Кадырбеков Р.Н. Способ утилизации отходов фосфорного производства. – 1982.
- [5] Wang X., Ning P., Chen W. Studies on purification of yellow phosphorus off-gas by combined washing, catalytic oxidation, and desulphurization at a pilot scale // Separation and Purification Technology. – 2011. – V. 80. – P. 519-525.
- [6] Wang X., Ning P., Shi Y., Jiang M. Adsorption of low concentration phosphorus off-gas by impregnated activated carbon // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 171. – P. 588-593.
- [7] Ning P., Wang X., Bart H.-J., Tian S., Zhang Y., Wang X.-Q. Removal of phosphorus and sulfur from yellow phosphorus off-gas by metal-modified activated carbon // Journal of Cleaner Production. – 2011. – V. 19. – P. 1547-1552.
- [8] Ma L., Ning P., Zhang Y., Wang X.-Q. Experimental and modeling of fixed-bed reactor for yellow phosphorous tail gas purification over impregnated activated carbon // Chemical Engineering Journal. – 2008. – V. 137 – P. 471-479.
- [9] Liping Y., Honghong Y., Xiaolong T., Ping N., Qiongfeng Y., Zhiqing Y. Effect of rare earth addition on Cu-Fe/AC adsorbents for phosphine adsorption from yellow phosphorous tail gas // Journal of Rare Earths. – 2010. – V. 28. – P. 322.
- [10] Батъкаев Р.И., Молдабеков Ш.М. Утилизация вторичных энергоресурсов в производстве фосфора // Сб. Новости Казахстана, Алматы. – 2000. – № 3. – С. 24-27.
- [11] Бишимбаев В. К., Батъкаев Р.И. Комплексное использование техногенных отходов производства фосфора // Вестник Национальной Академии Наук. – 2010. – № 2. – С.12-16.
- [12] Жакупов К.Т., Байжуманов Т.Е., Тлебаев Б.К. Разработка технологической схемы утилизации печного газа // Вестн. ТарГУ им. М.Х. Дулати. – Тараз. – 2006. – № 1. – С.58-61.
- [13] Хараз Д.И., Псахис Б.И. Пути использования вторичных энергоресурсов в химических производствах. – М.: Химия, – 1984. – 224 с.
- [14] Полимбетова Г.С., Абдраимова Р.Р., Борангазиева А.К. Каталитическая переработка фосфора и отходов фосфорной промышленности // Известия НАН РК. Сер.хим. – 2007. – № 2. – С. 6-9.
- [15] Polimbetova G.S., Aleshkova M.M., Borangazieva A.K., Ahmetov A.D. Carbon Sorbents – The Basis of Catalysts of Phosphine's Redox Transformations // Coal Utilization & Fuel Systems: Тезисы докл. 32 intern. technic. conf., Флорида, США 10-15 июня 2007 г. /Флорида – 2007. – P 467-471.
- [16] Polimbetova G.S., Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Borangazieva A.K. Oxidation of phosphorus hydrogen by redoxpolymers // Nauka Studia. – 2010. – № 4. – P. 48-56.
- [17] Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Polimbetova G.S., Borangazieva A.K. The Synthesis of Organophosphorus Compounds from Phosphine and Alcohols in the Presence of Quinones and Redox Polymers on their Basis // Eurasian Chemico-Technological J. – 2012. – V. 14, №. 3. – P. 191-199.
- [18] Полимбетова Г.С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А. Окислительное гидрокселирование фосфина в водно-спиртовых растворах п-бензохинона // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 5. – С. 777-780.
- [19] Соловьева Т.В., Хрусталева В.А. Руководство по методам определения вредных веществ в атмосферном воздухе. – М.: Медицина. – 1974. – 300 с.
- [20] Перегуд Е.А., Быховская М.С., Гернет Е.В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. – М.: Химия. – 1970. – 330 с.

REFERENCES

- [1] Technology of phosphorus. Under the editorship of V.A. Yershov, V.N. Belov. *L.: Chimiya*, **1979**, 336 p. (In Russ.).
- [2] Purification of gases in production of phosphorus and phosphoric fertilizers / Under the editorship of E.Ya. Tarat, L.: *Chimiya*, **1979**, 207 p. (In Russ.).
- [3] Zhou Zh., Gao H. *Energy Procedia*, **2012**, 16, 763-768. (In Eng.).
- [4] SU 962721 patent. Tleukulov O. M., Moldabekov Sh.M., Alzhanov T.M., Atabayev M.D., Pimenov S.D., Balimbetov K.Sh., Kadyrbekov R.N. Way of recycling of phosphoric production, **1982**. (In Russ.).
- [5] Wang X., Ning P., Chen W. *Separation and Purification Technology*, **2011**, 80, 519-525. (In Eng.).
- [6] Wang X., Ning P., Shi Y., Jiang M. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 171, 588-593. (In Eng.).
- [7] Ning P., Wang X., Bart H.-J., Tian S., Zhang Y., Wang X.-Q. *Journal of Cleaner Production*, **2011**, 19, 1547-1552. (In Eng.).
- [8] Ma L., Ning P., Zhang Y., Wang X.-Q. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 137, 471-479. (In Eng.).
- [9] Liping Y., Honghong Y., Xiaolong T., Ping N., Qiongfeng Y., Zhiqing Y. *Journal of Rare Earths*, **2010**, 28, 322-327. (In Eng.).
- [10] Batkayev R. I., Moldabekov Sh.M. *News of Kazakhstan*, Almaty, **2000**, 3, 24-27 (In Russ.).
- [11] Bishimbayev V.K., Bat'kayev R.I. *Bulletin of National Academy of Sciences*, **2010**, 2, 12-16. (In Russ.).
- [12] Zhakupov K.T., Bayzhumanov T.E., Tlebayev B.K. *Bulletin of M.H. Dulati Taraz State University*, **2006**, 1, 58-61. (In Russ.).
- [13] Haraz D.I., Psakhis B.I. Ways of use of secondary energy resources in chemical productions. M.: *Chimiya*, **1984**, 224 p. (In Russ.).
- [14] Polimbetova G. S., Abdreimova R.R., Borangaziyeva A.K. *News of NAN RK. Ser. Khim.*, **2007**, 2, 6-9. (In Russ.).
- [15] Polimbetova G.S., Aleshkova M.M., Borangaziyeva A.K., Ahmetov A.D., *Coal Utilization & Fuel Systems: Proceed. of 32 Intern. technic. conf., Florida, USA, June, 10-15, 2007*, 467-471. (In Eng.).
- [16] Polimbetova G.S., Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Borangaziyeva A.K. *Nauka Studia*, **2010**, 4, 48-56. (In Eng.).
- [17] Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Polimbetova G.S., Borangaziyeva A.K. *Eurasian Chemico-Technological J.*, **2012**, 14(3), 191-199. (In Eng.).
- [18] Polimbetova G.S., Borangaziyeva A.K., Ibraimova Zh.U., Ergozhin E.E., Mukhitdinova B. A. *Journal of physical chemistry*, **2014**, 88(5), 777-780. (In Russ.).
- [19] Solovyova T.V., Khrustalyova V.A. Guide on the definition methods of harmful substances in atmospheric air. M.: *Medicina*, **1974**, 300 p. (In Russ.).
- [20] Peregud E.A., Bykhovskaya M.S., Gernet E.V. Fast methods of definition of harmful substances in air. M.: *Chimiya*, **1970**, 330 p. (In Russ.).

МЫС (I, II) ТҮЗДАРЫНЫҢ ЕРІТІНДІЛЕРІМЕН ФОСФОРЛЫ СУТЕГІНІҢ ЖҰТЫЛУЫ. Хабарлама 1.

**А.К. Борангазиева, Р.Р. Абдреймова, Ж.У. Ибраимова,
* Д.Н. Акбаева, Г.О. Бугубаева, Г.С. Полимбетова**

«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
* әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: фосфин, тотығу, мыс, су, спирт.

Аннотация. Сары фосфордың электротермиялық өндірісінің пеш газы құрамында 95%-ға дейін СО және 0,3-4% фосфиннің, күкіртті сутегінің, сары фосфордың қоспалары бар. Олар жану және жарылу қауіптілігімен, коррозиялық белсенділігімен және жоғары зияндылығымен сипатталады. Көміртегі оксидін химиялық шикізат немесе технологиялық отын ретінде қолдану, оны фосфор- және күкіртқұрамды қоспалардан тереңдетіп тазалаудан кейін ғана мүмкін болады, себебі олар каталитикалық улар болып табылады. Сұйық немесе қышқыл - негізді сорбенттермен жойылатын қышқылды қоспалардан айырмашылығы, фосфин (РН₃) тотығу процесінің нәтижесінде ғана залалсыздандырылады.

Берілген зерттеудің мақсаты сулы-спиртті ерітінділерде фосфиннің төменгі температуралық тотығу процесі үшін тиімді тотығу-тотықсыздану жүйелерін таңдау, қолайлы жағдайларын анықтау болып табылады. Мыс галогенидтерінің CuX₂ (X= Cl, Br) сулы-спиртті ерітінділерінде 25-70⁰ С температурада фосфиннің фосфор қышқылдарын түзіп жұтылуы тез жүретіні анықталды. Кинетика, редокс-потенциометрия, газды хроматография әдістерімен және физика-химиялық әдістер кешенімен реакцияның кинетикалық заңдылықтары және қолайлы жағдайлары анықталды. Жоғары жылдамдық пен селективтіліктің арқасында мыстың сулы ерітінділерін фосфор өндіру зауыттарынан шығатын газдарда болатын өте зиянды фосфинді бағалы фосфорқұрамды өнімдерге дейін қайта өңдеу үшін қолдануға болады.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 42 – 47

**THE KINETICS AND MECHANISM OF PHOSPHINE OXIDATION BY OXYGEN
IN SOLUTIONS OF COPPER (I, II) COMPLEXES. Message 2.**

**G.S. Polimbetova, A.K. Borangaziyeva, R.R. Abdreimova,
*D.N. Akbayeva, Zh.U. Ibraimova, G.O. Bugubayeva**

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

* Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: ak-bor@inbox.ru

Key words: oxygen, phosphine, oxidation, catalysis, mechanism

Abstract. Phosphine unlike the accompanying sour impurities of oven gas is characterized by inertness in the acidic-basic reactions, is not absorbed by solutions of alkalis, and neutralized only by oxidation. The use of ecologically safe oxygen for oxidation of PH_3 is extremely perspective direction. Phosphine is quite strong reductive agent, however for lack of catalysts the oxidation of PH_3 goes very slowly. The use of catalysts will allow to carry out the phosphine neutralization by oxygen in soft conditions at a temperature 25-50 °C, without excessive pressure.

The objective of this research is development of effective metal complex catalysts on the basis of copper salts (I, II) for low-temperature process of phosphine oxidation by oxygen in water solutions, definition of kinetics and main stages of the mechanism.

It has been revealed that in water solutions of copper halogenides CuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) the phosphine is oxidized by oxygen at 25-70 °C quickly enough with formation of phosphorus acids. Methods of kinetics, redox-potentiometry, gas chromatography, complex of physical and chemical methods have determined the kinetics of process. The conversion curves of PH_3 absorption are characterized by existence of two sites: extreme and stationary. Dependences of velocity and potential on the first site are similar to the dependences received in anaerobic conditions. On the basis of the obtained experimental data the key stages of reaction of PH_3 oxidation by oxygen are offered: phosphine oxidation by copper salts to phosphoric acid and oxidation of reduced form of copper catalyst by oxygen. The coordination mechanism of formation of phosphorus-containing compounds in solutions of copper halogenides was offered.

УДК 541.128.12:547.241

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ФОСФИНА КИСЛОРОДОМ
В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (I, II). Сообщение 2.**

**Г.С. Полимбетова, А.К. Борангазиева, Р.Р. Абдреимова,
* Д.Н. Акбаева, Ж.У. Ибраимова, Г.О. Бугубаева**

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

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

Ключевые слова: кислород, фосфин, окисление, катализ, механизм.

Аннотация. Фосфин в отличие от сопутствующих кислых примесей печного газа характеризуется инертностью в кислотно-основных реакциях, не поглощается растворами щелочей, а обезвреживается только путем окисления. Применение экологически безопасного кислорода для окисления PH_3 является чрезвычайно перспективным направлением. Фосфин является довольно сильным восстановительным агентом, однако в отсутствие катализаторов окисление PH_3 идет очень медленно. Использование катализаторов позволит проводить обезвреживание фосфина кислородом в мягких условиях при температуре 25-50°C, без избыточного давления.

Целью данного исследования является разработка эффективных металлокомплексных катализаторов на основе солей меди (I,II) для низкотемпературного процесса окисления фосфина кислородом в водных растворах, определение кинетики, основных стадий механизма. Обнаружено, что в водных растворах галогенидов меди CuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) фосфин окисляется кислородом при 25-70°C достаточно быстро с образованием кислот фосфора. Методами кинетики, редокс-потенциометрии, газовой хроматографии, комплексом физико-химических методов установлены кинетические закономерности процесса. Конверсионные кривые поглощения PH_3 характеризуются наличием двух участков: экстремального и стационарного. Зависимости скорости и потенциала на первом участке аналогичны зависимостям, полученным в анаэробных условиях. Установлены ключевые стадии реакции окисления PH_3 кислородом: окисление фосфина солями меди до фосфорной кислоты и окисление восстановленной формы медного катализатора кислородом. Предложен координационный механизм формирования фосфорсодержащих соединений в растворах галогенидов меди.

Введение. Химические методы очистки отходящих газов от фосфина основаны на системах, содержащих различные кислородные соединения хлора (HClO , NaClO , NaClO_3), перекись марганца, фосфорную кислоту с растворенным озоном и т.д. Для практического использования эти растворы не применены, так как они не регенерируются и подлежат после отработки замене [1,2]. Использование экологически безопасного кислорода для окисления PH_3 является чрезвычайно перспективным направлением для получения на его основе ценных фосфорсодержащих соединений [3-5].

Фосфин является довольно сильным восстановительным агентом, однако в отсутствие катализаторов окисление PH_3 идет очень медленно. Для разрыва P-H связей фосфина, как и C-H связей алканов [6,7] требуется перенос пары электронов. Двухэлектронное восстановление O_2 до H_2O_2 и четырехэлектронное до H_2O термодинамически очень выгодно. Однако, несмотря на высокие редокс-потенциалы этих переходов, реакции окисления PH_3 кислородом в обычных условиях идут очень медленно, поскольку перенос пары электронов на молекулу кислорода невозможен вследствие спинового запрета [8]. Использование катализаторов позволит проводить обезвреживание фосфина кислородом в мягких условиях при температуре 25-50°C, без избыточного давления.

Комплексы меди (I, II) часто используются в катализе. Они катализируют реакции с участием ненасыщенных соединений: окисления и гидрирования, карбонилирования и димеризации, внедрение молекул HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{CN}, \text{OR}, \text{OCOR}, \text{NO}_3$) и др. Причем купри-ионы и купро-ионы ускоряют совершенно разные по природе реакции. Если комплексы Cu(I) активны в реакциях присоединения, то комплексы Cu(II) в реакциях окисления. Часто купри- и купро-ионы применяют совместно в качестве бифункционального катализатора для активации различных компонентов и стадий процесса с участием кислорода, кислородсодержащих окислителей и других реагентов. В результате окислительных превращений образуются кислород-, галоген-, нитроорганические соединения, продукты окислительной димеризации и дегидрирования [9,10].

В данной работе ацидокомплексы меди применены в качестве катализаторов реакции окисления фосфина PH_3 кислородом в водно-спиртовых растворах до фосфорной кислоты.

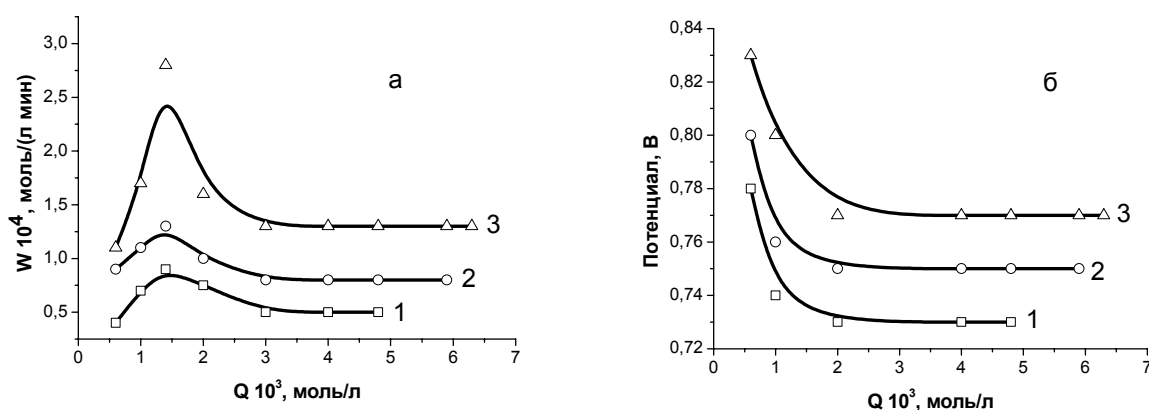


Целью исследования является разработка эффективных металлокомплексных катализаторов на основе солей меди (I,II) для низкотемпературного процесса окисления фосфина кислородом в водных растворах, определение кинетики, основных стадий механизма.

Методы исследования. Окисление фосфина кислородом в водно-спиртовых растворах солей меди изучали на проточной установке с изотермическим интенсивно встряхиваемым реактором с устройством для измерения редокс-потенциала, подачи и отбора газообразных, твердых и жидких реагентов, газометром со смесью содержащей O_2 (0,16-20 об.%) и PH_3 (0,012-1,2 об.%), реометром для измерения скорости поглощения PH_3 . Методика эксперимента приведена в сообщении 1. Медногалогенидные катализаторы разработаны на основе галогенидов меди (I, II) и галогеноводородных кислот. Приготовление катализаторов сводится к обычному растворению компонентов в водно-спиртовых средах до необходимой концентрации. Состав комплексов меди (I,II) установлен с использованием ЭПР-, УФ-спектроскопии на приборах Thermo Spectronic Helios и YES-Me-3X. Спектры ЭПР растворов CuCl_2 в ROH и CH_3CN представляют собой симметричную

линию с $g = 2,19$ и соответствуют мономерам меди(II). Интегральная интенсивность сигнала ЭПР при увеличении концентрации CuCl_2 снижается мало, что указывает на малую долю биядерных комплексов Cu_2Cl_4 . Магнитный момент на атом меди(II) в водных растворах CuCl_2 составляет 2,1 м.б. – величину, близкую к одноядерным хлоридам Cu(II) .

Результаты исследования. С целью установления кинетики и механизма реакции окисления фосфина кислородом в водно-спиртовых растворах галогенидов меди изучено влияние температуры, концентрации реагентов на скорость процесса. Типичные конверсионные и потенциометрические кривые окисления фосфина кислородом приведены на рисунках 1 а, б. В атмосфере кислорода кривые поглощения фосфина в растворах Cu(II) характеризуются наличием максимума с переходом в стационарный режим, как по скорости, так и по потенциалу реакционного раствора.



Условия реакции: PH_3 0,024 об.%; O_2 16 об.%; состав раствора, моль/л:
 LiCl 6,3; HCl 4,2; KJ $3,4 \cdot 10^{-4}$; $\text{CuCl}_2 \cdot 10^2$: 1 – 1,2; 2 – 2,4; 3 – 6,1.

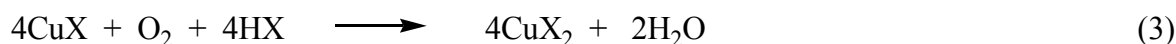
Рисунок 1 – Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окисления фосфина кислородом

В нестационарной области скорость реакции проходит через максимум, потенциометрические кривые характеризуются резким падением потенциала Cu(II)/Cu(I) в катодную область, что свидетельствует о восстановлении Cu(II) фосфином с образованием ионов Cu(I) . Зависимость скорости реакции от компонентов реакционного раствора аналогична данным, полученным в анаэробной атмосфере (сообщение 1). В стационарной области наблюдается постоянное значение скорости поглощения фосфина и потенциала реакционного раствора. Повышение концентрации хлорида меди, температуры способствуют возрастанию потенциала реакционного раствора и скорости поглощения фосфина как в нестационарной так и в стационарной области. С ростом парциального давления PH_3 возрастает скорость реакции в нестационарном режиме, а в стационарном – скорость процесса и потенциал не меняются. С увеличением концентрации O_2 значения максимума уменьшается, значение стационарной скорости увеличивается. При варьировании концентрации неводного компонента от 0 до 90 вес.% в нестационарном режиме скорость процесса и потенциал возрастали, а в стационарном - уменьшались. В сухих спиртовых растворах окисление PH_3 кислородом происходит в отсутствие HCl с образованием эфиров кислот фосфора [11-13].

Обсуждение результатов. Полученные экспериментальные данные позволили предложить раздельный окислительно-восстановительный механизм реакции (1) в растворах галогенидов меди (I, II), согласно которому фосфорсодержащие продукты образуются в результате окисления PH_3 галогенидами меди (2).

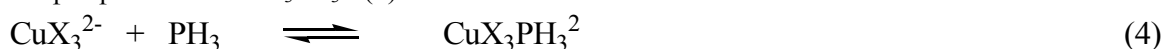


Роль кислорода сводится к окислению восстановленной формы металлокомплексного катализатора:

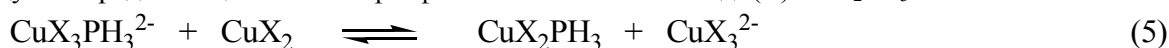


На основании кинетических, потенциометрических данных, рассчитанных значений E^\ddagger , ΔS^\ddagger в сообщении 1, физико-химических исследований комплексов меди, литературных данных [9,10, 14-19] нами предложена схема координационного механизма реакции (2). Вид конверсионных кривых поглощения PH_3 растворами Cu(II) свидетельствует о каталитическом влиянии ионов меди(I). Без ионов Cu(I) комплексы Cu(II) реагируют с PH_3 на несколько порядков медленнее. В анаэробных условиях по мере увеличения концентрации Cu(I) , скорость реакции повышается и достигает максимума при концентрации $\text{Cu(I)} \cong \text{Cu(II)}$, а затем падает до нуля, как показано в первом сообщении. В атмосфере кислорода скорость поглощения фосфина достигает максимума с переходом на стационарный режим. В стационарной области наблюдается постоянное значение скорости поглощения фосфина и потенциала реакционного раствора в течение длительного времени, что свидетельствует об установлении равновесия между скоростью восстановления Cu(II) фосфином (2) и скоростью регенерации меди кислородом (3).

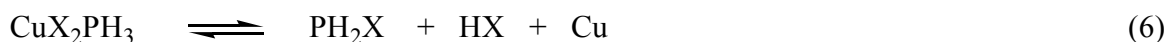
Каталитический эффект низковалентной меди, как d^{10} иона, связан с формированием в сухих спиртовых растворах галогенфосфидного комплекса $\text{CuX}_2\text{PH}_2^{2-}$ [19], в водных - галогенфосфинового $\text{CuX}_3\text{PH}_3^{2-}$ (4).



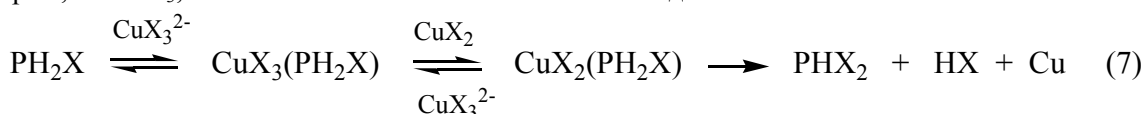
В результате образования фосфиновых комплексов молекула PH_3 активируется, переходит из трехкоординационного в четырехкоординационное состояние, P-атом приобретает положительный заряд, возрастает кислотность и подвижность P-, H-атомов. Четвертичный полярный фосфобетан характеризуется повышенной реакционной способностью в реакциях нуклеофильного присоединения и электрофильного замещения H- и Cu-атомов. Промежуточный галогенфосфиновый комплекс $\text{CuX}_3\text{PH}_3^{2-}$ реагирует с галогенидом меди(II) с образованием продуктоопределяющего галогенфосфинового комплекса меди(II) CuX_2PH_3 .



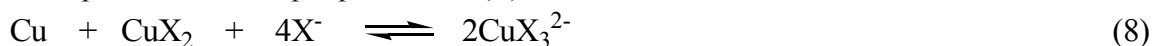
Реакцию переметаллирования (5) ускоряют галогенид-ионы, которые способствуют растворению галогенфосфинов меди (I), ослаблению связи P-Cu(I) и формированию галогенфосфинов Cu(II) . Реакция (5) смещена вправо, так как образующиеся CuX_2PH_3 крайне неустойчивы и быстро подвергаются восстановительному элиминированию с образованием галогенфосфина PH_2X , HX и меди:



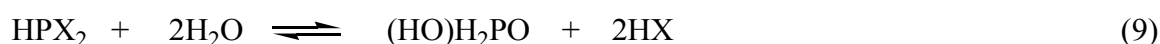
Галогенфосфин формируется в результате внедрения PH_3 по связи $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-X}$. Под действием галогенидов меди(I, II) PHX_2 далее аналогично галогенируется до дигалогенфосфина PHX_2 , но быстрее, чем PH_3 , так как является более сильным лигандом.



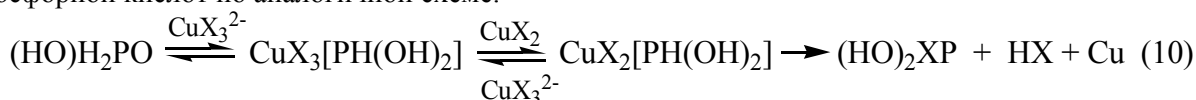
Регенерация Cu до CuX_3^{2-} (8) помогает снизить термодинамические ограничения деметаллирования галогенфосфинов меди(II)

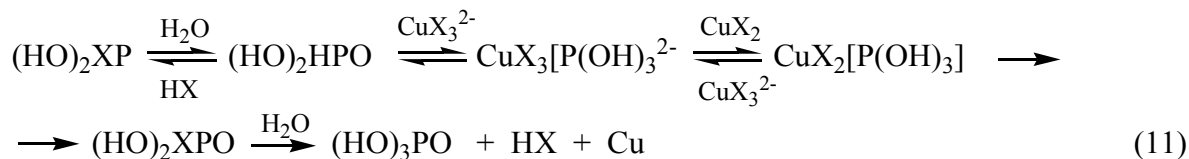


Дигалогенфосфин в присутствии воды неустойчив и быстро гидролизует до гипофосфористой кислоты $(\text{HO})\text{H}_2\text{PO}$:



Гипофосфористая кислота окисляется под действием галогенидов меди(I, II) до фосфористой и фосфорной кислот по аналогичной схеме.





Вследствие высокой устойчивости фосфорильной группы P=O гидрофосфорильные соединения существуют в оксидной форме. Однако при координации с низковалентными d-металлами изомеризуются в гидроксидную форму PH(OH)₂, PH(OH)₃ и координируются Р-атомом [15, 16]. Для Р-атома характерно образование пентавалентных продуктов с электроотрицательными заместителями – фосфоранов посредством двух σ-связей, либо σ- и π-связей [5]. Поскольку устойчивость фосфорана растет с уменьшением числа связей Р-Н, то стадии (10, 11) идут быстрее, чем (6, 7). Каталитический эффект ионов меди(І) обусловлен тем, что в отличие от Cu(ІІ), они формируют устойчивые связи Р-Cu(І) с производными Р(ІІІ) за счет дативного d_π-d_π связывания. Поэтому окисление PH₃ галогенидами меди(ІІ) до (HO)₃PO в присутствии ионов Cu(І) протекает легко.

Присутствие кислорода в PH₃-Ar газовой смеси способствует регенерации Cu(ІІ), позволяет проводить процесс непрерывно и вести накопление целевого продукта. Реакцию (1) можно проводить также периодически, подавая в реактор сначала смесь PH₃-Ar, а затем кислород.

Выводы. Таким образом, предложены отдельный окислительно-восстановительный механизм окисления фосфина кислородом и координационный механизм формирования фосфорсодержащих продуктов в растворах комплексов меди(І,ІІ). Ионы Cu(І) катализируют 8-электронное окислительное гидроксидирование PH₃ галогенидами Cu(ІІ) до (HO)₃PO, протекающее через четыре 2-электронные редокс-стадии с образованием промежуточных PH₂X, PHX₂, (HO)₂PX, (HO)₂XPO галоген-, галогенгидрокси- комплексов фосфора (ІІІ).

Источник финансирования исследований. Работа выполнена в рамках проекта 0222/ГФ4 «Комплексная переработка печного газа фосфорного производства в товарную углерод-, кислород- и фосфорсодержащую продукцию» Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Комплексные соединения в катализе. Труды ИОКЭ. – Алматы: Наука КазССР. – 1980. – Т.22. – 144 с.
- [2] Дорфман Я.А., Юхт И.М., Левина Л.В., Полимбетова Г.С., Петрова Т.В., Емельянова В.С. Окисление фосфина и арсина комплексами металлов, свободным и связанным кислородом // Усп. хим. – 1991. – Т. 60, № 6. – С.1190-1228.
- [3] Corbridge D.E.C. Phosphorus 2000. Chemistry, biochemistry and technology. – Amsterdam-Lausanna-New York-Oxford-Shannon-Singapore: Elsevier, 2000. – 1258 p.
- [4] Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. – М.: Химия, 1972. – 740 с.
- [5] Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. – М.: Мир, 1967. – 357 с.
- [6] Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Лещева А.А. Гомогенные родий-медь-галогенидные каталитические системы для окисления и окислительного карбонилирования метана // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43, № 4. – С. 550-557.
- [7] Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н., Моисеева Г.Н., Гехман А.Е. Гомогенное каталитическое окисление легких алканов. Разрыв связей С-С в мягких условиях // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51, № 5. – С. 691-696.
- [8] Дорфман Я.А. Жидкофазный катализ. – Алматы: Наука КазССР, 1981. – 364 с.
- [9] Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. – М.: ИКЦ «Академкнига». – 2008. – 918 с.
- [10] Темкин О.Н., Брук Д.С., Захарова Л.С., Одинцов К.Ю., Кацман Е.А., Петров И.В., Истомина О.Ю. Кинетические особенности реакции окисления циклогексена п-хинонами в водно-органических растворах катионных комплексов палладия (ІІ) // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51, № 5. – С. 715-727.
- [11] Полимбетова Г.С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б.А. Окислительное гидроксидирование фосфина в водно-спиртовых растворах п-бензохинона // Ж. физ. хим. – 2014. – Т. 88, № 5. – С. 777-780.
- [12] Полимбетова Г.С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О. Окислительное алкоксилирование фосфина в присутствии хлоридов меди(ІІ, І). Сообщение 1. // Известия НАН РК, Серия химии и технологии. – 2012. – № 5. – С. 44-49.
- [13] Полимбетова Г.С., Абдраимова Р.Р., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У. Механизм окислительного алкоксилирования фосфина в присутствии хлоридов меди (ІІ,І). Сообщение 2. // Известия НАН РК, Серия химии и технологии. – 2012. – № 5 – С. 50-53.
- [14] Khan M.A., Vierling F. Detailed spectrophotometric study of copper (ІІ) halides in anhydrous methanol // Inorg. Chem. – 1989. – V. 28, № 17. – P. 3306-3309.
- [15] Нифантьев Э. Е. Химия гидрофосфорильных соединений – М.: Наука – 1983 – 263 с.
- [16] Ерастов О.А., Никонов Г.Н. Функционально-замещенные фосфина и их производные – М.: Наука, 1986. 310 с.
- [17] Gusarova N.K., Verkhoturova S.L., Kazantseva T.L., Mikhailenko V.L., Arbuzova S.N., Trofimov B.A. Free-radical addition of phosphine to vinyl ethers: atom-economic synthesis of tris[2-(organyloxy)ethyl]phosphines and their derivatives // Mendeleev Commun. – 2011. – V. 21, № 1. – P. 17-18.

[18] Чернышева Н.А., Михайленко В.Л., Гусарова Н.К., Федоров С.В., Трофимов Б.А. Синтез трис(органилтиозил)фосфинов и их производных на основе реакции фосфина с винилсульфидами // Ж. общ. хим. – 2011. – Т. 81, вып. 3. – С. 373-376.

[19] Dorfman Ya.A., Aleshkova M.M., Polimbetova G.S., Levina L.V., Petrova T.V., Abdreimova R.P., Doroshkevich D.M. Новые реакции окислительного O-, N-, C-фосфорилирования органических соединений фосфором и фосфидами в присутствии комплексов металлов // Усп. хим. – 1993. – Т. 62, № 9. – С. 928-948.

REFERENCES

- [1] Complex compounds in a catalysis. Works of IOCE. *Almaty: Science of KazSSR*, **1980**, 22. 144 p. (In Russ.).
- [2] Dorfman Ya.A., Yukht I.M., Levina L.V., Polimbetova G.S., Petrova T.V., Yemelyanova V.S. *Uspekhi khimii*, **1991**, 60(6), 1190-1228. (In Russ.).
- [3] Corbridge D.E.C. Phosphorus 2000. Chemistry, biochemistry and technology. *Amsterdam-Lausanna-New York-Oxford-Shannon-Singapore: Elsevier*, **2000**, 1258 p. (In Eng.).
- [4] Purdela D., Vylchanu R. Chemistry of organophosphorus compounds. *M.: Chimiya*, **1972**, 740 p. (In Russ.).
- [5] Hudson R. Structure and mechanism of reactions organophosphorus compounds. *M.: Mir*, **1967**, 357 p. (In Russ.).
- [6] Chepaykin E.G., Bezruchenko A.P., Leshcheva A.A. *Kinetics and catalysis*, **2002**, 43(4), 550-557. (In Russ.).
- [7] Chepaykin E.G., Bezruchenko A.P., Menchikova G.N., Moiseyeva G.N., Gekhman A.E. *Kinetics and catalysis*, **2010**, 51(5), 691-696. (In Russ.).
- [8] Dorfman Ya.A. Liquid-phase catalysis. *Almaty: Science of KazSSR*, 1981, 364 p. (In Russ.).
- [9] Temkin O.N. Homogeneous metal complex catalysis. Kinetic aspects. *M.: Akademkniga*, **2008**, 918 p. (In Russ.).
- [10] Temkin O.N., Brook D.S., Zakharova L.S., Odincov K.Yu., Kacman E.A., Petrov I.V., Istomina O.Yu. *Kinetics and catalysis*, **2010**, 51(5), 715-727. (In Russ.).
- [11] Polimbetova G.S., Borangaziyeva A.K., Ibraimova Zh.U., Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A. *Journal of physical chemistry*, **2014**, 88(5), 777-780. (In Russ.).
- [12] Polimbetova G.S., Borangaziyeva A.K., Ibraimova Zh.U., Bugubayeva G.O. *News of NAN RK. Ser. Khim. Chim. Technol.*, **2012**, 5, 44-49. (In Russ.).
- [13] Polimbetova G.S., Abdreimova R.R., Borangaziyeva A.K., Ibraimova Zh.U. *News of NAN RK. Ser. Khim. Chim. Technol.*, **2012**, 5, 50-53. (In Russ.).
- [14] Khan M.A., Vierling F. *Inorg. Chem.*, **1989**, 28(17), 3306-3309 (In Eng.).
- [15] Nifant'ev E.E. Chemistry of the hydrophosphoric compounds. *M.: Nauka*, **1983**, 263 p. (In Russ.).
- [16] Erastov O.A., Nikonov G.N. Functionally substituent of phosphine and their derivatives. *M.: Nauka*, **1986**, 310 p. (In Russ.).
- [17] Gusarova N.K., Verkhoturova S.L., Kazantseva T.L., Mikhailenko V.L., Arbuzova S.N., Trofimov B.A. *Mendeleev Commun.*, **2011**, 21(1), 17-18 (In Eng.).
- [18] Chernysheva N.A., Mikhaylenko V.L., Gusarova N.K., Fedorov S.V., Trofimov B.A. *Journal of general chemical*, **2011**, 81(3), 373-376. (In Russ.).
- [19] Dorfman Ya.A., Aleshkova M. M., Polimbetova G.S., Levina L.V., Petrova T.V., Abdreimova R.R., Doroshkevich D.M. *Uspekhi khimii*, **1993**, 62(9), 928-948. (In Russ.).

МЫС (I, II) КОМПЛЕКСТЕРІНІҢ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ ФОСФИННІҢ ОТТЕГІМЕН ТОТЫҒУЫНЫҢ КИНЕТИКАСЫ ЖӘНЕ МЕХАНИЗМІ. Хабарлама 2.

А.К. Борангазиева, Р.Р. Абдреимова, Ж.У. Ибраимова,
* Д.Н. Акбаева, Г.О. Бугубаева, Г.С. Полимбетова

«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан;
* әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: оттегі, фосфин, тотығу, катализ, механизм.

Аннотация. Фосфиннің өзімен қосалқы жүретін пеш газының қышқыл қоспаларынан айырмашылығы қышқыл-негізді реакцияларда инерттілігімен сипатталады, сілті ерітінділерімен жұтылмайды, тотығу жолымен ғана залалсыздандырылады. Фосфиннің тотығуы үшін экологиялық қауіпсіз оттегін қолдану өте перспективті бағыт болып табылады. Фосфин едәуір күшті тотықсыздандырғыш агент болып есептеледі, бірақ катализатор қатыспағанда PH_3 -тің тотығуы өте жай жүреді. Катализаторды қолдану фосфиннің оттегімен залалсыздандыруын жұмсақ жағдайда 25-50 $^{\circ}\text{C}$ температурада, артық мөлшерсіз қысымда жүргізуге мүмкіндік береді.

Жұмыстың мақсаты ретінде фосфиннің оттегімен сулы ерітінділерде төменгі температуралық тотығу процесі үшін мыс (I, II) тұздарының негізінде тиімді металлокомплекті катализаторлар жасау, реакцияның кинетикасын, жүру механизмінің негізгі сатыларын анықтау болып табылады. Мыс галогенидтерінің CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) сулы ерітінділерінде 25-70 $^{\circ}\text{C}$ температура аралығында фосфиннің оттегімен фосфор қышқылдарын түзе едәуір тез тотығатыны табылды. Кинетика, редокс-потенциометрия, газды хроматография әдістерімен, физико-химиялық әдістер кешенімен процестің кинетикалық заңдылықтары анықталды. Фосфиннің жұтылуының конверсиялық қисықтары экстремалды және стационарлы екі бөлікпен сипатталады. Бірінші бөліктегі жылдамдық пен потенциалдың тәуелділігі анаэробты жағдайда алынған тәуелділіктерге ұқсас. Фосфиннің оттегімен тотығу реакциясының түйінді сатылары анықталды: PH_3 -тің мыс тұздарымен фосфор қышқылына дейін тотығуы және мыс катализаторының тотықсызданған формасының оттегімен тотығуы. Мыс галогенидтері ерітінділерінде фосфорқұрамды қосылыстар түзілуінің координациялық механизмі ұсынылды.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 48 – 54

FEATURES OF THE COMPLEX FORMATION PROCESSES BETWEEN PALLADIUM(II) ION AND POLYVINYLPIRROLIDONE

B.S. Bakirova*, D.N. Akbayeva*, G.A. Seilkhanova*, A.K. Borangaziyeva**

*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

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

E-mail: botik_botakan_91@mail.ru

Key words: polyvinylpyrrolidone, palladium, complex formation, Byerrum's method, stability constants, structure, thermodynamics.

Abstract. By the potentiometry and conductometry the structure of a complex polyvinylpyrrolidone (PVP)-palladium(II) = 3:1 has been established. The coordination numbers of metal ion and concentration constants of complex stability at several values of ionic force and temperature were calculated as well by the modified Byerrum's method. It was established that with growth of ionic force of solution PVP-Pd²⁺ the complex durability decreases. Increase in temperature exerts not unambiguous impact on the studied process. In the range of temperatures 298-318 K the complex stability increases, and in the range of temperatures 318-343 K the decrease in durability of polymeric coordination compound was observed. It was caused by conformational changes in structure of polymer – polyvinylpyrrolidone. In this work the thermodynamic characteristics of complex formation process such as $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ were calculated. Negative values of Gibbs's energy change indicate a potential possibility of course of the studied process in the direction of formation of a polymer-metal complex. Positive value of change of an enthalpy ($\Delta_r H^0$) in the range of temperatures 298-318 K testifies to endothermic nature of formation of a polycomplex in the specified interval. In the range of temperatures 318-343 K the complex formation process is followed by warmth allocation (exothermic process). Changes of entropy values are connected with destruction the solvate covers of PVP ligand groups and palladium ion, replacement of solvent molecules and formation of chelate structures. The scheme of polymeric PVP-Pd²⁺ complex formation was offered.

УДК 541.49

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА ПАЛЛАДИЯ(II) С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Б.С. Бакирова*, Д.Н. Акбаева*, Г.А. Сейлханова*, А.К. Борангазиева**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

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

Ключевые слова: поливинилпирролидон, палладий, комплексообразование, метод Бьеррума, константы устойчивости, состав, термодинамика.

Аннотация. Потенциометрическим и кондуктометрическим методами установлен состав комплекса поливинилпирролидон-палладий(II) = 3:1. Модифицированным методом Бьеррума рассчитаны координационные числа иона металла и концентрационные константы устойчивости комплекса при нескольких значениях ионной силы и температуры. Установлено, что с ростом ионной силы раствора прочность комплекса ПВП-Pd²⁺ снижается. Увеличение температуры оказывает неоднозначное влияние на исследуемый процесс: в интервале температур 298-318 К устойчивость комплекса возрастает, а в интервале температур 318-343 К наблюдается снижение прочности полимерного координационного соединения, что

обусловлено конформационными изменениями в структуре полимера – поливинилпирролидона. В работе рассчитаны термодинамические характеристики процесса комплексообразования $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$. Отрицательные значения изменения энергии Гиббса указывают на потенциальную возможность протекания исследуемого процесса в направлении образования полимерметаллического комплекса. Положительное значение изменения энтальпии ($\Delta_r H^0$) в интервале температур 298-318 К свидетельствует об эндотермическом характере образования поликомплекса в указанном интервале. А в интервале температур 318-343 К процесс комплексообразования сопровождается выделением теплоты (экзотермический процесс). Изменения значений энтропии связаны с разрушением сольватных оболочек лигандных групп ПВП и иона палладия, вытеснением молекул растворителя и образованием хелатных структур. Предложена схема образования полимерного комплекса ПВП-Pd²⁺.

Введение. В последнее время большой интерес в качестве катализаторов представляют собой металлокомплексы, закрепленные на органических и неорганических носителях, поскольку они сочетают свойства гомогенных и гетерогенных катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью. Как известно, гомогенные катализаторы играют очень важную роль в органическом синтезе [1]. Однако есть некоторые недостатки, такие как их разложение в процессе реакции, что приводит к потере ионов металла и загрязнению продуктов остатками катализаторов. Имобилизация каталитически активных металлов путем ковалентного связывания с функциональными группами полимеров является перспективным методом, позволяющим готовить высокоактивные катализаторы, и помогает избежать загрязнения продуктов остатками катионов металлов.

Для создания новых эффективных катализаторов необходимо физико-химическое исследование состава, строения комплексов, образующихся при взаимодействии ионов металлов с полимерными лигандами. Полученные результаты представляют самостоятельный интерес для координационной химии, а в прикладном аспекте способствуют совершенствованию методов сорбционного концентрирования, созданию высокоэффективных гетерогенных металлокомплексных систем, применяемых в роли катализаторов в различных реакциях, таких как гидрирование, окисление олефинов [2-6].

В качестве полимерного лиганда в работе был использован поливинилпирролидон (ПВП), обладающий рядом уникальных свойств. Высокая склонность к комплексообразованию, отсутствие токсичности, хорошая растворимость в различных растворителях, включая высокую растворимость в водных средах, обеспечивают ему широкое применение в текстильной, пищевой, фармацевтической промышленности, в медицине и многих других областях [7]. Как известно, системы, включающие комплексы палладия, обладают большим диапазоном каталитических свойств с участием различных ненасыщенных углеводородов [8]. Анализ литературы показал, что систематическое изучение процесса комплексообразования ПВП с хлоридом палладия(II) ранее не проводилось. Следует отметить, что результаты физико-химического исследования данной системы, несомненно, важны для разработки новых полимерметаллических катализаторов на основе PdCl₂ и ПВП.

В настоящей работе представлены термодинамические характеристики процесса комплексообразования поливинилпирролидона (ПВП) с ионами палладия(II), строение комплекса и влияние внешних факторов (рН, ионная сила раствора, температура) на устойчивость комплекса.

Экспериментальная часть. Потенциометрические исследования проведены на иономере рХ-150МИ с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Кондуктометрические исследования выполнены на кондуктометре Анион 4100 фирмы Инфраспак-аналит. Все эксперименты проведены в термостатированных условиях. Объектами исследования в данной работе были следующие соединения: хлорид палладия (степень чистоты 59,32%), поливинилпирролидон (молекулярная масса 40000, компании AppliChem, Германия), хлорид натрия, соляная кислота.

Результаты и их обсуждение. Результаты по исследованию взаимодействия полимеров с ионами металлов являются основой для целенаправленного синтеза новых материалов, обладающих каталитическими свойствами [9]. Для прогнозирования возможности протекания реакций комплексообразования в нужном направлении необходимо знать термодинамические параметры процесса комплексообразования, а именно изменения энергии Гиббса, энтальпии, энтропии, значения констант устойчивости, а также состав, структуру образующихся полимерных соединений, влияние различных факторов на процесс их формирования.

Исследования реакции взаимодействия поливинилпирролидона с ионами Pd^{2+} проведены потенциометрическим, кондуктометрическими методами, которые позволили установить составы, концентрационные и термодинамические константы устойчивости полимерметаллических комплексов [10].

Для изучения процесса комплексообразования между хлоридом палладия и поливинилпирролидоном использован метод потенциометрического титрования. Выбор этого метода обусловлен рядом причин, таких как быстрота измерений, недорогое необходимое оборудование, возможность изучения степени комплексообразования в широком интервале концентраций лиганда без длительного приготовления больших серий растворов [11]. На рисунке 1 представлены кривые потенциометрического и кондуктометрического титрования полимера.

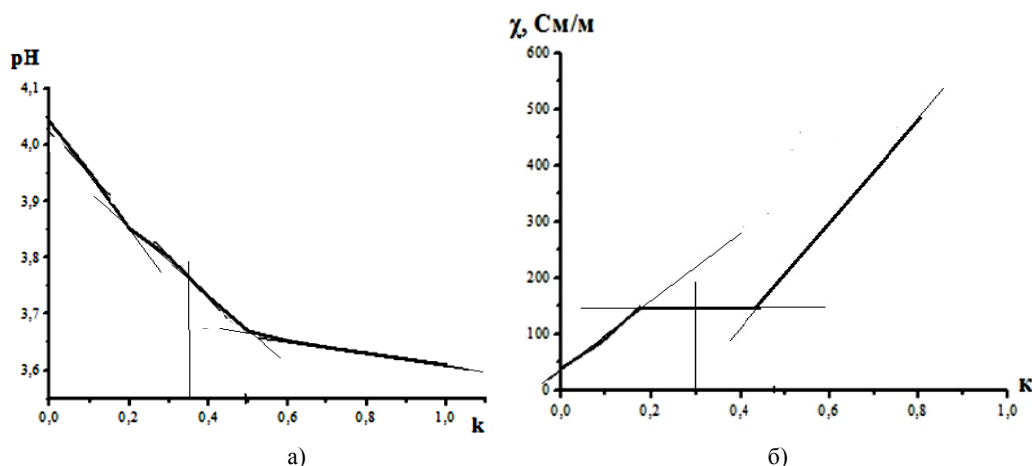


Рисунок 1 – Потенциометрические (а) и кондуктометрические (б) кривые титрования полимера солью палладия

Кривые титрования позволили найти оптимальные молярные соотношения реагирующих компонентов k ($k = [\text{Me}^{2+}] / [\text{ПВП}]$). Для системы $\text{ПВП}-\text{Me}^{2+}$ оптимальным молярным соотношением компонентов является $k = 0,30$, что свидетельствует об образовании комплексных частиц состава $\text{M:L} = 1:3$, т.е. один ион металла-комплексообразователя связывается с тремя мономерными звеньями полимерного лиганда.

Как видно из рисунка 1, взаимодействие реагентов сопровождается понижением рН среды, что, вероятно, обусловлено образованием донорно-акцепторной связи полилиганда с ионами палладия. Состав комплекса полимер- Me^{2+} подтвержден на основе зависимости удельной электропроводности от соотношения исходных компонентов (рисунок 1б). Из рисунка видно, что электропроводность растворов с увеличением молярного содержания ионов металла проходит через точку перегиба при соотношениях $\text{ПВП}-\text{Pd}^{2+} = 3:1$. Полученные данные находятся в соответствии с результатами потенциометрии.

На основе экспериментальных данных с учетом литературы [12] можно предположить общую схему взаимодействия реагентов (рисунок 2):

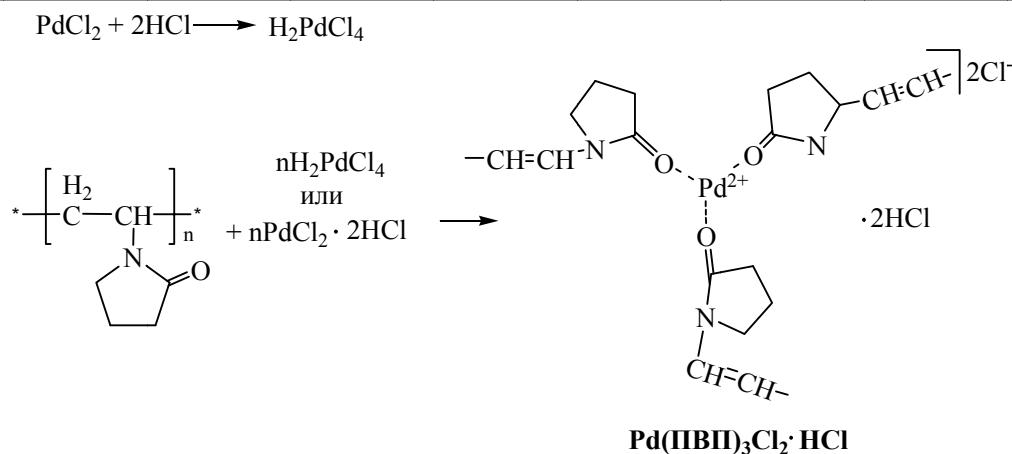
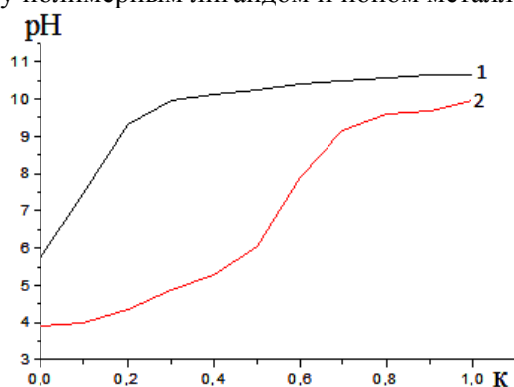


Рисунок 2 – Общая схема взаимодействия хлорида палладия с ПВП

Для уточнения состава и определения прочности полимерметаллического комплекса палладия использован модифицированный метод Бьеррума [13]. Для этого полимерный лиганд был оттитрован щелочью в отсутствие и при наличии ионов палладия в интервале температур 298–343 К при трех значениях ионной силы раствора 0,1; 0,5; 1,0 (NaCl).

На рисунке 3 приведена кривая потенциометрического титрования раствора ПВП водным раствором гидроксидом натрия в отсутствие и при наличии иона металла при T=298 К, I=0,1. Следует заметить, что кривые потенциометрического титрования при других значениях температуры и ионной силы раствора имеют аналогичный вид. Кривые титрования в присутствии ионов металла-комплексобразователя, как это видно из рисунка 3, находятся в более кислой области, чем в их отсутствие, что может свидетельствовать о наличии процесса комплексообразования между полимерным лигандом и ионом металла.

Рисунок 3 - Кривые потенциометрического титрования водных растворов полиэлектролита ПВП (1) и ПВП-Pd²⁺ (2) гидроксидом натрия при T=298 К, I=0,1 моль/л

Согласно литературным данным [14, 15], чем больше сдвиг кривых титрования систем полимер-ион металла относительно чистого полимера, тем выше устойчивость образующихся полимерметаллических комплексов. Как видно из рисунка 3 (кривая 2), на начальном этапе происходит нейтрализация протонов гидроксил-ионами, последующее увеличение pH раствора обусловлена избытком щелочи. Гидролитические равновесия в хлоридных растворах палладия(II) исследованы в работах [16-18] и описываются следующими реакциями (1-4):



В таблице 1 приведены величины функций образования Бьеррума (n) комплекса ПВП-Pd²⁺ при T=298 К, I=1,0 в водном растворе.

Таблица 1 - Значения функций образования Бьеррума комплекса ПВП-Pd²⁺, T = 298 K, I = 0,1 моль/л

Комплекс	pH	[LH ⁺] моль/л	[L] моль/л	[L _к] моль/л	pL	n
ПВП – Pd ²⁺	4,07	2,48·10 ⁻⁴	0,01·10 ⁻⁵	3,08·10 ⁻³	6,89	2,99
	4,19	6,01·10 ⁻⁴	0,04·10 ⁻⁵	2,73·10 ⁻³	6,39	2,65
	4,30	9,49·10 ⁻⁴	0,09·10 ⁻⁵	2,38·10 ⁻³	6,09	2,31
	4,45	13,00·10 ⁻⁴	0,15·10 ⁻⁵	2,03·10 ⁻³	5,83	1,97
	4,60	16,40·10 ⁻⁴	0,26·10 ⁻⁵	1,69·10 ⁻³	5,59	1,64
	4,75	19,80·10 ⁻⁴	0,44·10 ⁻⁵	1,35·10 ⁻³	5,36	1,31
	4,95	23,20·10 ⁻⁴	0,78·10 ⁻⁵	1,00·10 ⁻³	5,11	0,97
	5,10	26,60·10 ⁻⁴	1,20·10 ⁻⁵	0,66·10 ⁻³	4,92	0,31

Константы устойчивости, найденные по кривым образования комплексов в системе координат n – pL при T = 298K, I = 0,1, представлены на рисунке 4 (при других значениях T и I найдены аналогичным путем).

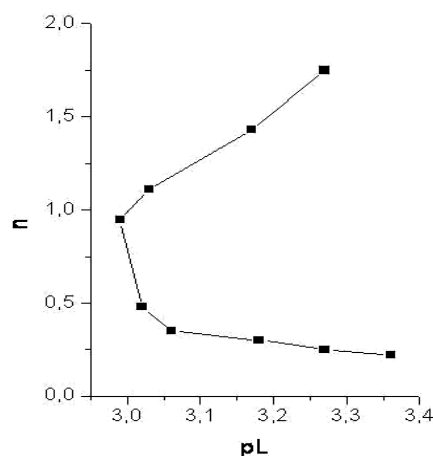


Рисунок 4 - Функция образования комплекса ПВП-Pd²⁺ при T=298 K, I=0,1 моль/л

В таблице 3 представлены рассчитанные значения концентрационных и термодинамических констант устойчивости исследуемого комплекса. С увеличением ионной силы раствора прочность комплекса ПВП-Pd²⁺ уменьшается.

Таблица 3 - Значения констант устойчивости полимерметаллического комплекса ПВП-Pd²⁺ в водной среде

T, K	I	lgβ
298	0	11,40
	0,10	11,60
	0,50	9,60
	1,00	9,60
318	0	25,62
	0,10	28,00
	0,50	13,10
	1,00	16,40
343	0	14,85
	0,10	14,60
	0,50	12,60
	1,00	11,00

Следует отметить, что увеличение температуры оказывает не однозначное влияние на исследуемый процесс: в интервале температур 298-318 K устойчивость комплекса возрастает, а в интервале температур 318-343 K наблюдается снижение прочности полимерного координационного соединения.

В работе рассчитаны термодинамические характеристики процесса комплексообразования: $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$. При этом использованы классические уравнения химической термодинамики применительно к системам с участием полимерных соединений [19, 20].

Таблица 4 - Термодинамические характеристики процесса образования комплекса ПВП-Pd²⁺ в водной среде

Система	T, К	lgβ ⁰	-Δ _r G ⁰ , кДж/моль	Δ _r H ⁰ кДж/моль	Δ _r S ⁰ Дж/моль·К
ПВП-Pd ²⁺	298	11,40	65,04	1288,4	4541,7
	318	25,62	155,96		
	343	14,85	97,50	-898,5	-2335,3

Как видно из данных, представленных в таблице 4, процесс комплексообразования хлорида палладия(II) с ПВП в интервале температур 298-343 К характеризуется отрицательными значениями энергии Гиббса, что свидетельствует о самопроизвольном протекании исследуемого процесса в направлении образования соединения ПВП-Pd²⁺. Положительное значение изменения энтальпии (Δ_rH⁰) в интервале температур 298-318 К свидетельствует об эндотермическом характере образования поликомплекса, поэтому с ростом температуры в указанном интервале устойчивость последнего возрастает. А в интервале температур 318-343 К процесс комплексообразования сопровождается выделением теплоты (экзотермический процесс), в результате чего прочность полимерметаллического комплекса снижается с ростом температуры. Полученный факт неоднозначного влияния температуры на процесс комплексообразования, вероятно, обусловлен конформационными изменениями в структуре полимера - поливинилпирролидона, исследованными в работе [21, 22]. Авторами установлено, что конформационные изменения ПВП в водной среде сопровождаются экзо-эффектами, значения которых зависят от температуры и молекулярной массы полимера. Изменения значений энтропии связаны с разрушением сольватных оболочек лигандных групп ПВП и иона палладия, вытеснением молекул растворителя и образованием хелатных структур.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в результате взаимодействия ПВП с ионами Pd²⁺ образуется координационное соединение состава 3:1, устойчивость которого зависит от ионной силы раствора, температуры. Термодинамические характеристики указывают на потенциальную возможность протекания исследуемого процесса в направлении образования полимерметаллического комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. Polymer supported organic catalysts // Chem. Rev. - 2003. - Vol. 103. - P. 3401-3429.
- [2] Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. Пер. с англ. - М.: Мир, 1989. - 360 с.
- [3] Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами. - М.: Наука, 1991. - 448 с.
- [4] Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е. Катализ полимерами. - Алма-Ата: Наука, 1988. - 184 с.
- [5] Химия привитых поверхностных соединений. Под ред. Г.В. Лисичкина. - М.: Физматлит, 2003. - 592 с.
- [6] Симанова С.А., Бурмистров Н.М., Афонин М.В. Химические превращения соединений палладия в сорбционных процессах // Рос. хим. ж. - 2006. - Т. 1, № 4. - С. 19 – 25.
- [7] Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Исляйкин М.К. Кислотно-основные взаимодействия и комплексообразование при извлечении катионов меди(II) из водных растворов целлюлозным сорбентом в присутствии поливинилпирролидона // Ж. физ. хим. - 2012. - Т. 86, № 12. - С. 1974-1984.
- [8] Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городской С.Н., Тёмкин О.Н. Окислительное карбонилирование и сопряжённые процессы с участием оксида углерода, катализируемые комплексами палладия // Рос. хим. ж. - 2006. - Т. 50, № 4. - С. 103-114.
- [9] Шупик А.Н., Калашникова И.С., Перченко В.Н. Строение и каталитические свойства комплексов полиэтиленimina и политриметиленimina с солями металлов VIII группы // Журн. физ. химии. - 1984. - Т. 58, № 6. - С. 1313-1319.
- [10] Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. - М.: Высшая школа, 1982. - 320 с.
- [11] Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. Пер. с англ. - М.: Мир, 1979. - 368 с.
- [12] Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. Синтез и строение комплексов палладия, платины и золота: [Ph₃PCH₂CH₂PPh₃]²⁺ [PdCl₃DMSO]²⁻, [Ph₃PCH₂CH₂PPh₃]²⁺ [PtCl₆]²⁻·4DMSO, [Ph₃PCH₂CH₂PPh₃]²⁺[AuCl₄]²⁻ и [Ph₃PCH₂CH₂PPh₃]²⁺[AuCl₂]²⁻ // Вестник ЮУрГУ, серия «Химия». - 2011. - Вып. 6, № 33, С. 37-46.
- [13] Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. - М.: Иностранная литература, 1961. - 274 с.
- [14] Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. - Алма-Ата: Наука, 1986. - 300 с.
- [15] Басоло Ф., Пирсон Р. Механизм неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. - М.: Мир, 1973. - 643 с.
- [16] Анисимов С.М., Никитина Е.И., Роднова А.П. Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». - М.: Металлургиздат, 1960. - С. 151.
- [17] Анисимов С.М., Помытов К.Л., Карбовская И.Е. Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и

серебра». - М.: Металлургиздат, 1960. - С.171.

[18] Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. - М.: Наука, 1973. - С. 19-25.

[19] Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. Учеб. пособие для вузов. - М.: Экзамен, 2005. - 480с.

[20] Сейлханова Г.А. Физико-химические закономерности образования комплексных соединений полиэтиленimina и полиакриламида: автореф. ... д-ра. хим. наук. - Алматы, 2010. - 43 с.

[21] Радугин М.В., Лебедева Т.Н., Прусов А.Н., Захаров А.Г. Зависимость энтальпии растворения поливинилпирролидона от состава растворителя вода-этанол при 298 К // Журн. физ. хим. - 2011. - Т. 85, № 5. - С.987 -989

[22] Березин М.Б. Термохимия сольватации хлорофилла и родственных соединений. - М.: КРАСАНД, 2009. - 256 с.

REFERENCES

- [1] Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. *Chem. Rev.*, **2003**, 103(9), 3401-3429. (in Engl.)
- [2] Hartli F. The fixed metal complexes. New generation of catalysts. Trans. from English. M.: *Mir*, **1989**, 360 p. (in Russ.)
- [3] Pomogaylo A.D. Catalysis by immobilized complexes. M.: *Nauka*, **1991**, 448 p. (in Russ.)
- [4] Bekturov E.A., Kudaybergenov S.E. Catalysis by polymers. Alma-Ata: *Nauka*, **1988**, 184 p. (in Russ.)
- [5] Chemistry of the imparted superficial compounds. Under the editorship of G.V. Lisichkin. M.: *Fizmatlit*, **2003**, 592 p. (in Russ.)
- [6] Simanova S.A., Burmistrov N.M., Afonin M.V. *Russ. Chem. Zh.*, **2006**, 50(4), 19-25. (in Russ.)
- [7] Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaykin M.K. *Zh. Phys. Chem.*, **2012**, 86(12), 1974-1984. (in Russ.)
- [8] Brook L.G., Oshanina I.V., Gorodskoi S.N., Tyomkin O.N. *Russ. Chem. J.*, **2006**, 50(4), 103-114. (in Russ.)
- [9] Shupik A.N., Kalashnikov I.S., Perchenko V.N. *Zh. Phys. Chem.*, **1984**, 58(6), 1313-1319. (in Russ.)
- [10] Vasilyev V.P. Thermodynamic properties of solutions of electrolytes. M.: *Vysshaya shkola*, **1982**, 320 p. (in Russ.)
- [11] Intsed'i Ya. Application of complexes in analytical chemistry. Trans. from English. M.: *Mir*, **1979**, 368 p. (in Russ.)
- [12] Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. *Bulletin of Southern Ural State University, series «Khimiya»*, **2011**, 6(33), 37-46. (in Russ.)
- [13] Byerrum Ya. Formation of metals amines in water solution. M.: *Innostrannaya literatura*, **1961**, 274 p. (in Russ.)
- [14] Ergozhin E.E., Menligaziyev E.Zh. Multifunctional ion exchangers. Alma-Ata: *Nauka*, **1986**, 300 p. (in Russ.)
- [15] Basolo F., Pearson R. Mechanism of inorganic reactions. Studying of metals complexes in solution. M.: *Mir*, **1973**, 643 p. (in Russ.)
- [16] Anisimov S.M., Nikitina E.I., Rodnova A.P. Collection "Methods of the analysis of platinum metals, gold and silver". M.: *Metallurgizdat*, **1960**, p. 151. (in Russ.)
- [17] Anisimov S.M., Pomytov K.L., Karbovsky I.E. Collection "Methods of the analysis of platinum metals, gold and silver". M.: *Metallurgizdat*, **1960**, p. 171. (in Russ.)
- [18] Ginzburg S.I., Ezerskaya N.A., Prokofieva I.V., Fedorenko N.V., Shlenskaya V.I., Belsky N.K. Analytical chemistry of platinum metals. M.: *Nauka*, **1973**, 19-25. (in Russ.)
- [19] Eremin V.V., Kargov S.I., Uspenskaya I.A., Kuzmenko N.E., Lunin V.V. Fundamentals of physical chemistry. Theory and tasks. Manual for higher education institutions. M.: *Ekzamen*, **2005**, 480 p. (in Russ.)
- [20] Seilkhanova G.A. Physical and chemical regularities of complex compounds formation of a poliethylenimine and polyacrylamide: abstract. ... doctor of chemical sciences. *Almaty*, **2010**, 43 p. (in Russ.)
- [21] Radugin M.V., Lebedeva T.N., Prusov A.N., Zakharov A.G. *Zh. Phys. Chem.*, **2011**, 85(5), 987-989. (in Russ.)
- [22] Berezin M. B. Thermochemistry of a chlorophyll solvation and related compounds. M.: *KRASAND*, **2009**, 256 p. (in Russ.)

ПАЛЛАДИЙ (II) ИОНЫНЫҢ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНМЕН КЕШЕНҚҰРЫЛУ ҮРДІСІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Б.С. Бәкірова*, Д.Н. Ақбаева*, Г.А. Сейлханова*, А.К. Борангазиева*

*әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

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

Түйін сөздер: поливинилпирролидон, палладий, кешенқұрылуы, Бьеррум әдісі, тұрақтылық константасы, құрамы, термодинамика.

Аннотация. Потенциометрлік, кондуктометрлік әдістермен поливинилпирролидон (ПВП)-палладий (II) кешенді қосылысының құрамы 3:1 қатынаса ие екендігі анықталды. Бьеррумның түрлендірілген әдісімен металл ионының координациялық саны, сонымен қатар бірнеше иондық күште және температурада концентрациялық тұрақтылық константасының мәні есептелді. ПВП-Pd²⁺ кешенді қосылысының тұрақтылығы иондық күштің артуымен төмендейді. Зерттеліп отырған үрдісте температураның артуы бірыңғай заңдылық көрсетпеді: 298-318 К температуралар аралығында кешенді қосылыстың тұрақтылығы артса, ал 318-343 К температуралар аралығында поливинилпирролидон полимерінің конформациясының өзгеруімен түсіндірілетін полимерлі кешенді қосылыстың беріктігі төмендейді. Жұмыста $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ секілді кешенді қосылыстың термодинамикалық сипаттамалары есептелді. Гиббс энергиясының теріс мәні зерттеліп отырған үрдістің потенциалды түрде кешенқұрылу бағытында өтетіндігін көрсетеді. Энтальпия өзгерісінің ($\Delta_r H^0$) 298-318 К аралығындағы теріс мәні, поликомплекснің түзілу үрдісінің эндотермиялық сипатқа ие екендігін көрсетсе, ал 318-343 К температуралар аралығында аталмыш үрдіс жылу бөле өтетіндігімен сипатталады (экзотермиялық үрдіс). Энтропия мәнінің өзгеруі ПВП лиганд топшасындағы және палладий ионындағы сольваттық қабаттың бұзылуымен, еріткіш молекуласының ығыстырылуымен және хелатты құрылымның түзілуімен түсіндіріледі. Жұмыста ПВП-Pd²⁺ кешенді қосылысының түзілу сызбасы көрсетілді.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 55 – 61

УДК 541.128.13;665.644.26; 665.658.62

**NON-OXIDATIVE CONVERSION C₁-C₄ – HIDROCARBONS
ON BIMETALLIC Mo-Zn / Al₂O₃ + ZSM – CATALYST****B.T. Tuktin, L.B. Shapovalova, A.Z. Kubasheva, R.I. Egizbaeva**

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

E-mail: ioce@ioce.kz

Keywords: non-oxidative conversion. methane, natural gas, in associated gas, aromatic hydrocarbons

Abstract. This article presents the results of research on non-oxidative conversion of methane, natural gas and associated petroleum gases to aromatics in the Mo-Zn / Al₂O₃ + ZSM-catalyst. It is shown that the composition of the gas mixture has a significant impact on the process flow of conversion non-oxidative C₁-C₄ hydrocarbons to aromatics. Process of non-oxidizing conversion of methane and natural gas is in the range of 700-800⁰C and has an induction period. The duration of the induction period depending on the conditions of the process ranges from 0.5 to several hours. At the end of the induction period the catalyst reaches a steady operation. Benzene is the base's product of the non-oxidative conversion of methane. For example, when the non-oxidative conversion of methane at 750⁰C the stable CH₄ conversion was 16.9-14.4%, the benzene yield was 15.7-17.7% retained stability over 11 hours. Under these conditions, a stable conversion of natural gas is equal to 19,3-19,8%. The predominant reaction products of benzene, which is 15.2-15.9% yield. Stability is maintained 14 hours. The induction period is not observed during the processing of associated petroleum gas. The process is carried out at temperatures lower than for methane and natural gas. Significantly it is changed the composition of the compounds formed and long-term stability of the catalyst. For example, at a temperature of 500⁰C stable conversion of associated gas is maintained for 3 hours and is equal to 29.8%. The catalysate detected benzene (21.4%), toluene (33.4%), ethylbenzene (18. 4%), xylene (8.1%), C₈ + - hydrocarbons (2.5%), Snaphthalene + phenanthrene (16.1%)

УДК 541.128.13;665.644.26; 665.658.62

**НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ C₁- C₄- УГЛЕВОДОРОДОВ
НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ Mo-Zn / Al₂O₃ +ZSM – КАТАЛИЗАТОРЕ****Б.Т. Туктин, Л.Б. Шаповалова, А.Ж. Кубашева, Р.И. Егизбаева**

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

Ключевые слова: неокислительная конверсия, метан, природный газ, попутный нефтяной газ, ароматические углеводороды.

Аннотация. Проведены исследования процесса неокислительной конверсии метана, природного и попутного нефтяного газов в ароматические соединения на Mo-Zn / Al₂O₃ +ZSM-катализаторе. Показано, что состав газовой смеси оказывает значительное влияние на протекание процесса неокислительной конверсии C₁- C₄-углеводородов в ароматические соединения. Неокислительной конверсия метана и природного газа (ПГ) на Mo-Zn / Al₂O₃ +ZSM катализаторе осуществляется в интервале 700-800⁰C. Образуется преимущественно бензол. Следует отметить, что процесс имеет определенный индукционный период, в течение которого происходит поглощение значительного количества CH₄, но наблюдается образование только небольших количеств водорода и СО. Длительность индукционного периода в зависимости от условий проведения процесса колеблется от 0,5 до нескольких часов. По окончании индукционного периода катализатор выходит на стационарный режим работы. Например, при

неокислительной конверсии метана при 750°C быстро выходит на стационарный режим. Стабильные конверсия CH_4 (16,9-14,4%) и выход бензола (15,7-17,7%) сохраняются более 11 часов. В этих же условиях стабильная конверсия природного газа равна 19,3-19,8% и не меняется в течение 14 часов. В продуктах реакции преобладает бензол, выход которого составляет 15,2-15,9%. Установлено, при переработке попутного нефтяного газа индукционный период отсутствует. Процесс осуществляется при температурах более низких, чем для метана и природного газа. Существенно меняется состав образующихся соединений и длительность стабильной работы катализатора. Например, при температуре 500°C стабильная конверсия попутного газа сохраняется в течение 3-х часов и равна 29,8%. В катализате обнаружены бензол (21,4%), толуол (33,4%), этилбензол (18,4%), ксилолы (8,1%), C_{8+} - углеводороды (2,5%), 16,1% Σ нафталин + фенантрен (16,1%).

Введение

Эффективная переработка легкого углеводородного сырья остается одной из важных проблем в нефтехимии. Каталитическая переработка природного и попутного нефтяного газов, содержащих значительные количества метана, в практически важные продукты является одним из путей, направленных на эффективное их использование. Ароматизация алканов преследует двойную цель: получение высокооктановых компонентов жидкого топлива и отдельных ароматических углеводородов для нефтехимического синтеза. Ароматические углеводороды, в особенности бензол, толуол, этилбензол и ксилолы, являются важными химическими продуктами массового производства в нефтехимической промышленности. В настоящее время ароматические соединения наиболее часто получают по разнообразным методам из исходных материалов на основе сырой нефти, включая каталитический реформинг и каталитический крекинг. Однако по мере того, как мировые поставки исходных материалов на основе сырой нефти уменьшаются, возрастает потребность найти альтернативные источники ароматических углеводородов, такие как метан, природный и попутный нефтяной газы [1-5].

Осуществить химическое превращение компонентов природного и попутного газов в ароматические соединения в одну стадию невозможно без применения высокоактивных бифункциональных катализаторов. Основным компонентом таких катализаторов является цеолит семейства пентасил, содержащий некоторое количество промотирующих добавок, обладающих повышенной дегидрирующей способностью [6-8].

Поэтому изучение процессов превращения газообразных углеводородов в присутствии различных типов катализаторов необходимо для создания наиболее эффективных каталитических систем и разработки технологий на их основе по переработке природного и попутного газов.

В данной работе представлены результаты исследования процесса неокислительной конверсии метана, природного и попутного нефтяного газов в ароматические соединения на $\text{Mo-Zn} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ -катализаторе.

Методы исследования. Катализаторы готовили методом пропитки $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ композиции водным раствором азотнокислых солей молибдена и цинка с последующей сушкой и прокаливанием при 550°C в течение 5 ч.

Процесс неокислительной конверсии метана, природного и попутного газа проводили в установке проточного типа при варьировании температуры в пределах 450 – 800°C и атмосферном давлении, объемная скорость подачи сырья 200 ч⁻¹, соотношение метан : аргон = 1 : 1; природный газ : аргон = 1:1, попутный нефтяной газ: метан + 1:1. Состав природного газа: метан- 88,4%, этан -8,5%, пропан + пропилен -2,6%, изобутан + бутан – остальное. Состав попутного нефтяного газа: метан – 10,2%, этан – 10,2%, пропан – 30,6%, пропилен – 9,3%, изобутан – 17,6%, бутан –19,5%, изобутен + бутен – остальное, сероводород – 1,494 мг/м³, карбонилсульфид.– 0,295 мг/м³, метантиол – 0,094 мг/м³.

Состав исходных и образующихся соединений анализировали на хроматографе ЛХМ-8 (колонка 350-0,5 см, заполненная фторированным оксидом алюминия фирмы SUPELCO США), хроматографах Хромос ГХ-1000 с капиллярной колонкой и «Хроматэк-Кристалл».

Результаты и обсуждение. При исследовании процесса неокислительной конверсии метана выявлено, что при температурах < 700°C катализатор $\text{Mo-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ неактивен. При повышении температуры $\geq 700^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение степени превращения метана и образование ароматических соединений. Необходимо отметить, что в условиях неокислительной конверсии метана на Mo - содержащих катализаторах в интервале 700-800°C имеет место

определенный индукционный период, в течение которого происходит поглощение значительного количества CH_4 . Однако наблюдается образование только небольших количеств водорода и CO , а на поверхности катализатора образуются углеродсодержащие структуры различного строения. И лишь спустя некоторое время появляются ароматические соединения. Длительность индукционного периода в зависимости от природы компонентов катализатора и условий проведения опыта колеблется от 0,5 до нескольких часов. При температуре опыта, равной 700°C , индукционный период длится около 5,0 часов, при этом конверсия метана снижается от 25,2 до 19,2% CH_4 . По окончании индукционного периода в продуктах реакции появляется бензол (2,5%). Спустя 2 часа конверсия метана понижается до 16,2% и не меняется в течение последующих 35 часов. Выход бензола в этих условиях колеблется в пределах 16,0 - 17,2%. Повышение температуры опыта до $750 - 800^\circ\text{C}$ сокращает длительность индукционного периода работы катализатора до 2,0 и 1,0 ч соответственно. При 750°C процесс быстро выходит на стационарный режим. Стабильные конверсия CH_4 (16,9-14,4%) и выход бензола (15,7-17,7%) сохраняются 11 часов. Затем выход бензола понижается до 13,8%. При 800°C по окончании индукционного периода стационарная работа катализатора длится ≈ 8 часов: конверсия метана колеблется в интервале 14,0- 13,5%, выход бензола – 18,4- 20,9 %. Затем конверсия метана падает до 7,6%, выход бензола – до 13,5%.

Состав газовой смеси оказывает значительное влияние на протекание процесса неокислительной конверсии C_1 - C_4 - углеводородов в ароматические соединения [6, 9, 10]. С целью выявления влияния состава углеводородной смеси на процесс ароматизации нами изучен процесс неокислительной конверсии природного газа и попутного нефтяного газа на $\text{Mo-Zn} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ -катализаторе. При исследовании неокислительной конверсии природного газа (метан – 88,4%, этан – 8,5%, пропан + пропилен – 2,6%, изобутан + бутан – остальное) в ароматические углеводороды на $\text{Mo-Zn} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ установлено, что при температуре 700°C также имеет место длительный (≈ 4 ч) индукционный период. Заметные количества бензола (3,4%) появляются спустя 4 часа от начала опыта при конверсии природного газа, равной 22,7%. Со временем конверсия природного газа монотонно снижается и через 15 часов составляет 13,9%. В этих условиях количество образующегося бензола возрастает через 3 часа от следовых количеств до 19,7- 20,2 % и не меняется в течение 5 часов. Затем выход C_6H_6 уменьшается до 17,9% при конверсии природного газа = 13,9% . При 750°C бензол (3,0%) появляется через 60 мин от начала реакции (конверсия метана = 25,4%). Через 3 ч конверсия природного газа снижается до 19,3-19,8% и не меняется в течение 14 часов. В продуктах реакции преобладает бензол, выход которого составляет 15,2-15,9%. При температуре опыта до 800°C длительность индукционного периода не превышает 0,5ч, конверсия природного газа равна 35,5%, выход бензола 6,3%. Далее конверсия начинает снижаться и через 5 часов ее величина равна 15,5%. Одновременно выход бензола растет до 15,2% . В течение последующих 5 часов процесс остается стабильным. Но затем количество образующегося бензола падает до 9,9% , однако конверсия природного газа остается постоянной. Следует отметить, что при неокислительной конверсии природного газа на $\text{Mo-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ -катализаторе в интервале 700 - 800°C , наряду с бензолом, образуются небольшие количества толуола (0,5-1,5%), ксилола ($< 0,5\%$) и водород.

Исследовано превращение попутного нефтяного газа (метан – 10,2%, этан – 10,2%, пропан – 30,6%, пропилен – 9,3%, изобутан – 17,6%, бутан – 19,5%, изобутен + бутен – остальное, сероводород – $1,494 \text{ мг/м}^3$, карбонилсульфид – $0,295 \text{ мг/м}^3$, метантиол – $0,094 \text{ мг/м}^3$.) на $\text{Mo-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ - катализаторе в условиях неокислительной конверсии. Установлено, что при переработке попутного нефтяного газа (ПНГ) индукционный период практически отсутствует. Процесс осуществляется при температурах более низких, чем в случае метана и природного газа (Таблица 1). Существенно меняется состав образующихся соединений и длительность стабильной работы катализатора. Из данных, представленных в таблице 1, видно, что уже при 450°C конверсия ПНГ составляет 25,6%. В продуктах реакции обнаружены бензол (11,6%), толуол (30,4%), этилбензол (32,3%), ксилолы (сл), C_{8+} - углеводороды (7,4%), нафталин (14,2%) и фенантрен (4,1%).

При увеличении температуры опыта конверсия ПНГ растет и в интервале 550 - 750°C достигает 100%. В этих условиях количество образующегося толуола растет до 74,8%. Содержание бензола и нафталина меняется экстремально: максимальное количество бензола –

30,0% – обнаружено при 600⁰С, нафталина – 45,7% – при 650⁰С. Выход этилбензола, ксилолов и С₈₊-углеводородов снижается соответственно от 32,3, 7,4 и 4,1% до следовых количеств в интервале 450-750⁰С

Таблица 1 - Влияние температуры на процесс превращения попутного нефтяного газа (ПНГ) на катализаторе Mo-Zn/Al₂O₃ +ZSM

Продукты	Состав исходного газа	Температура процесса, °С						
		450	500	550	600	650	700	750
		Состав газовой фазы, %						
Метан	10,2	11,0	15,1	22,4	38,3	34,1	56,6	65,8
Этан	10,2	17,3	19,3	13,6	1,2	0,5	1,1	1,2
Этилен		3,3			-			
Пропан	30,6	40,0	36,5	-	-	-	-	-
Пропилен	9,3	2,7	2,8	-	-	-	-	-
Изобутан	17,8	0,5	0,7-	-	-	-	-	-
Бутан	19,5	4,0		-	-	-	-	-
С ₄ -олефины	2,4	1,1		-	-	-	-	-
Бензол	-	12,9	20,6	58,9	59,3	64,7	42,3	32,1
Толуол	-	7,2	4,8	4,5	1,2	0,7	-	сл
		Количество серосодержащих соединений, мг/м ³						
Сероводород	1,494	1,326		0,424				
Карбонил-сульфид.	0,295	0,074		-				
Метантиол	0,094			-				
		Состав жидкой фазы, %						
Бензол		11,6	21,4	25,3	30,0	0,8	0,2	сл
Толуол		30,4	33,4	35,5	38,5	53,5	64,8	74,8
Этилбензол		32,3	18,4	4,6	0,2	сл	сл	сл
Ксилолы		сл	8,1	5,0	сл	сл	сл	сл
С ₈₊ -углев.		7,4	2,5	0,3	сл	сл	сл	сл
Нафталин		14,2	16,1	26,6	31,5	45,7	35,0	25,2
Фенантрен		4,1	3,6	сл	сл	сл	сл	сл
		Конверсия, %						
		25,6	39,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Примечание: объемная скорость подачи сырья 200ч ⁻¹								

Следует отметить, что в исходном попутном нефтяном газе присутствуют сероводород – 1,494 мг/м³, карбонилсульфид.– 0,295 мг/м³, метантиол – 0,094 мг/м³. При проведении неокислительной конверсии ПНГ количество серосодержащих соединений существенно понижается. Например, при 450⁰С содержание сероводорода уменьшается до 1,326 мг/м³, карбонилсульфида – до 0,074 мг/м³, метантиол не обнаружен. При 550⁰С остаточное количество сероводорода составляет 0,424 мг/м³, остальные серосодержащие соединения отсутствуют.

Исследования структуры и состояния активных центров Мо-содержащих катализаторов, ранее проведенных нами [11-13] и авторами [14, 15,16] показывают, что на поверхности моно- и биметаллических Мо-содержащих катализаторов преобладает молибден в окисленном состоянии MoO_2 , MoO_3 , $\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ и $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$, MoSi_2 , Mo_5Si_4 , Mo_3Si , $\text{Al}_{0,3}\text{MoO}_3$, присутствие последних указывает на внедрение молибдена в кристаллическую структуру цеолита. Второй металл также находится в окисленном состоянии. Методом ТПД показано, что аммиак на моно- и биметаллических молибденсодержащих катализаторах адсорбируется в трех формах с $t_{\text{max}} = 160-195, 200-370$ и $450-460^\circ\text{C}$. Согласно [17] роль металла - промотора, по-видимому, связана со следующими функциями: во-первых, он регулирует степень восстановления MoO_3 по реакции: $\text{M}^{\text{III}} + \text{Mo}^{6+} \leftrightarrow \text{M}^{\text{IV}} + \text{Mo}^{5+}$ и тем самым препятствует образованию малоактивной фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, во-вторых, он снижает скорость образования кокса за счет своей повышенной гидрирующей способности. В состав кислотных центров катализатора могут входить металлы в различной степени окисления, закрепленные как внутри цеолитных полостей, так и на их внешней стороне, что согласуется с работами [18, 19]. Функционирование различных типов центров в каталитических процессах часто рассматривают как независимое, не принимая во внимание возможность совместного их воздействия на молекулу реагента. Однако можно предположить, что именно одновременное их присутствие обеспечивает полифункциональность каталитической системы.

В соответствии с широко распространенной точкой зрения, индукционный период может соответствовать восстановлению MoO_x - структур адсорбирующимся метаном (или C_{2+} -углеводородами) в Mo_2C и/или MoO_xC_y , т.е. в частицы, которые впоследствии станут активными центрами для ароматизации [4, 6, 16, 20, 20]. Метан, характеризуется более высокой устойчивостью и химической инертностью по сравнению с C_2 - C_4 - компонентами природного и попутного газов, что и приводит к существенному увеличению длительности индукционного периода. Во время индукционного периода под воздействием реакционной среды формируется поверхность катализатора, т.е. устанавливается определенное окислительно-восстановительное равновесие компонентов активной фазы, стабилизируется структура и дисперсность центров, обеспечивающих активацию метана. С другой стороны, при хемосорбции C_1 - C_4 - углеводородов на активных центрах катализатора имеет место диссоциация их молекул с образованием углерода и C_xH_y – фрагментов [22]. Причем, углерод на поверхности молибденсодержащих катализаторов существует в нескольких формах, одни из которых блокируют кислотные центры в каналах цеолита, другие – восстанавливают кластеры металлов активной фазы и в основном локализуются на внешней поверхности цеолита. Образование С-фрагментов осуществляется на наиболее активных центрах, блокируя диссоциативное направление адсорбции CH_4 – молекул, при одновременном снижении конверсии метана, и способствует усилению ассоциативных процессов с образованием ароматических соединений. Было показано, что кластеры внутри каналов обуславливают стабильную работу молибденсодержащих катализаторов: стадии превращения промежуточных продуктов в ароматические идут на брэнстедовских кислотных центрах цеолита или внутри каналов, или на его внешней поверхности [23, 24].

Заключение

Таким образом, исследования процесса неокислительной конверсии метана, природного и попутного нефтяного газов в ароматические соединения на $\text{Mo-Zn} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ -катализаторе показали, что состав исходного сырья оказывает значительное влияние на протекание процесса и состав образующихся соединений. Для неокислительной конверсии метана и природного газа характерен индукционный период, в течение которого поглощаются значительные количества углеводородов и происходит выделение небольших количеств водорода и CO . При переработке попутного нефтяного газа индукционный период не наблюдается. При неокислительной неокислительной конверсии метана и природного газов образуется преимущественно бензол. Более сложен состав продуктов при ароматизации попутного газа: в катализате обнаружены бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, C_{8+} - углеводороды, нафталин и фенантрен.

Биметаллическая цеолитсодержащая система $\text{Mo-Zn-Al}_2\text{O}_3$ -ZSM обладает полифункциональными свойствами, так как на активных центрах, содержащих частицы Мо, происходит активация молекул углеводородов, преимущественно метана, на М-содержащих активных центрах – дегидрирование присутствующих в природном и попутном нефтяном газах предельных углеводо-

родов C_2 – C_4 , а также образующихся промежуточных продуктов, на кислотных центрах самого цеолита – олигомеризация и дегидроциклизация интермедиатов с образованием ароматических соединений. Вероятно, такое сочетание свойств высококремне-земного цеолита и вводимых в него металлов приводит к получению наиболее эффективного катализатора [7, 11, 17, 20, 22].

Работа выполнена в рамках научного гранта МОН РК «Новая технология получения олефиновых и ароматических углеводородов из серосодержащих попутного и сжиженного нефтяного газов» (№ 0218 ГФИ)

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мегедь А.А., Аджиев А.Ю., Корсаков С.Н., Севостьянова С.Ф. Ароматизация низших парафинов в процессе аркон // Нефть, газ и бизнес. -2003. -№3. – С.55-57.
- [2] Ечевский Г. Получение ароматических углеводородов из ПНГ и других легких фракций. //Нефтегаз. технол. - 2012, -№ 4, -С. 92-96.
- [3] Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // Catalysis Today. - 2000. - V. 63. - P. 165–174
- [4] Tushar V., Choudhary T.V., Aksoylu E. Nonoxidative activation of methane // Catalysis reviews. - 2003. - V. 45, -№ 1. - P. 151–203.
- [5] Дергачев А.А., Лapidус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Журн. Росс. хим. общества им.Д.И.Менделеева. – 2005. – Т. LII, -№ 4. – С. 15–21.
- [6] Мамонов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации метана//Успехи химии – 2013. – Т. 82, -№ 6. – P. 567-585.
- [7] Восмери́ков Л. Н., Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В. Превращение природного газа в жидкие продукты на биметаллических цеолитных катализаторах // Химическая технология – 2007.-Т. 8. -№ 12. – С.554-558
- [8] Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Модифицированные пентасилсодержащие катализаторы для ароматизации углеводородных газов // Химия и технология топлив и масел. - 2001. - №5. - С. 33-36.
- [9] Anunziata O.A., Eimer G. A., Pierella L. B. Catalytic conversion of natural gas with added ethane and LP over Zn-ZSM-11 // Applied Catalysis A: General 190/- 2000 -P.169-176
- [10] Лapidус А.Л. Дергачев А.А., Костина В.А., Силакова А.А. Ароматизация этана на Ga-Pt-цеолитах семейства пентасила // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48, № 2. – С. 83–86.
- [11] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Комашко Л.В. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на монометаллических молибденсодержащих катализаторах // Известия НАН РК. Серия химия и технология. – 2013. - № 6. – С. 40-45.
- [12] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Шаповалов А.А. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на Mo/Al₂O₃ и Mo-Co/Al₂O₃ катализаторах, промотированных цеолитом ZSM // Известия НАН РК. Серия химия и технология. – 2013. - № 6. – С. 46-51
- [13] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И. Catalytic and physicochemical properties of monometallic molybdenum catalysts of methane non-oxidative conversion // European Applied Sciences. – 2014. - №10. – P.116-120
- [14] Gao J., Zheng Y., Joannis J., Tang Y., Wachs I.E., Podkolzin S.G. Structure of Mo₂C_x and Mo₄C_x molybdenum carbide nanoparticles and their anchoring site on ZSM-5 zeolite // J. Phys. Chem. -2014. -No 118. -P. 4670-4679
- [15] Ding W., Li S., Meitzner D., Iglesia E. Methane conversion to aromatics on Mo/H-ZSMo: Structure of molybdenum species in working catalysts // J. Phys. Chem. B. - 2001. -V. 105. - № 2. -P. 506-513.
- [16] Шегиян Л., Линшенг В., Рюнтиро О., Масару И. Дегидроароматизация метана в бензол и нафталин на бифункциональном катализаторе Mo/HZSM-5 в присутствии добавок CO/CO₂ // Кинетика и катализ. - 2000. - Т. 41, № 1. - С.148-160
- [17] Восмери́ков А.В., Зайковский В.И., Коробицына Л.Л., Ечевский Г.В., Козлов В.В., Барбашин Я.Е., Журавков С.П. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на Ni–Mo/ZSM-5 катализаторах // Кинетика и катализ. - 2009. - Т. 50, -№ 5. - С. 755-763.,
- [18] Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. - Новосибирск: Наука, 1992. – 225 с.
- [19] Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. - Новосибирск: Наука, 1982. - 272 с
- [20] Ma D., Shu Y.Y., Cheng M.J., Xu Y.D., Bao X.H. On the induction period of methane aromatization over Mo-based catalysts // J. Catal. – 2000. – V. 194. – P. 105–114
- [21] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. Study on the induction period of methane aromatization over Mo/HZSM-5: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit // Catal. Lett. – 1999. –V. 57. – P. 95–102.
- [22] Туктин Б. Т., Шаповалова Л.Б. Механизм неокислительной конверсии метана на молибденсодержащих катализаторах (обзор) // Известия НАН РК. Серия химия и технология. -2015. -№ 6. -С.40-50
- [23] Weckhuysen B.M., Rosynek M.P., Lunford J.H. Characterization of surface carbon formed during the conversion of methane to benzene over Mo/H-ZSM-5 catalysts //Catal. Lett. – 1998. – 52. – P. 31-36].
- [24] Восмери́ков А.В., Зайковский В.И., Коробицына Л.Л., Козлов В.В., Арбузова Н.В., Журавков С.П. Исследование конверсии метана в ароматические углеводороды на катализаторах Ag–Mo/ZSM-5 // Кинетика и катализ. - 2011. - Т. 52, № 3. - С. 438-444.

REFERENCES

- [1]. Megeed A.A., Adzhiev A.Y., Korsakov S.N., Sevostyanova S.F. *Oil, gas and business*, **2003**, 3, 5-57 (in Russ.)
- [2]. Echevsky G. .. *Oil & Gas. tehnol.*, **2012**, 4, 92-96. (in Russ.)
- [3] Lunsford J. H. *Catalysis Today*, **2000**, 63, 165-174 (in Eng.)
- [4] Tushar V., Choudhary T.V., Aksoylu E. *Catalysis reviews*, **2003**, 45, 1, P. 151-203. (in Eng.)
- [5]. Dergachov A.A., Lapidus A.L. *Journal. Ross. Chem. Mendeleev society*, **2005**, LII, 4, 15-21. (in Russ)
- [6] Mamonov N.A., Fadeev E.V., Grigoriev D., Mikhailov M.N., Kustov L.M. *Uspehi himii*, **2013**, 82, 6, 67-585. (in Russ.)
- [7] Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V., Echevsky G.V. *Chemical tech-nology*, **2007**, 12., 554-558 (in Russ.)
- [8] Akhmetov A.F., Karatun O.N. *Chemistry and technology of fuels and oils*, **2001**, 5, 33-36 (in Russ.)
- [9] Anunziata OA, Eimer G. A., Pierella L. B. *Applied Catalysis A: General*, **190/2000**, 169-176 (in Eng.)
- [10]. Lapidus A.L., Dergachov A.A., Kostin V.A., Silakova A.A. *Neftehimia*, **2008**, 48, 2, 83-86. (in Russ.)
- [11] Tuktin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Komashko L.V. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan. A series of chemistry and technology*, **2013**, 6, 40-45. (in Russ.)
- [12] Tuktin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Shapovalov A.A. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan. A series of chemistry and technology*, **2013**, 6, 46-51 (in Russ.)
- [13] Tuktin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I. *European Applied Sciences*, **2014**, 10, 116-120 (in Russ.)
- [14] Gao J., Zheng Y., Joannis J., Tang Y., Wachs I.E., Podkolozin S.G. *J. Phys. Chem.*, **2014**, 118, 4670-4679 (in Eng.)
- [15] Ding W., Li S. ., Meitzner D., Iglesia E. *J. Phys. Chem. B. - 2001*. V. 105. - № 2. -P. 506-513 (in Eng.)
- [16] Shetian L., Linsheng B., Ryuntiro O., Masaru A. *Kinetics and Catalysis*, **2000**, 41, 1, 148-160 (in Eng.)
- [17] Vosmerikov A.V., Zaikovskii V.I., Korobitsyna L.L., Echevsky G.V., Kozlov V.V., Barbashin J.E., Zhuravkov S.P. *Kinetics and Catalysis*, **2009**, 50, 5, 755-763 (in Russ.)
- [18] Paukshtis E.A. Infrared spektraskopiya in heterogeneous acid-base catalysis. - Novosibirsk: *Nauka*, **1992**, 225 p. (in Russ.)
- [19] Jone K.G. Multifunctional Catalysis on tseolitah, Novosibirsk: *Nauka*, **1982**, 272 p (in Russ.)
- [20] Ma D., Shu Y.Y., Cheng M.J., Xu Y.D., Bao X.H. *J. Catal.*, **2000**, 194, 105-114 (in Eng.)
- [21] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. *Catal. Lett.*, **1999**, 57, 95-102 (in Eng.)
- [22] Tuktin B.T., Shapovalova L.B. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan. A series of chemistry and technology*. **2015**. 6, 40-50
- [23]. Weckhuysen B.M., Rosynek M.P., Lunford J.H. *Catal. Lett.*, **1998**, 52, 31-36 (in Eng.)
- [24] Vosmerikov A.V., Zaikovskii V.I., Korobitsyna L.L., Kozlov V.V., Arbuзова N.V., Zhuravkov S.P. *Kinetics and Catalysis*, **2011**, 52, 3, 438-444. (in Russ.)

**БИМЕТАЛДЫ Mo-Zn/ Al₂O₃+ZSM КАТАЛИЗАТОРЫНДА C₁-C₂ КӨМІРСУТЕКТЕРІНІҢ
ТОТЫҚТАНДЫРМАЙТЫН КОНВЕРСИЯСЫ**

Б.Т. Туктин, Л.Б. Шаповалова, А.Ж. Кубашева, Р.И. Егизбаева

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

Түйін сөздер: тотықтырмайтын конверсиясы, метан, табиғи газ, ілеспе газ, ароматты көмірсутектер.

Аннотация. Mo-Zn/Al₂O₃+ZSM катализаторында метан, табиғи газ бен ілеспе газдардан ароматты көмірсутектерге тотықтырмайтын конверсия процесінің зерттеулері жүргізілді. Газ қоспасының құрамы C₁-C₂ көмірсутектерінің тотықтырмайтын конверсия процесіне әсері байқалды. Mo-Zn/Al₂O₃+ZSM катализаторында метан мен табиғи газдың (ТГ) тотықтырмайтын конверсиясы 700-800°C аралығында жүреді. Бензолдың үлесі басымырақ болады. Процестің белгілі бір индукциялық кезеңі бар, сол мерзімде метанның біраз мөлшері жұтылады, алайда сутегі мен СО-нің аздаған мөлшері ғана байқалады. Индукциялық кезеңі процесің жүру жағдайына байланысты 0,5-тен бірнеше сағатқа дейін созылады. Индукциялық кезеңнің аяқталуымен катализатор стационарлы жұмыс режиміне шығады. Мысалы метанның тотықтырмайтын конверсиясында 750°C-та стационарлы режимге жылдам шығады. Метанның тұрақты конверсиясы (16,9-14,4%) және бензолдың шығымы (15,7-17,7%) 11 сағаттан астам уақыт сақталады. Осы жағдайда табиғи газдың тұрақты конверсиясы 19,3–19,8%-ды құрайды және 14 сағат көлемінде өзгермейді. Реакция өнімдері құрамында басым көпшілігі бензол болып, шығымы 15,2–15,9%-ды қамтиды. Ілеспе газды өндегенде индукциялық кезең жоқ екені анықталды. Процесс метан мен табиғи газ процесітерін температурасынан әлдеқайда төменде жүреді. Түзілетін қосылыстың құрамы мен катализатордың тұрақты жұмысы айтарлықтай өзгереді. Мысалы 500 °C температурасында ілеспе газдың тұрақты конверсиясы 3 сағат шамасында сақталады және 29,8%-ға тең болды. Катализатта бензол (21,4%), толуол (33,4%), этилбензол (18,4%), ксилол (8,1%), C₈₊-көмірсутектер (2,5%), 16,1%Σ нафталин+фенантрен (16,1%) анықталды.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 62 – 67

UDC 541.1.38

DISSOLUTION OF THE ALUMINUM ELECTRODE IN SOLUTION HCl + Na₂SO₄ AT POLARIZATION ALTERNATING CURRENT

A.E. Konurbaev., A.B. Bayeshov, A.S. Mirishova., A.S. Kadirbayeva

«Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky», Almaty, Kazakhstan
abibulla.kon@mail.ru, bayeshov@mail.ru, ardak_zink@mail.ru, altinay_aidyn2789@mail.ru

Keywords: alternating current, sodium sulfate, electrolysis, aluminum, polarization.

Abstract. The electrochemical behavior of aluminum in the electrode mixture and HCl solutions with Na₂SO₄ polarization industrial alternating current with a frequency of 50 Hz. We studied the influence of the main electrochemical parameters: current density, electrolyte concentration, temperature of the solution in the process of dissolving aluminum. When current density changes in the aluminum electrode in the range 100-300 A /m² current output value of the dissolution of aluminum is increased to 43%, there is a further reduction to 32%. A significant influence of the concentration of sodium sulphate on the current efficiency of aluminum dissolution. When the concentration of the electrolyte comprising a mixture of hydrochloric acid and sodium sulfate of 20 g /l, the current efficiency of the dissolution of the aluminum electrode reaches a maximum value.

It is shown that mixed solutions of hydrochloric acid and sodium aluminum sulfate in polarization electrode AC crystalline compound is formed of aluminum chloride (III). Thus, we developed a new electrochemical method for the synthesis of crystalline aluminum chloride (III). Defined by dissolving aluminum with a high current output during polarization alternating current.

УДК 541.1.38

АЙНЫМАЛЫ ТОК ҚАТЫСЫНДА HCl+Na₂SO₄ ЕРІТІНДІСІНДЕ АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ЕРУІ

A.E. Қоңырбаев, A.B. Баешов, A.C. Мырышова, A.C. Кадирбаева

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

Тірек сөздер: айнымалы ток, натрий сульфаты, электролиз, алюминий, поляризация.

Аннотация. Жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған алюминийдің HCl мен Na₂SO₄ аралас ерітіндісіндегі еру заңдылықтары алғаш рет зерттелінді. Алюминийдің еруінің ток бойынша шығымына және еру жылдамдығына: айнымалы ток тығыздығының, Na₂SO₄ концентрациясының, электролиз ұзақтығының, электролит температурасының әсерлері қарастырылды. Ток тығыздығы 100-300 А/м² аралығында металдың еруінің, ток бойынша шығым 15%-дан 43%-ға дейін жоғарылайтындығы, ал, ары қарай ток тығыздығын 500 А/м² арттырғанда, алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымы 32%-ға дейін төмендейді анықталды. Тұз қышқылы концентрациясы 1-5Н-ға дейін жоғарылатқанда, алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымы 43%-дан 56%-ға дейін өсетіндігі көрсетілді.

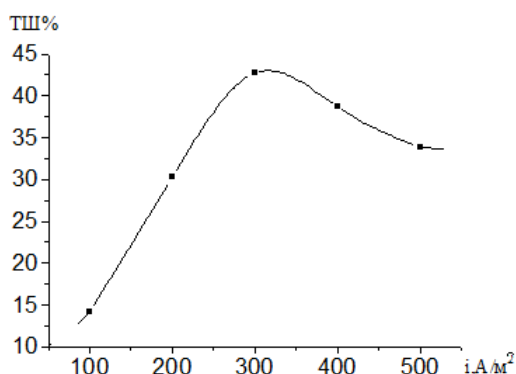
Жұмыста алюминий электродын тұз қышқылы және натрий сульфаты аралас ерітіндісінде еруі кезінде алюминий (III) хлориді қосылысының түзілетіндігі көрсетілді. Осылайша, алюминий (III) хлориді тұзын электрохимиялық жолмен синтездеудің жаңа тиімді әдісі жасалынды. Айнымалы токпен поляризациялау кезінде алюминий электродының жоғарғы ток шығымымен еритіндігі көрсетілді.

Алюминий хлориді коагулянт ретінде құрамында теріс зарядталған бөлшектері бар ластанған суларды тазартуда кеңінен қолданылады [1-6]. Осыған байланысты, алюминий электродтарын тұз қышқылы және натрий сульфаты ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау арқылы алюминийдің (III) хлориді мен сульфаты синтезделді. Осыған дейінгі ғылыми еңбектерімізде - темір, алюминий, титан мырыш т.б. бірнеше металдарды, әр түрлі сулы ерітінділерде өндірістік айнымалы және стационарлы емес токтармен электрохимиялық еріту арқылы, олардың тұздарын алу, әдіс-тәсілдері жан-жақты зерттелініп көптеген құнды мәліметтер алынған [7-20].

Алюминийдің стандартты электродтық потенциалы теріс мәнге ($E^0 = -1,662$ В) ие болғанымен, ауада оның бетінде түзілетін оксидтік пленка оның суда еруден сақтайды. Ал, тұз қышқылының біршама концентрлі ерітінділерінде және жоғары температураларда алюминий аздап ериді:



Айнымалы токпен поляризацияланғанда алюминий электродының тұз қышқылы және натрий сульфаты ерітіндісінде еруінің ток бойынша шығымына алюминий электродындағы ток тығыздығының әсері $100-500 \text{ A/m}^2$ аралығында зерттелінді (1-сурет). Ток тығыздығының артуымен, алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымы максимум арқылы өтетіндігі байқалды. Ток тығыздығы $100-300 \text{ A/m}^2$ аралығында металдың еруінің ток бойынша шығым 15 %-дан 43%-ға дейін жоғарылайды. Ал, ары қарай ток тығыздығын 500 A/m^2 арттырғанда, алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымы 32%-ға дейін төмендейді. Жоғары ток тығыздығында ток бойынша шығымның төмендеуін қосымша реакциялардың жүруімен түсіндіруге болады.



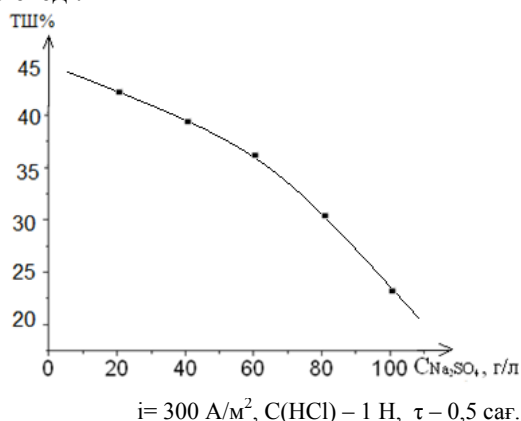
$C(\text{HCl}) - 1 \text{ Н}, C(\text{Na}_2\text{SO}_4) - 10 \text{ г/л}, \tau - 0,5 \text{ сағ.}$

1 сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродтарының тұз қышқылы және натрий сульфаты ерітіндісінде еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері

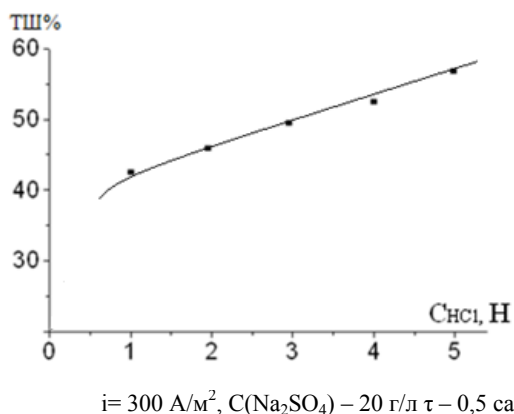
Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымына натрий сульфатының концентрациясының әсері $20-100 \text{ г/л}$ аралығында зерттелінді (2-сурет). Мұнда тұз қышқылы концентрациясы тұрақты (1Н). Натрий сульфатының концентрациясы 20 г/л кезінде алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымы 43%-ды құраса, ал концентрацияны одан әрі 100 г/л -ға дейін арттырғанда, алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымы 23%-ға дейін төмендейтіндігін көрсетті. Бұл құбылысты натрий сульфатының жоғарғы концентрациялы ерітіндісінде алюминий электродының беті тығыз оксидтік пленкамен пассивтеле басталуымен түсіндіруге болады.

Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымына тұз қышқылы концентрациясының әсері $1-5\text{Н}$ интервалында зерттелінді. Электролиз барысында натрий сульфатының концентрациясы 20 г/л болды (тұрақты концентрация). Тұз қышқылы концентрациясы $1-5\text{Н}$ -ға дейін жоғарылатқанда, алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымы 43%-дан 56 %-ға дейін өсетіндігі көрсетілді (3-сурет). Хлорид иондары концентрациясы жоғарылағанда, оның тотықтырғыштық қасиеті артады, әрі қышқыл

концентрациясының артуымен металдың электр өткізгіштігі жоғарылайды. Бұл негізгі үрдістің жылдамдығының өсуіне әсер етеді.

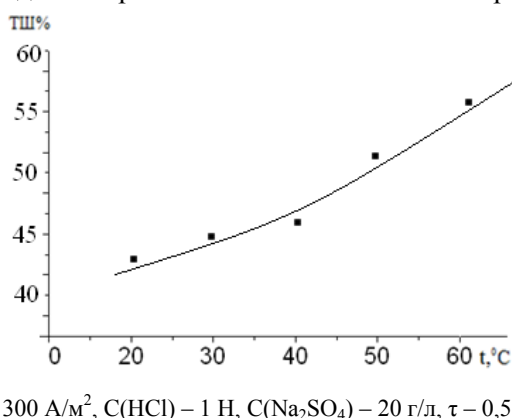


2 сурет – Айнымалы поляризацияланған алюминий электродтарының тұз қышқылы ерітіндісінде еруінің ток бойынша шығымына натрий сульфатының концентрациясының әсері



3 сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродтарының натрий сульфаты ерітіндісінде еруінің ток бойынша шығымына тұз қышқылының концентрациясының әсері

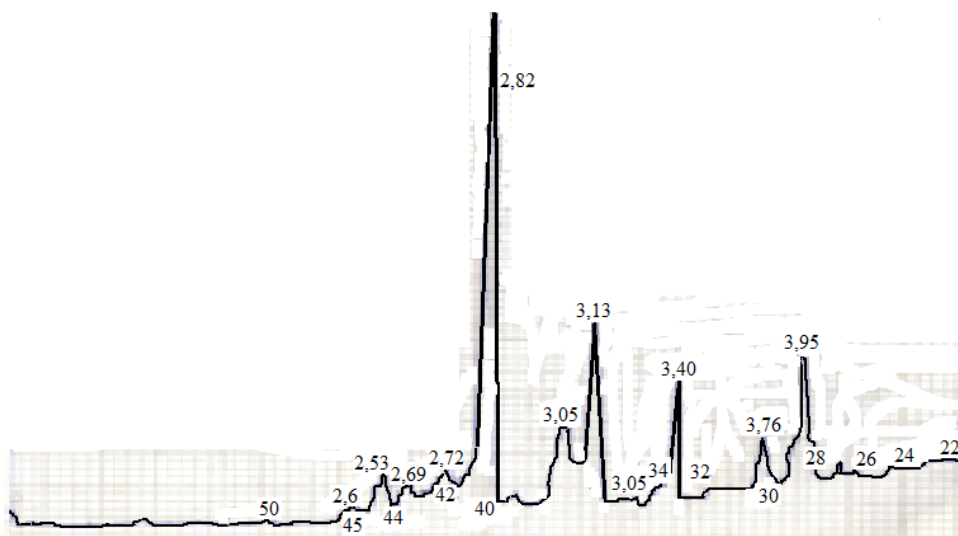
Алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымына ерітінді температураның әсері зерттелінді (4-сурет). Алдыңғы тәжірибелерде электролизердегі электролит температурасы - 20°C. Поляризациялау барысында электролизердегі электролит температурасын 20-60°C аралығында арттырғанда, алюминий электроды жоғары ток бойынша шығыммен еритіндігі байқалады.



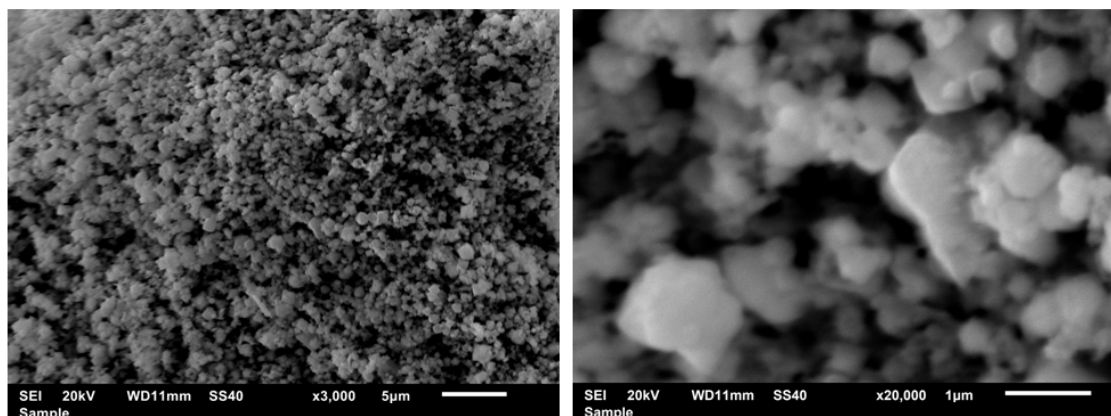
4 сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымына ерітінді температурасының әсері

Электролизден кейінгі электролит буландырылып, түбіне тұнған тұнбаны жуып, кептіру нәтижесінде түзілген ақ-сұрғылт түсті ұнтақ рентгенофазалық анализ әдісімен зерттелінді. Рентгенофазалық анализ нәтижесінде түзілген ақ-сұрғылт ұнтақтың $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ екендігін дәлелдеді. Барлық рефлекстер алюминий (III) хлоридінің фазаларына сәйкес: 2.82 \AA^0 ; 1.99 \AA^0 ; 1.63 \AA^0 . Электрохимиялық әдіспен алынған $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ рентгенограммасын 5-суреттен көруге болады.

Электролизден кейін алынған $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ұнтағының бөлшектерінің өлшемі анықтау мақсатында сканерлеуші электронды микроскоп көмегімен микросуреттер (6-сурет) түсірілді. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұзының 3000 есе үлкейтілген көрінісінен бөлшектердің орташа мөлшерінің 5 \mu m екендігін көруге болады. Ал, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ қосылысының жиырма мың есеге ұлғайтылған суретінен бөлшектердің 1 \mu m -ге жуық өте ұсақ бөлшектері де байқалды.



5 сурет – Электрохимиялық әдіспен алынған $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ рентгенограммасы (ASTM 5-628)



6 сурет – Электрохимиялық тәсілмен алынған $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұзының микрофотографиялары

Қорытындылай келе, жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері, алюминий электродтарын тұз қышқылы және натрий сульфаты ерітінділерінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы ауыз суы ретінде қолданылатын ластанған өзен суларын тазартуда қолданылатын алюминий хлоридін синтездеудің жаңа тиімді әдісі жасалынды. Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымына электрохимиялық параметрлердің (электродтағы ток тығыздығы, электролит концентрациясы, электролит температурасы) әсері зерттелінді. Электролиздің тиімді жағдаларында алюминий (III) хлоридінің түзілуінің ток бойынша шығымының максималды мәні 56% құрайды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия. Современный курс.– М.: Учебное пособие для бакалавров и специалистов. - 2012. - 967 с.
- [2] И.Л. Кнунянс. М. Аллюминий. Краткая химическая энциклопедия /Под ред. Изд-во Советская энциклопедия, 1961.Т.1 - С.147-159.
- [3] Гуров А.А. Химия. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. – 777 с.
- [4] Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия: учебник. – М.: Высшая школа, 2000. – 592 с.
- [5] Глинка Н.Л. Общая химия / Под. ред. А.И.Ермакова – 30-е изд. –М.: Интеграл-пресс, 2002. – 324 с.
- [6] Коровин Н.В. Общая химия: учебник. –М.: Высшая школа, 2003. – 559 с.
- [7] Сороченко В.Ф. Комплексная химическая обработка воды с использованием алюмосодержащих отходов. - М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1984. - 66 с.
- [8]. Шутько А.П. Очистка воды основными хлоридами алюминия. - АЛ I. Киев: Техника. 1984. - 136 с.
- [9] Баешов А.Б., Сарбаева Қ.Т., Баешов А.К., Сарбаева Г.Т., Способ получения хлорида алюминия (III) Инновационный патент РК № 27623 от 12.02.2013. Опул. № 11, 2013.
- [10] Баешов А.Б., Баешова А.К., Әбіжанова Д.Ә., Қоңырбаев А.Е., и др Способ получения сульфата железа, Инновационный патент РК № 26380 от 13.01.2012. Бюлл. № 11, 2012.
- [11] Баешов Ә.Б., Әбіжанова Д.Ә., Қоңырбаев А.Е., Баешова А.К., М.Ж.Жұрынов. Айнымалы токпен поляризацияланған темір электродының сульфатты ерітінділерде еру заңдылықтары // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2012, №4. 8-12 б.
- [12] Баешов А.Б., Изтлеуов Г., Баешова А.К. Электрохимический способ получения гидроксида титана, известия науки Казахстана, 2005, №1. - С. 51-54.
- [13] Баешов А. А. Сапиева М.М. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтарының фторид иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2013, №3. - С. 29-32.
- [14] Сарбаева М. Т. Баешов А. Б. Сарбаева Қ. Т. Үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған қорғасын электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2013, №4. - С. 19-22.
- [15] Сарбаева М. Т. Баешов А. Б. Сарбаева Г. Т. Үш фазалы өндірістік айнымалы поляризацияланған аллюминий электродының наноразмерлі $Al(OH)_3$ түзе еруі // Химия және химиялық инженерия саласындағы жоғарғы білім мен ғылымның қазіргі мәселелері. «Халықаралық симпозиум материалдары», Алматы. 2013. - 134 б.
- [16] Баешов А. Б. Сарбаева М. Т. Сарбаева Г. Т. Өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған аллюминий электродының еруі // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и образование в Центральном Казахстане». Караганда. 2013. - С. 176
- [17] Баешов А. Битұрсын С. Электрохимические поведения цинка в щелочной среде // Материалы международный научно - практической конференции « Комплексная преработка минерального сырья» Караганда. 2008. - С.431-433.
- [18] Баешов А. Б. Баешова А. К. Электрохимические способы получение неорганических веществ, Lambert, Academic Publishing, Германия, 2012. - 7 с.
- [19] Петин А.Н., Лебедева М.Г., Крымская О.В., Анализ и оценка качества поверхностных вод. - Белгород. 2006. - 105 б.
- [20]. Баешова А.К. "Өндірістік экология негіздері" (зертханалық жұмыстардың жинағы): оқу-әдістемелік құрал – Алматы, Қазақ ұлттық университеті, 2013. – 80 б.

REFERENCES

- [1] Rosin I.V., Tomina L.D. Obshaya i neorganicheskaya himiya. –М.: Himiya, 2012. – 967 p. (in Russ.).
- [2] Knuniyas I.L. Aluminii. Izdatelstvo Sovetskaya enciklopediya, 1961. – 147-159 p. (in Russ.).
- [3] Gurov A.A. Himiya. – М.: Izdatelstvo MGTU, 2004. – 777 p. (in Russ.).
- [4] Karapetyans M.H., Drakin S.I. Obshaya i neorganicheskaya: uchebnic. – М.: Vishaya shkola, 2000. – 592 p. (in Russ.).
- [5] Glinka N.L. Obshaya himiya. – М.: Integral-press, 2002. – 324 p. (in Russ.).
- [6] Korovin N.V. Obshaya himiya: uchebnic. – М.: Vishaya shkola, 2003. – 559 p. (in Russ.).
- [7] Sorochenko V.F. Integrated chemical water treatment with the use of aluminum-containing waste M.: CNITJenefehim, 1984. - 66 p. (In Russ.).
- [8] Shut'ko A.P. Water purification basic aluminum chloride AL I. Kiev: Tehnika, 1984, 136 p. (In Russ.).
- [9] Baeshov A.B., Sarbaeva Q.T., Baeshov A.K., Sarbaeva G.T., A method of producing aluminum chloride (III) Innovation Patent RK № 27623 ot 12.02.2013. Opubl. № 11, 2013.
- [10] Baeshov A.B., Baeshova A.K., Abizhanova D.Ә., Konyrbaev A.E., i.dr A process for preparing ferric sulfate, Innovation patent RK № 26380 ot 13.01.2012. Bjull. № 11, 2012.

- [11] Baeshov Ә.Б., Abizhanova D.Ә., Қонырбаев А.Е., Baeshova A.K., M.Zh.Zhurynov. RK NAN Habarlary. **2012**. - №4. 8-12 p.
- [12] Baeshov A.B., Iztleuov G., Baeshova A.K. An electrochemical process for the preparation of titanium hydroxide, the news of Kazakhstan science, **2005**, №1. P. 51-54.
- [13] Baeshov A. A. Sapieva M.M. The dissolution of the titanium electrode in hydrochloric acid with fluorine ions in industrial polarized alternating current // *RK NAN Habarlary*, **2013**, №3, 29-32. (In Russ.).
- [14] Sarbaeva M. T. Baeshov A. B. Sarbaeva G. T., *RK NAN Habarlary*, **2013**, №4, 19-22.
- [15] Sarbaeva M. T. Baeshov A. B. Sarbaeva G. T. Higher education in the field of chemistry and chemical engineering and scientific problems, «International Symposium on Materials», Almaty, **2013**, 134 - p.
- [16] Baeshov A. B. Sarbaeva M. T. Sarbaeva G. T. The dissolution of the aluminum electrode polarization at an industrial three-phase alternating tokam. Materialy international scientific-practical conference "Science and education in Central Kazakhstan". Karaganda. **2013**, - P. 176 (In Russ.).
- [17] Baeshov A. Bitursyn S. Electrochemical behavior of zinc in an alkaline environment // Proceedings of the international scientific - practical conference «Integrated prerabotka minerals» Karaganda, **2008**. - P.431-433. (In Russ.).
- [18] Baeshov A. B. Baeshova A. K. Electrochemical methods of preparation of inorganic substances, Lambert, Academic Publishing, *Germanija*, **2012**, - 7 p (in Eng.).
- [19] Petin A.N., Lebedeva M.G., Krymskaja O.V., Analysis and evaluation of the quality of surface water. Belgorod. **2006**, 105 p. (In Russ.).
- [20] Baeshova A.K. "Industrial Ecology" (a collection of laboratory work): tutorials– Almaty, Kazahskij nacional'nyj universitet, **2013**. – 80 p. (In Russ.).

**РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЕГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ HCl+Na₂SO₄
ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ**

А.Е. Конурбаев, А.Б. Бешов, А.С. Мырышова, А.С. Кадирбаева

Исследованы электрохимическое поведение алюминиевого электрода в смеси растворов HCl и Na₂SO₄ при поляризации промышленным переменным током с частотой 50 Гц. Изучены влияние основных электрохимических параметров: плотность тока, концентрация электролита, температура раствора на процесс растворения алюминия. При изменении плотности тока на алюминиевом электроде в интервале 100-300 А/м² величина выхода по току растворения алюминия повышается до 43%, далее наблюдается некоторое понижение до 32%. Установлено значительное влияние концентрации сульфата натрия на выход по току растворения алюминия. При концентрации электролита содержащих смесь соляной кислоты и сульфата натрия, равной 20 г/л, выход по току растворения алюминиевого электрода достигает максимальной величины.

Показано, что в смеси растворов соляной кислоты и сульфата натрия при поляризации переменным током алюминиевого электрода образуется соединение кристаллогидрата хлорида алюминия (III). Таким образом, разработан новый электрохимический метод синтеза кристаллогидрата хлорида алюминия (III). Определено растворение алюминия с высокими выходами по току при поляризации переменным током.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 68 – 73

UDC 541.1.38

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF NICKEL AT THE ANODE PULSE CURRENT POLARIZATION IN SODIUM SULFATE SOLUTION

A.B. Bayeshov¹, A.S. Kadirbayeva¹, A.K. Bayeshova²

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

² Kazakh national university named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan
bayeshov@mail.ru, altinay_aidyn2789@mail.ru, azhar_b@bk.ru

Keywords: anodic pulse current, sodium sulfate, electrolysis, nickel, polarization.

Abstract. It was studied the electrochemical behavior of nickel at the anode polarization pulse current with a frequency of 50 Hz in aqueous solutions of sodium sulphate by electrolysis using a "nickel-nickel" electrode pairs arranged in parallel connected between the two cell. It was researched the effect of current density on the electrodes and the concentration of sodium sulfate in the process of electrochemical dissolution of nickel. When the current density at the nickel electrode is in the range of 50-300 A/m² current output value nickel dissolution passes through a maximum in both electrolysis. The range of current density of 50-150 A/m² each current output electrolytic nickel dissolution increases to 43.2%-47.5%, and with increasing current density up to 300 A/m² current is reduced to 17.2-28.5%. A significant influence of the concentration of sodium sulphate on the current efficiency of nickel dissolution. When the electrolyte concentration of 50 g/l, the current efficiency of the nickel electrode dissolution reaches a maximum value, their values in each electrolytic cell is 46.5 and 48.5%, and the total value is 95%. It is shown that with increasing concentrations of sodium sulphate and 250 g/l current output dissolving nickel electrode decreases to 12.5-14.3%.

ӘОЖ 541.1.38

АНОДТЫ ИМПУЛЬСТІК ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН НИКЕЛЬДІҢ НАТРИЙ СУЛЬФАТЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

А.Б. Баешов¹, А.С. Кадирбаева¹, А.К. Башова²

¹ «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

² Әл-Фараби атындағы Қазақ-Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: анодты импульстік ток, натрий сульфаты, электролиз, никель, поляризация.

Аннотация. Жұмыста «никель-никель» электродтар жұптары бір-бірімен параллель түрде жалғанған екі электролизерге орналастырылып, натрий сульфатының сулы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никельдің электрохимиялық қасиеттері зерттелінді. Никельдің электрохимиялық еруіне – электродтардағы ток тығыздығының және натрий сульфаты концентрациясының әсерлері қарастырылды. Никель электродындағы ток тығыздығын 50-300 А/м² аралығында өзгерткенде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымының екі электролизерде де максимум арқылы өтетіндігі көрсетілді. Ток тығыздығы 50-150 А/м² аралығында электролизердің әр қайсысында никельдің еруінің ток бойынша шығымы 43,2%-47,5%-ға дейін артып, 300 А/м²-қа жоғарылату барысында 17,2-28,5%-ға дейін төмендеуі байқалады. Никель электродының еруінің ток бойынша шығымына натрий сульфатының концентрациясының мардымды әсер ететіндігі анықталды. Электролит концентрациясы 50 г/л кезінде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымы максималды мәнді көрсетеді, олардың мәндері әрбір электролизерде- 46,5%-48,5%-ды құрайды, ал жалпы мәні 95,0%. Ал, натрий сульфатының концентрациясын 250 г/л-ге дейін жоғарылатқанда, никель электродының еруінің ток бойынша шығымы әрбір электролизерде - 12,5-14,3%-ға дейін төмендейтіндігі көрсетілді.

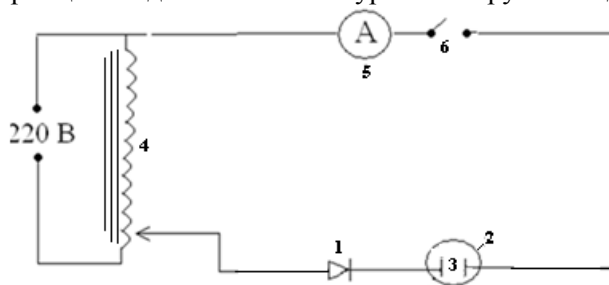
Никель - металдардың ішінде ең активті катализаторлардың бірі болып табылады. Оның катализаторлық белсенділігі, металл ұнтағының дисперстілігіне, тазалығына және оны алу әдістеріне байланысты. Химиктердің жүздеген жылдар бойы жүйелі зерттеулерінің нәтижесінде никель – каталитикалық химияның бірден-бір бөлігіне айналған металдардың бірі. Катализатор дайындау үшін әлемдегі өндірілетін никельдің 10% қолданылса, 80% әртүрлі құймалар жасауға пайдаланылады. Соңғы жылдары никель катализатор ретінде, электрохимиялық процестер саласына да енгізілді. Ол судың электролизі кезінде және басқа да бірқатар электрохимиялық процестерді іске асыру жүруі кезінде қолданылады [1-5]. Сондай-ақ, никель химиялық аппаратуралар мен сілтілі аккумуляторлар жасауда, кеме құрылысында, электротехникада кеңінен қолданылып келеді [6].

Никельдің стационарлы және стационарлы емес тоқ қатысындағы электрохимиялық еруі бірқатар ғылыми зерттеулерде қарастырылған [7-13]. Ал, кейінгі кезде анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері туралы мәліметтер қызығушылық тудырып отыр. Айнымалы тоқ қатысында жүретін электродтық процестерді зерттеу, стационарлы емес тоқтардың нақты бір түрін қолдану арқылы кейбір электрохимиялық реакцияларды жоғары жылдамдықпен қамтамасыз ете отырып, қажетті пайдалы өнімдерді алуға болатындығы біздің бұрынғы зерттеу жұмыстарымызда көрсетілген [14-19].

Осыған орай, ұсынылып отырған бұл жұмыстың мақсаты – анодты импульстік токпен поляризацияланған никельдің натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық еру ерекшеліктерін зерттеу.

Алғашқы тәжірибелер бұрынғы зерттеулерімізде [20] жұмыста қолданылған өзіміз ұсынған жаңа электрохимиялық тәсілдің принципі бойынша жүргізілді. Бұл әдіс бойынша мысты өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы, оның бейорганикалық қосылыстарының анодты және катодты жартылай периодтарында түзіліп, екі еседен артық ток бойынша шығыммен синтездеуге мүмкіндік беретіндігі көрсетілген.

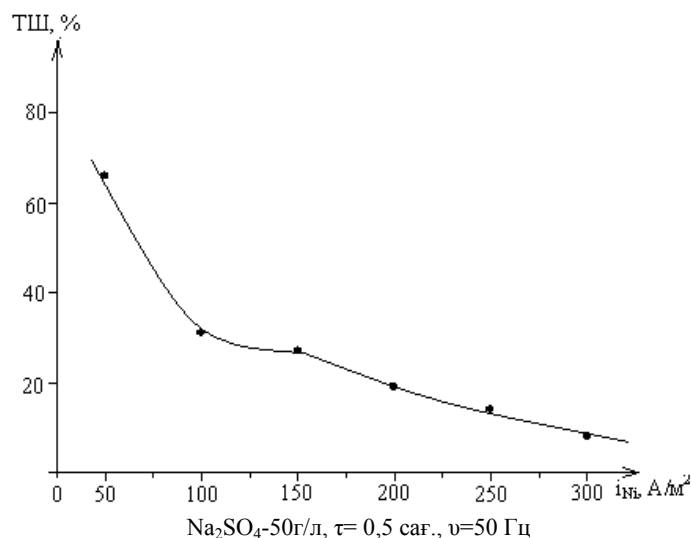
Анодты импульстік токпен поляризацияланған «никель-никель» бір жұп электродтарының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері зерттелінді. Натрий сульфаты ерітіндісі бар электролизерге «никель-никель» электродтар жұбы орналастырылып, анодты импульстік токпен поляризацияланды. Жиілігі 50 Гц импульсті ток алу электрохимиялық тізбекке диод жалғау арқылы іске асырылды. Электролиз уақыты – 0,5 сағ., натрий сульфатының концентрациясы - 50 г/л, электролит температурасы – 20°C. Электродтар кеңістігі бөлінбеген. Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарын электрохимиялық ерітуге арналған қондырғының принципі бойынша схемасын 1-суреттен көруге болады.



1-диод (КД 213А), 2 – электролизер, 3 – никель электродтары,
4- зертханалық трансформатор ЛАТР, 5 – амперметр, 6 – кілт

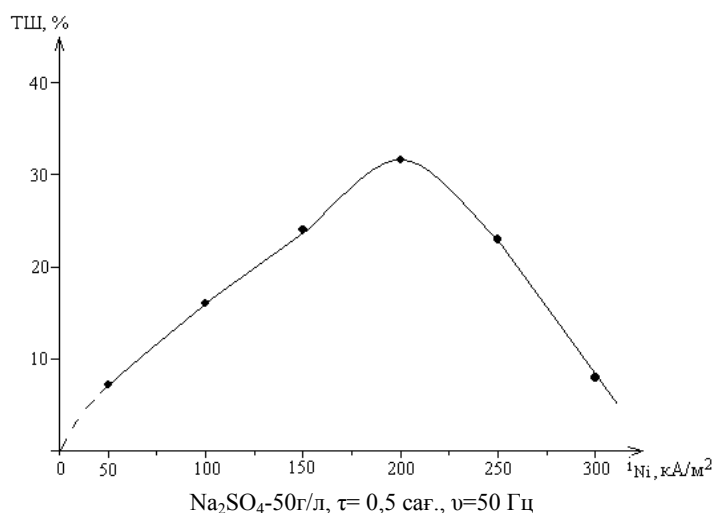
1 сурет – Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарын электрохимиялық ерітуге арналған қондырғының принципі бойынша схемасы

Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының еруінің ток бойынша шығымына никель электродындағы ток тығыздығының әсері $50-300 \text{ A/m}^2$ аралығында зерттелінді (2-сурет). Ток тығыздығы 50 A/m^2 кезінде ток бойынша шығымның максималды мәні 66,6 %-ды көрсетеді. Ток тығыздығының артуымен никельдің еруінің ток бойынша шығымы біртіндеп төмендей бастайды. 300 A/m^2 ток тығыздығында ток бойынша шығым 10%-ды құрайды.



2 сурет – Никель электродтарын анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродының еруінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері

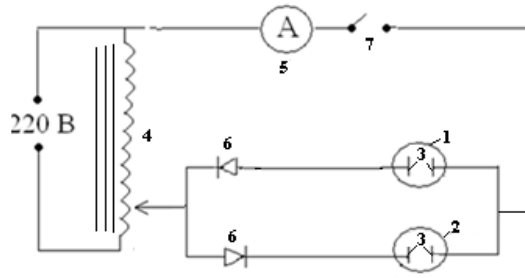
Стационарлы тұрақты ток пен анодты импульстік токтың никельдің электрохимиялық еруіне әсерін салыстыру мақсатында, кейінгі зерттеу жұмыстары никель электродтарын тұрақты анодты токпен поляризациялау арқылы жүзеге асырылды. Стационарлы токпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері зерттелінді (3-сурет). Ток тығыздығының артуымен никель электродының еруінің ток бойынша шығымының мәні максимум арқылы өтетіндігі анықталды. 50-200 A/m^2 ток тығыздықтары аралығында никельдің еруінің ток бойынша шығымының максимум мәні небәрі 31,0%-ды құрайды. Бұл көрсеткіш никельдің анодты импульстік токпен поляризациясы кезіндегі ток бойынша шығымның максимум мәнімен салыстырғанда екі есеге төмен. Ток тығыздығын 200-300 A/m^2 интервалында жоғарылату кезінде ток бойынша шығымның мәні 8%-ға дейін төмендейтіндігі анықталды.



3-сурет – Стационарлы анодты токпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері

Профессор Ә.Баешов ұсынған арнайы қондырғыда анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық еруі зерттелінді (4-сурет). Қондырғыда электрохимиялық тізбекке «никель-никель» екі жұп электродтары (1,2) (аудандары $11,25 \cdot 10^{-4} m^2$) екі электролизерге (3,4) орнатылды және олар бір-бірімен параллель жалғанды. Электролизерлер натрий сульфатының ерітіндісімен толтырылды. Өндірістік айналымы токты анодты импульстік ток түріне айналдыратын екі диод (КД 213 А) (8)

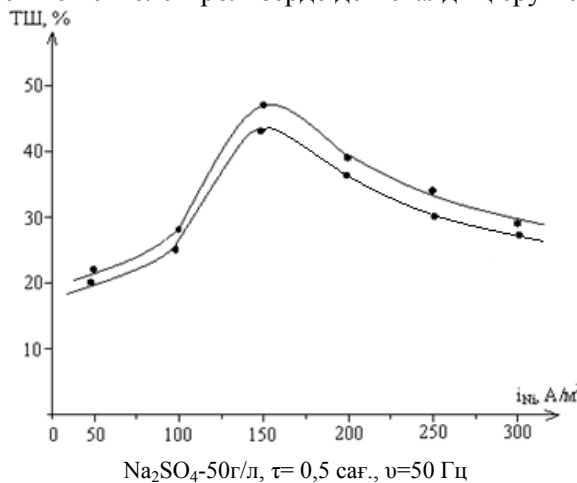
тізбекте бір-біріне қарама-қарсы бағытта жалғанады [20]. Әрбір никель электродының еруінің ток бойынша шығымы айнымалы токтың анод жартылай периодына есептелінді.



1,2 – бірінші және екінші электролизер, 3 – никель электродтары, 4 – зертханалық трансформатор ЛАТР, 5 – амперметр, 6- диодтар (КД 213А), 7 – кілт

Сурет 4 – Никельдің электрохимиялық қасиетін анодты импульстік токпен поляризациялау арқылы зерттеуге арналған қондырғының принципиальды схемасы

Жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған кезде тізбекке жалғанған диодтардың әсерінен бір жартылай периодта бірінші электролизердағы никель электродының бірінен анодты импульсты ток өтсе, екінші жартылай периодта екінші электролизердағы никель электродының біреуі анодты импульсті ток поляризациясына ие болады. Нәтижесінде айнымалы токтың екі жарты периодында кезек-кезегімен екі электролизерде де металдың еруі іске асып жатады.



5-сурет - Бір-бірімен параллель жалғанған никель электродтарының анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері

Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері 50-300 А/м² аралығында қарастырылды (5-сурет). Электродтардағы ток тығыздығын арттыру кезінде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымының максимум арқылы өтетіндігі байқалды. Ток тығыздығы 50-150 А/м² кезінде бірінші электролизердегі никельдің еруінің ток бойынша шығымы - 43,2%-ға дейін артады, ал екінші электролизердегі никельдің еруінің ток бойынша шығымы - 47,5% ды құрайды. Ток тығыздығын 150-300 А/м²-қа аралығында жоғарылату барысында, никель электродының еруінің ток бойынша шығымдары 17,2-28,5%-ды құрады. Бұл құбылысты жоғары ток тығыздықтарында никель электродының NiO пленкасымен пассивациялана басталуымен түсіндіруге болады.

Анодты импульсті токпен поляризацияланған никель электроды тотығып никель иондары түзіледі:



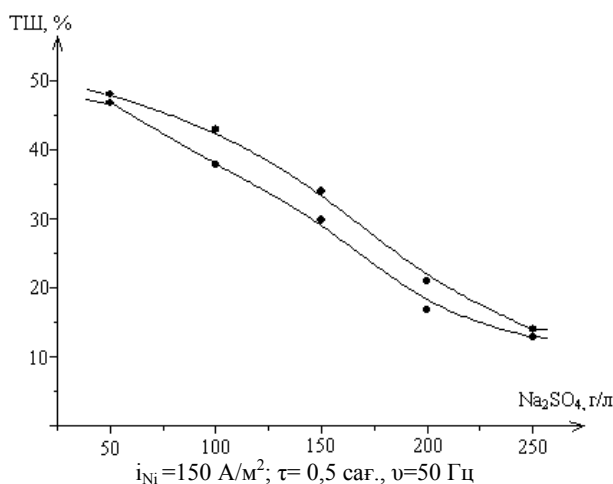
Түзілген металл иондары ерітіндідегі гидроксид иондарымен әрекеттесіп никель гидроксиді түзіледі:



Бұл тұнба электролиз кезінде электролиз түбіне жинақталып отырады.

Никель электродтарын анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымына натрий сульфатының концентрациясының әсері 50-250 г/л интервалында зерттелінді (6-сурет). Электролит концентрациясын арттырған сайын никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымы кемитіндігі анықталды. Натрий сульфатының концентрациясы 50 г/л кезінде, никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымы максималды мәнді көрсетеді, тоқ бойынша шығым – 46,5%-48,5%-ды құрайды, ал жалпы мәні 95,0%. Ал, натрий сульфатының концентрациясын 250 г/л-ге дейін жоғарылатқанда, никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымы – 12,5-14,3%-ға дейін төмендейтіндігі байқалды.

Екі электролизердегі никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымдарының мәндерінің арасындағы аздаған айырмашылықты электродтарды электролизерге орнату кезінде электрод аумағының немесе олардың арасындағы ара қашықтықтың әртүрлі болуына байланысты деп түсіндіруге болады.



6-сурет – Бір-бірімен параллель жалғанған никель электродтарының анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымына натрий сульфатының концентрациясының әсері

Сонымен, анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті алғаш рет зерттелінді. Зерттеу нәтижелері бойынша, электролиздің тиімді жағдайлары қалыптастырылды: электродтардағы тоқ тығыздығы 50 А/м², натрий сульфаты ерітіндісінің концентрациясы 50 г/л, электролиз ұзақтығы 0,5 сағат. Электролиздің тиімді жағдайларында никельдің еруінің тоқ бойынша шығымы бір диод қолданғанда – 66,6%-ды құраса, ал екі диоды бар біз ұсынған тәсіл бойынша - 95%-ды құрайды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. – М.: Химия, 1989. -243с.
- [2] Абрикосов А.А. Основы теории металлов. Учеб. руководство. – М.: Наука, 1987. – 520 с.
- [3] Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / под ред. Р.А. Лидина. – М.: Химия, 2000. - 480 с.
- [4] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. – 4-е изд.,испр. – М.: Высш. шк., Изд-во Центр Академия, 2001. – 743 с.
- [5] Хаускрофт Р., Констебл Э. Современный курс общей химии: в 2 т. - М.: Мир, 2002. -1067с.
- [6] Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник / - М.: Высшая школа, 2003. -527с. [7] Бекенова Г.С., Баешов А.Б. Никель электродын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті // «Электрохимия және катализ саласындағы инновациялық нанотехнологиялар» Халықаралық ғылыми конференциясының тезистері. – Алматы, 2006. – 54 б.
- [8] Баешов А., Бекенова Г.С. Потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы калий хлориді ерітіндісіндегі никель электродының электрохимиялық қасиетін зерттеу // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2016, №1. - Б. 32-37.
- [9] Bayeshov A, Bekenova G. Research of nikels electrochemical property in sulfuric Acid solution by using potentiodynamic curve // Ozietal journal of Chemistry, 2015, vol 31, №1. – P. 141-147.
- [10] Баешов А, Бекенова Г. Никель қалдықтарын қышқылды ортада айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2015, №1. - Б. 68-72.
- [11] Баешов А., Бекенова Г. Айнымалы токпен поляризацияланған никель электродының тұз қышқылы ерітіндісіндегі қасиеті // ҚР ҰҒА Хабаршысы, 2015, №1. – Б. 42-46.

- [12] Баешов А., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ., Абилова М.У. Айнымалы токпен поляризацияланған никельдің күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2016. №2. - 77-81 б.
- [13] Бекенова Г.С., Баешов А.Б., Қоңырбаев А.Е. Никель электродын калий хлориді ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеттері // Промышленность Казахстана. – 2004. - №3(24). - 34-35 б.
- [14] Баешов А.Б. Электрохимический синтез неорганических соединений. ҚР ҰҒА Баяндамалары. За 2011 год. Астана – Алматы, 2011, том 8 -С.5-64.
- [15] Баешов А.Б. Электрохимиялық реакциялар және олардың өндірістік проблемаларды шешу мүмкіншіліктері // Тр. V межд. Научно-практ. Конф. «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии» Алматы. КБТУ. 2013 год. Том 1. -Б.4-10.
- [16] Баешов А. Применение новых электрохимических методов в решении проблем металлургии. Химия и экология // Труды Международной школы-семинара «Проблемы электрохимии XXI век», Алматы, 2007. -С.34-38.
- [17] A. B. Baeshov, A.S. Kadirbayeva, M. J. Jurinov. Dissolution of a copper electrode in sulfuric Acid at polarization by an industrial Alternating current. International Journal of Chemical Science. Int. J. Chem. Sci.: 12(3), 2014. – P. 1009-1014.
- [18] Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродының бейтарап және қышқылды орталардағы электрохимиялық қасиеттері // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2015. - №3. – 99-104 б.
- [19] A.B. Baeshov., Kadirbayeva A.S. Laws of dissolution of copper electrodes polarized by the alternating current in solution of potassium iodide // International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Turkey, Antalya, 2014. – P. 470.
- [20] Баешов А., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Натрий хлориді ерітіндісінде мыс электродының айнымалы токтың екі жартылай периодында мыс (I) оксидін түзе еру заңдылықтары // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2015, №5. – 96-100 б.

REFERENCES

- [1] Turyan Y.I. Okislitelno-vosstanovitelnie reakcii I potentsiali v analiticheskoj himiyi. –M.: Himiya, **1989**. -243 p. (in Russ.).
- [2] Abrikosov A.A. Osnovi teorii metallov. – M.: Nauka, **1987**. – 520 p. (in Russ.).
- [3] Lidin R.A., Molochko B.A., Andreeva L.L. Himicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv. – M.: Himiya, **2000**. – 480 p. (in Russ.).
- [4] Ahmetov N.S. Obshaya i neorganicheskaya himiya: ucheb. dlya vuzov. – 4-oe izd., ispr. –M.: Vish. shk., Iz-vo Centre Akademii. **2001**. – 743 p. (in Russ.).
- [5] Hauskroft R., Konstabl E. Sovremennii kurs obshey himii. –M.:Mir, **2002**. -1067 p. (in Russ.).
- [6] Ugay Y.A. Obshaya i neorganicheskaya himiya: ucheb. –M.: Vish. shk., **2003**. – 527 p. (in Russ.).
- [7] Bekenova G.S., Bayeshov A. *Konferentsiya tezisi*, **2006**. - 54 p. (in Kazakh).
- [8] Bayeshov A., Bekenova G.S. *Izvestiya NAS RK*, **2016**. - №1. – 32-37 p. (in Kazakh).
- [9] Bayeshov A., Bekenova G. *Ozietal journal of Chemistry*, **2015**, vol 31, №1. – P. 141-147.
- [10] Bayeshov A., Bekenova G.S. *Dokladi NAS RK*, **2015**. - №1. – 68-72 p. (in Kazakh).
- [11] Bayeshov A., Bekenova G.S. *Vestnik NAS RK*, **2015**. - №1. – 42-46 p. (in Kazakh).
- [12] Bayeshov A., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K., Abilova M.U. *Dokladi NAS RK*, **2016**. - №2. – 77-81 p. (in Kazakh).
- [13] Bekenova G.S., Bayeshov A., Konurbayev A.E. *Promishlennost Kazakhstana*, **2004**. - №3(24). - 34-35 p. (in Kazakh).
- [14] Bayeshov A. *Dokladi NAS RK*, **2011**. - №8. – 5-64 p. (in Russ.).
- [15] Bayeshov A. *Konferentsiya tezisi KBTU*, **2013**. Т.1. –P. 4-10. (in Russ).
- [16] Bayeshov A. *Trudi megdunar. seminar*, **2007**. –P.34-38. (in Russ).
- [17] Baeshov A., Kadirbayeva A.S., Jurinov M. Zh. *Int. J. Chem. Sci.*: 12(3), **2014**. – P. 1009-1014. (in Eng).
- [18] Baeshov A., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K. *Dokladi NAS RK*, **2015**. - №3. – 99-104 p. (in Kazakh).
- [19] Baeshov A.B., Kadirbayeva A.S. *International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering*, Turkey, Antalya, **2014**. – P. 470. (in Eng).
- [20] Baeshov A., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K. *Dokladi NAS RK*, **2015**. - №5. – 96-100 p. (in Kazakh).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ В РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

А.Б.Баешов¹, А.С. Кадирбаева¹, А.Қ. Баешова²

Ключевые слова: анодный импульсный ток, сульфат натрия, электролиз, никель, поляризация.

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение никеля при поляризации анодным импульсным током с частотой 50 Гц в водных растворах сульфата натрия методом электролиза с использованием пар электродов «никель-никель», расположенных в параллельно соединенные между собой два электролизера. Изучено влияние плотности тока на электродах и концентрации сульфата натрия на процесс электрохимического растворения никеля. При изменении плотности тока на никелевом электроде в интервале 50-300 А/м² величина выхода по току растворения никеля проходит через максимум в обоих электролизерах. В интервале плотностей тока 50-150 А/м² в каждом из электролизеров выход по току растворения никеля возрастает до 43,2% и 47,5%, а при повышении плотности тока до 300 А/м² выход по току снижается до 17,2 и 28,5%. Установлено значительное влияние концентрации сульфата натрия на выход по току растворения никеля. При концентрации электролита, равной 50 г/л, выход по току растворения никелевого электрода достигает максимальной величины, их значения в каждом электролизере составляет 46,5 и 48,5%, а суммарное значение равно 95%. Показано, что при повышении концентрации сульфата натрия до 250 г/л выход по току растворения никелевого электрода уменьшается до 12,5-14,3%.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 74 – 80

PREPARATION OF POLYMERIC MEDICINAL FORMS OF EXTRACT FROM PLANT TAMARIX

N.T. Gylymkhan, S.N. Zhumagalieva, Zh.A. Abilov

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

Keywords: bentonite clay, tamarixidin, dosage form, the degree of swelling, the pH, desorption.

Abstract. In the technology of dosage forms as excipients, in addition to medical polymers there are important natural inorganic polymers - bentonite clay. Useful physical and chemical, mechanical properties, inertness to other substances, sorption, swelling, complexing, the biological properties of causing the formation of a stable, homogeneous dispersion system (suspensions, gels, pastes), affordability, and the availability of many fields, ease of preparation process and cleaning of bentonite clays bring them closer to the ideal media. Therefore, in this study we investigated the use of bentonite clays capability as carriers for biological active complex.

ӘОЖ: 615.326; 615.322

ТАМАРИКС ӨСІМДІГІ ЭКСТРАКТЫСЫНЫҢ ПОЛИМЕРЛІК ДӘРІЛІК ФОРМАСЫН АЛУ

Н.Т. Гылымхан, Ш.Н. Жумагалиева, Ж.А. Абилов

Әл-фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы қ.

Түйін сөздер: бентонит сазы, тамариксидин, дәрілік форма, ісіну дәрежесі, рН, десорбция.

Аннотация: Дәрілік формаларды алу технологиясында қосалқы заттар ретінде, биологиялық активті заттарды тасымалдауда медициналық полимерлермен қатар, табиғи бейорганикалық полимерлер – бентонит саздарының маңызы зор. Бентонит саздарының пайдалы физика-химиялық, механикалық, басқа заттарға инерттілігі, сорбциялық, ісінушілік, комплекс түзу, биологиялық қасиеттерінің болуы және осы қасиеттерінің арқасында тұрақты, біртекті дисперсті жүйе түзуі, экономикалық жағынан тиімділігі, кен орындарының көптігі, тазалау және дайындау процестерінің оңайлығы, оларды мінсіз тасымалдағышқа ұқсас етеді. Осы себептен бентонит сазының биологиялық активті заттарды, оның ішінде табиғи биологиялық активті заттарды тасымалдау мүмкіншіліктері осы жұмыста қарастырылған.

Бентонит – минералды смектиттерден тұратын тау жынысы. Смектиттер құрамына бірнеше минералдар кіреді: монтмориллониттер, бейделлиттер, нонтрониттер және тағы басқа аз таралған минералдар [1]. Монтмориллонит октаэдрлік тордың арасында орналасатын екі тетраэдрлік тордан тұрады, яғни, 2:1 түріндегі құрылымға ие. Тетраэдрлердің барлық шыңдары құрылымдық қабаттың ортасына айналған және екі шың үшін де жалпы шыңдарда оттект атомы, ал октаэдр шыңында тетраэдрмен байланыспайтын гидроксидтер октаэдрлік тордың гидроксидтерімен бірге жалпы қабат түзеді. Монтмориллонит құрылысының сипаттамалық ерекшелігі бір қабаттың оттекті беті көрші қабаттың ұқсас оттекті бетімен байланысуы болып табылады, мұнда қабат арасында байланыс әлсіз болады. Сондықтан, судың және полярлы сұйықтықтың молекулалары монтмориллониттің құрылыстық қабатының арасына еркін өтіп, олардың араларындағы әлсіз молекулалық әрекеттесуін әлсірете ығыстырады [2, 3]. Судың мөлшеріне байланысты қабатаралық

кеңістікте, монтмориллонит торында негізгі қашықтық $9,6 \cdot 10^{-8}$ -нен $140 \cdot 10^{-8}$ см-ге дейін, ал кейбір жағдайларда қабаттың толық бөлінуіне дейін өзгеруі мүмкін.

Бентонит сазының медицинада қолданылу аясы сан алуан: - жеке гигиеналық құралдар, - кремдер, - жақпа майлардың негізі, - антимикробты қабаттар алуда, - тіс ауруларын емдеуде, - гипстің орнына травматологияда, - жараның сыртына танғыш адсорбциялық қабат ретінде, - уланған жағдайда энтеросорбент ретінде (организмнен ауыр металдардың тұздарын шығаруда, тамақ, алкогольді, химиялық, медициналық препараттармен уланған жағдайда), және басқа медициналық препараттар алуда қолданылады. Бентонит сазының медицинада қолданылуының басты себебі – оның усыздығы [4]. Тышқандарға жүргізілген зерттеу жұмыстары бойынша бентонит сазының 5 және 10% -дық суспензиясы аталған организмдерде еш өзгеріс алып келмеген. Ал А.Н. Терентьев өз еңбектерінде бентонит сазының жақпа май алуда, және оны ірінді жараларда, дерматитте және тершендікте қолдануға болатындығын айтты [5]. Бұл бентонит сазының медицинада қолданылуының жаңа бағыты. [6] зерттеу жұмысында ірінді, күйікті тері жараларында қолдануға болатын бентонит сазы негізіндегі тері жамылғылары алынған. Аталғандай бентонит сазының усыздығы, минералды катиондардың болуы, сорбциялық, десорбциялық қасиеттерінің жоғары болуы монтмориллонитті активті жара жамылғысы ретінде қолдануға болатындығын толықтай дәлелденген. Бентонит сазының дәрілік затты тасымалдағышы бола алатындығы зерттеу жұмыстары нәтижесінде анықталған. [7] зерттеу жұмысында бентонит сазы және активті қосылыс – метронидазол арқылы «Метробент» жақпа майы алынса, [8] зерттеу жұмысында алхидин, рихлокаин сынды биологиялық активті заттарды бентонит сазы тасымалдау мүмкіндіктері қарастырылған.

Бентонит сазының медицинада қолданылуының тағы бір бағыты оларды энтеросорбент ретінде қолдану. Алкогольді, тағамдық және дәрілік препараттармен уланған жағдайда, тіпті организмнен ауыр металл иондарын шығару - бентонит саздарының сорбциялық қасиетінің өте жоғарылығымен дәлелденеді [9].

Бентонит сазын модификациялау оның белгілі қасиетін арттыруға бағытталған. Мысалы, Zn^{2+} , Li^+ , Ag^+ иондарымен модификацияланған саз көптеген грамм оң және грамм теріс бактерияларға активтілік көрсеткен [10]. Органикалық полимер және бентонит сазы негізіндегі композициялық материалдарды медицинада қолданылу мүмкінділіктері айтылып келеді. Мысалы, [11] зерттеу жұмысында хитозан мен монтмориллонит композициялық наноматериалының құрылымдылық және механикалық қасиеттері, дінгекті және регенерациялық жасушаларды жеткізу мақсатында қолдану мүмкіндіктері зерттелген. Биоматериалға монтмориллонит қосу стерильді өңдеу, сұйық ортада жүргізілетін амалдар кезінде нанокөпозиттің құрылымды және механикалық қасиеттерін тұрақты ететіндігі анықталған. Хитозанды матрицаға монтмориллонитті толықтырғыш ретінде енгізу құрылымды, армирулеуші эффект арқасында, тұрақтандырады және материалдың кеуекті құрылымын сұйық ортада сақтайтындығы анықталған. Жоғарыда келтірілген мәліметтерге сүйене отырып, бұл жұмыста Маңырақ жерінен алынған бентонит сазы негізінде тамариксидин тасымалдағышы алу және компоненттердің арасындағы әрекеттесу заңдылықтарын анықтау мақсаты қойылды.

Тәжірибелік бөлім

Бентонит сазы – минералды смектиттерден тұратын тау жынысы. Смектиттер құрамына бірнеше минералдар кіреді: монтмориллониттер, бейделлиттер, нонтрониттер және тағы басқа аз таралған минералдар. Бентонит саздарының 70 % монтмориллонит құрайды. Монтмориллониттің әдеттегі химиялық құрамы $Na_{0.66}[Al_{3.34}Mg_{0.66}Si_8O_{20}] \cdot (OH)_4$. Na^+ катиондарынан басқа қабат арасында су молекулалары бар. Қабат аралығындағы ара қашықтық гидратация дәрежесіне байланысты өзгереді.

Тамариксидин (ТН-10) субстанциясы ашық қоңыр түсті кристалды ұнтақ, әлсіз тәтті дәмі және спецификалық иісі бар. Субстанция ылғал тартқыш және сақтау кезінде түйіршіктеледі [12]. Субстанция бензолда, хлороформда ерімейді, 70 % және 96 %-дық сулы спирт ерітіндісінде аз ериді, суда, 10 % және 50 %-дық сулы спиртке жақсы ериді. Екі жүйелі қағазды хроматографиялық әдісті қолдану және сапалық реакциялар арқылы субстанцияда флавоноидтар (аммиак булары және хлорлы алюминий – сары түс), тері илегіш заттар (1 %-дық темір-аммонийлі квасц – көк түс),

көмірсулар (15 %-дық о-толуидин – жасыл және қоңырқай түс), аминқышқылдар (1 %-дық нингидрин – көк түс) бар екендігі анықталды [13].

Бентонит сазының ісіну дәрежесі тепе-теңдік ісіну әдісімен және ісінген үлгі мен құрғақ үлгі көлемдерінің қатынасын есептеу арқылы анықталды (1):

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (1)$$

Мұнда, V – ісінген үлгінің көлемі; V_0 – құрғақ үлгінің көлемі; α – ісіну дәрежесі.

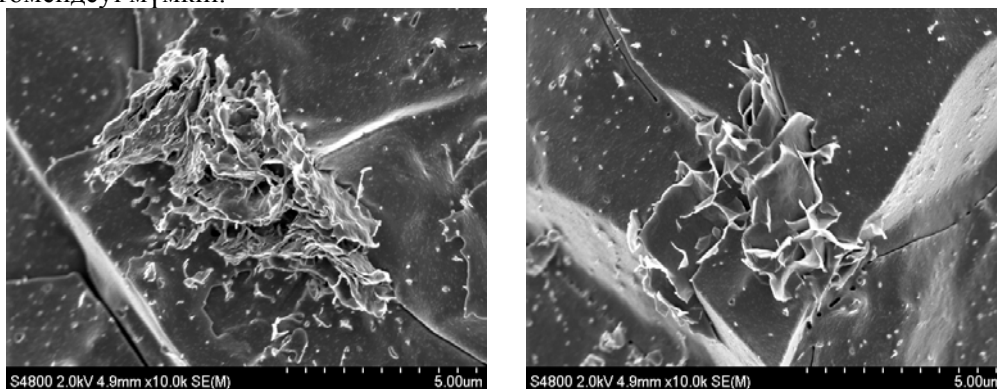
Тамариксидинді сандық анықтау кезінде УК-спектроскопия әдісі қолданылды. Тамариксидиннің сулы ерітінділерінің әр түрлі концентрациясында УК-спектрлері түсіріліп, осы ерітіндідегі топтарға тән толқын ұзындықтары анықталды.

Оптикалық тығыздықтың тамариксидин концентрациясына тәуелділік қисықтарын, яғни, калибрлеу қисығын тұрғызу үшін тамариксидиннің судағы 0,1 %, 0,3 %, 0,5 %, 0,7 % ерітінділерінің УК-спектрлары алынды. УК-спектрлар Agilent Cary 60 (АҚШ) қондырғысында 1 см қалыңдықтағы кварцты кюветаларда $\lambda=268$ нм (галл қышқылы және оның туындылары) жағдайында түсірілді. Ерітіндінің оптикалық тығыздығының өзгеруімен тамариксидиннің судағы ерітіндідегі концентрациясы анықталып отырды.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Монтмориллонит минералынан тұратын бентонит саздарында алюмосиликатты жалпақ қабаттар тәрізді және қабаттар арасындағы қашықтық ~ 1 нм-ді құрайды. Бентонит саздарының қабаттардан тұратындығын крио- СЭМ суреттерінен көруге болады (1-сурет). Бұл суреттер бентонит саз бөлшектерінің өте төмен температурада қатырылған күйінде түсірілген.

Бентонит сазының сулы ерітінділерде ісіну дәрежесінің өзгеру кинетикаларын 2-суреттен көруге болады. Бентонит сазының сулы ерітіндіде ісіну дәрежесі тамариксидинді енгізу кезінде төмендейтіні анықталды. Тамариксидиннің сулы ерітіндіде концентрациясы артқан сайын бентонит сазының ісіну дәрежесі төмендейді. Ол саз-тамариксидин комплексінің түзілгендігінің дәлелі. Ол саз бен тамариксидин молекулаларының гидроксилді топтар арасында сутектік байланыстардың түзілуінен деген болжам жасалды және осы байланыс арқасында бентонит саз бөлшектері тамариксидиннің молекуларымен гидрофобизацияланып, саз бөлшектерінің ісіну қабілетінің төмендеуі мүмкін.

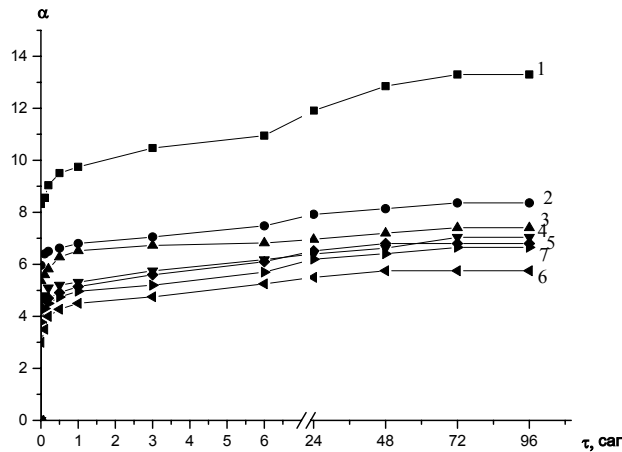


1-сурет. Бентонит сазының крио- СЭМ суреттері

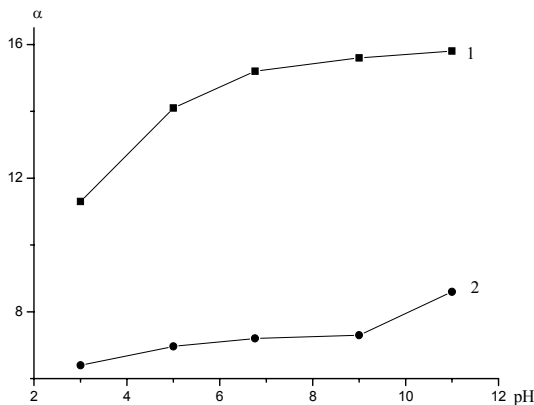
Физиологиялық ерітіндіде бентонит сазының ісіну дәрежесінің төмен болуы иондық күш әсерінен саз бетіндегі қос электрлік қабаттың сығылуы жүріп, монтмориллониттегі қабаттар арасынан су ығыстырылатындығы анықталды. Физиологиялық ерітіндіге қарағанда тамариксидиннің жоғары концентрациялы сулы ерітінділерінде бентонит саздарының ісіну дәрежесінің төмен болуы, саз-тамариксидин комплексін түзуге қатысқан байланыстардың спецификалығын көрсетеді.

Бентонит сазының сулы ерітіндіде және тамариксидиннің сулы ерітіндісінде ісіну дәрежесіне рН мәнінің әсер ету тәуелділік қисықтары 3-суретте көрсетілген. Саздың ісіну дәрежесі қышқыл ортадан сілтілік ортаға өткенде өсетіндігін байқауға болады. Ол бентонит саздарының бөлшектеріндегі базисті және бүйірлі беттеріндегі қос электрлік қабаттың өзгеруімен түсіндіріледі [14]. Органың рН мәні өзгерген кезде бүйірлік бетте қайта зарядталу жүреді. Ол өз кезегінде

бөлшек бетіндегі қос электрлік қабаттың түпкілікті өзгеруіне алып келеді. Қышқылдық ортада базисті бет оң зарядталған болады, ал бүйірлік бет теріс зарядқа ие. Сілтілік ортада екі бетте бірдей зарядқа ие болады. Сондықтан, қышқылдық ортада саз бөлшегінде зарядтар нейтралданады, ал сілтілік ортада қос электрлік қабаттың бірдей зарядқа ие болуы бентонит сазының ісінуіне алып келеді. Тамариксидин судағы ерітіндісі қатысында рН мәні әсерінен дәрілік зат молекуласы диффузионды қабатта дисперсті фаза иондарымен байланысып, бентонит сазының ісінуіне алып келеді. рН 9 мәні монтмориллонит құрамындағы алюминийдің изоэлектрлік нүктесі болып табылады. Осы нүктеден кейін бентонит сазының күрт ісіну дәрежесінің жоғарылауы байқалады.



Су (1), [ТН-10]=0,1 % (2), [ТН-10]=0,3 % (3), [ТН-10]=0,5 % (4), [ТН-10]=0,7 % (5), [ТН-10]=1 % (6), [NaCl]=0,86 % (7)
2 сурет – Бентонит сазының сулы ерітінділерде ісіну дәрежесі



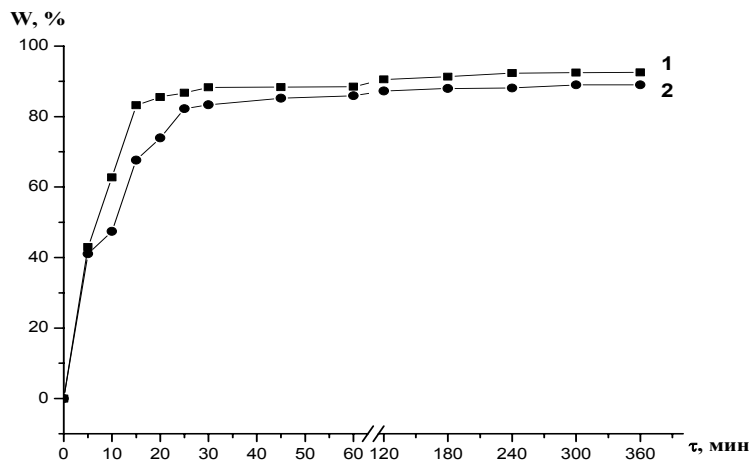
Су (1), [ТН-10]=0,1 % (2)
3 сурет – Бентонит сазының ісіну дәрежесінің рН мәніне тәуелділік қисықтары

Дисперсті системалардың өзіне тән қасиеттерінің бірі агрегатты және седиментациялық тұрақтылығы. Алынған мәліметтер бойынша, бентонит саз бөлшектерінің суда және тамариксидиннің сулы ерітінділерінде монодисперсі болып келеді және 10^{-6} - 10^{-5} м аймағында жатады, яғни, ірі дисперсті коллоидтық жүйені құрайды. Есептеулер нәтижесінде суда саз бөлшектерінің орташа мөлшері $0,5 \cdot 10^{-6}$ м болса, тамариксидиннің 0,01%, 0,05%, 0,1% судағы ерітіндісінде сәйкесінше $1,4 \cdot 10^{-5}$ м, $4,55 \cdot 10^{-5}$ м, $7,9 \cdot 10^{-5}$ м болды.

Бентонит саздары негізіндегі дәрілік формалардың белсенді бастаманың әсерін пролонгациялау қабілетін бағалау мақсатында тамариксидиннің тасымалдаушыдан десорбциялану кинетикасы спектрофотометриялық әдіспен зерттелді. 4-суретте көрініп тұрғандай, бентонит сазының концентрациясы дәрілік заттың бөлініп шығуына әсер етеді: бентонит сазының мөлшері

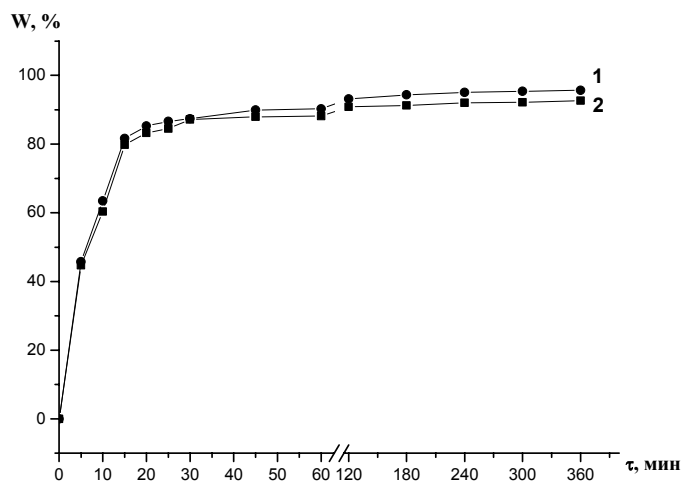
өскен сайын босап шығу дәрежесі төмендейді. Ол алынған дәрілік форманың тігілу дәрежесінің жоғары болуымен, яғни, дәрілік заттың диффузиясына кедергі жасалатындығымен түсіндіріледі. Дәрілік заттың физиологиялық ерітіндіге босап шығуда бентонит сазының мөлшеріне байланысты және жоғарыда айтылған заңдылықпен жүреді. Бірақ, жалпы алғанда дәрілік зат физиологиялық ерітіндіге, суға қарағанда, айтарлықтай босап шығуы төмендейді. Ол ерітіндідегі осмотық қысым әсерінен гелдің сығылуы жүріп, сәйкесінше дәрілік заттың босап шығу дәрежесі төмендейді. Тамариксидиннің суда тепе-теңдік мөлшерге жетуі шамамен 6 сағат уақыт алса, физиологиялық ерітінді жағдайында шамамен 24 сағатты құрайды. Дәрілік форманың болашақта қолданылатын орны физиологиялық орта екенін ескерсек, бұл құбылыстың маңызы үлкен. Барлық зерттелген жағдайларда пролонгациялық эффект анық байқалады.

Дәрілік заттың босап шығу көрсеткіштеріне рН әсері анықталды. Дәрілік форма ашық қабынған тері жараларында қолданылатын болғандықтан, сәйкесінше ауруы жоқ терінің және қабынған тері жарасы кезіндегі рН мәндері алынды, олар сәйкесінше 5,4 және 6,76 [15]. рН мәнінің төмендеуімен босап шығу дәрежесінің төмендеуі, яғни жараның жазылу барысында рН мәнінің өзгеруі дәрілік зат босап шығуына әсер етіп, пролонгациялық эффектке қол жеткізеді (5-сурет).



[ТН-10]=3 %, [БС]=25 %, су (1), физ. ерітінді (2)

4 сурет – Тамариксидиннің бентонит сазынан суға және физиологиялық ерітіндіге босап шығу кинетикасы



[ТН-10]=3 %, [БС]=25 %, [рН]=6.76 (1), 5.4 (2)

5 сурет – Тамариксидиннің бентонит сазынан суға босап шығуына орта рН-ның әсері

Қорытынды

Сонымен, зерттеу жұмысында алғаш рет өсімдік субстанция тамариксидиннің бентонит сазына иммобилизациялану заңдылықтары қарастырылды. Тамариксидин ерітінділерінде бентонит сазының ісіну дәрежелері анықталып, минералдық тасымалдағыштан босап шығу мәндері анықталып, ортаның жағдайының өзгеруінің әсері көрсетілді. Алынған мәліметтер болашақта тамариксидиннің жақпа май, гель формаларын алуға негіз болатыны анықталды.

ӘДЕБИЕТ

[1] Жумағалиева Ш.Н. Иммобилизация некоторых биологически активных и лекарственных веществ на синтетических полиэлектролитах и бентонитовой глине: Автореферат дис. кан. хим. наук, -2004, -С.78-107.

[2] Сало Д.П. Применение глинистых минералов для приготовления лекарственных веществ: Автореф. дис. док. хим. наук. -М. 1968. -38 с.

[3] Карпушкин Е.А., Зезин СБ., Зезин А.Б. Интергелевая полиэлектролитная реакция и получение гибридных композитов на основе заряженных микрогелей и неорганических нанокристаллов // ВМС. -Серия Б. -Т. 51. -№ 2. -С. 332-327.

[4] Исследование и использование глин и глинистых минералов. Под ред. Тажибаевой П.Т.- Алма-Ата: Наука, -1970. -307 с.

[5] Терентьев А.Н. Бентонит и возможное его применение в медицине. – Ашхабад, 1994. -274 с.

[6] Касанов К.Н., Попов В.А., Успенская М.В., Соловьев В.С., Макин Д.Н., Везенцев А.И., Пономарева Н.Ф., Мухин В.М. Разработка монтмориллонит содержащей матрицы биоактивного сорбирующего раневого покрытия // Научные ведомости Белгородского государственного университета, серия: Естественные науки, -2011. -Т.14. -№3, С. 168-173.

[7] Сакипова З.Б. Бентонитовые глины как основа для лекарственных форм: Автореферат дис. док. фарм. наук, -2010, -С.3-35.

[8] Серикпаева С.Б., Ешатова А.С., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жумағалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А. Изучение сорбционных свойств композиционного носителя рихлокаина на основе поливинилпирролидона и бентонитовой глины // Наука Казахстана. – 2014. -№2. -С.7-11.

[9] Н.П. Буглак, В.С. Тарасенко, Н.В. Мирошниченко. Возможность использования природного адсорбента «Бента» (Бентонит) в лечении и профилактике хронических интоксикаций ионами тяжелых металлов // КТЖ -2010.- №2. Т 2, -С. 337-339.

[10] Буханов В.Д., Везенцев А.И., Пономарева Н.Ф., Козубова А.Л., Королькова С.В., Воловичева Н.А., Перистый В.А. Антибактериальные свойства монтмориллонит содержащей сорбентов // Научные ведомости Белгородского государственного университета, серия: Естественные науки, -2011. -Т.17. - №21, С. 57-63.

[11] П.В. Попрядухин, И.П. Добровольская, В.Е. Юдин, Е.М. Иванькова, О.Г. Хурцилава, А.Б. Смолянинов, Н.В. Смирнова. Современные аспекты использования композитных наноматериалов на основе хитозана и монтмориллонита: перспективы использования наноматриц для культивирования стволовых и регенеративных клеток для дермального эквивалента // Вестник Северо-Западного государственного медицинского университета им. И.И. Мечникова. -2011. -Т. 3. -№ 4. -С. 16-23.

[12] Умбетова А.К., Султанова Н.А., Абилов Ж.А., Омуркамзина В.Б. Фитохимическое исследование растений рода *Tamarix* // Вестник КазГУ, серия химическая, -2002. -Т.26. -№2. -С.116-121.

[13] Султанова Н.А., Абилов Ж.А., Омуркамзина В.Б., Чаудри И.М. Флавоноиды из *Tamarix Hispida* семейства *Tamarix* // Химия природных соединений, -2002. -№1, -С.80.

[14] Сапарғалиев Е.М. «Тагансорбент» - уникальный лекарственный препарат на основе бентонитовых глин Восточного Казахстана // Вестник мин. науки АН РК, -1997. -№1. -С. 24-33.

[15] Блескина А.В. Оптимизация местного лечения гнойных ран на фоне сахарного диабета: Автореферат дис. кан. мед. наук, -2011, -4-24 с.

REFERENCES

[1] Zhumagalieva Sh.N. Immobilizacija nekotoryh biologicheski aktivnyh i lekarstvennyh veshhestv na sinteticheskikh polielektrolitah i bentonitovoj gline: Avtoreferat dis. kan. him. nauk, -2004, -S.78-107.

[2] Salo D.P. Primenenie glinistyh mineralov dlja prigotovlenija lekarstvennyh veshhestv: Avtoref. dis. dok. him. nauk. -M. 1968. -38 s.

[3] Karpushkin E.A., Zezin SB., Zezin A.B. Intergelevaja polielektrolitnaja reakcija i poluchenie gibridnyh kompozitov na osnovе zarjzhennyh mikrogelej i neorganicheskikh nanokristallov // VMS. -Serija B. -T. 51. -№ 2. -S. 332-327.

[4] Issledovanie i ispol'zovanie glin i glinistyh mineralov. Pod red. Tazhibaevoj P.T.- Alma-Ata: Nauka, -1970. -307 s.

- [5] Terent'ev A.N. Bentonit i vozmozhnoe ego primenenie v medicine. – Ashhabad, 1994. -274 s.
- [6] Kasanov K.N., Popov V.A., Uspenskaja M.V., Solov'ev V.S., Makin D.N., Vezencev A.I., Ponomareva N.F., Muhin V.M. Razrabotka montmorillonit sodержashhej matricy bioaktivnogo sorbirujushhego ranevogo pokrytija // Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta, serija: Estestvennye nauki, -2011. -T.14. -№3, S. 168-173.
- [7] Sakipova Z.B. Bentonitovyje gliny kak osnova dlja lekarstvennyh form: Avtoreferat dis. dok. farm. nauk, -2010, -S.3-35.
- [8] Serikpaeva S.B., Eshatova A.S., Bejsebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagalieva Sh.N., Bejsebekov M.K., Abilov Zh.A. Izuchenie sorbcionnyh svojstv kompozicionnogo nositelja rihlokaina na osnove polivinilpirrolidona i bentonitovoj gliny // Nauka Kazahstana. – 2014. -№2. -S.7-11.
- [9] N.P. Buglak, B.C. Tarasenko, N.V. Miroschnichenko. Vozmozhnost' ispol'zovanija prirodnoho adsorbenta «Benta» (Bentonit) v lechenii i profilaktike hronicheskikh intoksikacij ionami tjazhelyh metallov // KTZh -2010.- №2. T 2, -S. 337-339.
- [10] Buhanov V.D., Vezencev A.I., Ponomareva N.F., Kozubova A.L., Korol'kova S.V., Volovicheva N.A., Peristyj V.A. Antibakterial'nye svojstva montmorillonit sodержashhej sorbentov // Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta, serija: Estestvennye nauki, -2011. -T.17. - №21, S. 57-63.
- [11] P.V. Poprjaduhin, I.P. Dobrovol'skaja, V.E. Judin, E.M. Ivan'kova, O.G. Hurcilava, A.B. Smoljaninov, N.V. Smirnova. Sovremennye aspekty ispol'zovanija kompozitnyh nanomaterialov na osnove hitozana i montmorillonita: perspektivy ispol'zovanija nanomatric dlja kul'tivirovanija stvolovyh i regenerativnyh kletok dlja dermal'nogo jekvivalenta // Vestnik Severo-Zapadnogo gosudarstvennogo medicinskogo universiteta im. I.I. Mechnikova. -2011. -T. 3. -№ 4. -S. 16-23.
- [12] Umbetova A.K., Sultanova N.A., Abilov Zh.A., Omurkamzina V.B. Fitohimicheskoe issledovanie rastenij roda Tamarix // Vestnik KazGU, serija himicheskaja, -2002. -T.26. -№2. -S.116-121.
- [13] Sultanova N.A., Abilov Zh.A., Omurkamzina V.B., Chaudri I.M. Flavonoidy iz Tamarix Hispida semejstva Tamarix // Himija prirodnyh soedinenij, -2002. -№1, -S.80.
- [14] Sapargaliev E.M. «Tagansorbent» - unikal'nyj lekarstvennyj preparat na osnove bentonitovyh glin Vostochnogo Kazahstana // Vestnik min. nauki AN RK, -1997. -№1. -S. 24-33.
- [15] Bleskina A.V. Optimizacija mestnogo lechenija gnojnyh ran na fone sahnarnogo diabeta: Avtoreferat dis. kan. med. nauk, -2011, -4-24 s.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ ЭКСТРАКТА ИЗ РАСТЕНИЯ ТАМАРИКС

Н.Т. Гылымхан, Ш.Н. Жумагалиева, Ж.А. Абилов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы

Ключевые слова: бентонитовая глина, тамариксидин, лекарственная форма, степень набухания, рН, десорбция.

Аннотация. В технологии получения лекарственных форм в качестве вспомогательных веществ, наряду с медицинскими полимерами, важное значение имеют природные неорганические полимеры – бентонитовые глины. Полезные физико-химические, механические свойства, инертность к другим веществам, сорбционное, набухающее, комплексообразующее, биологические свойства, обуславливающих образование устойчивой, однородной дисперсной системы (суспензии, гели, пасты), экономическая доступность, а также наличие многих месторождений, легкость процесса подготовки и очистки бентонитовых глин приближают их к идеальным носителям. Поэтому в данной работе были исследованы возможности использования бентонитовых глин в качестве носителей биологического активного комплекса.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 81 – 86

**STUDY OF PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES
OF POLYCOMPLEXES BASED ON PLURONIC*****A.B. Myrzabek, A.K. Toktabayeva, A.M. Tumabayeva**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: ansa_9393@mail.ru

Keywords: Pluronic F127, polyacrylic acid, temperature sensitivity, complexation.

Abstract. The aim is to study the complexation of laws based on the Pluronic and polyacrylic acid, and the study of their physical and chemical properties. Polycomplexes firstly were obtained on the basis of polyacrylic acid and Pluronic. By IR spectroscopy it was identified functional groups of polycomplexes. With the potentiometer methods, turbidimetry, viscometry there were studied the basic laws of interaction with Pluronic polyacrylic acid in an aqueous solution. It was determined the formation of interpolymer complexes stabilized by a cooperative system of hydrogen bonds. With the help of physical and chemical methods of investigation it was studied the effect of molecular weight of the polymer in the complexation process. It was defined the value of the critical pH complexation PAK-Pluronic using turbidimetric titration. The dependence of the monomer concentration of the critical pH complexation was researched. Also, with increasing concentration of value rN_{crit} solution is shifted to higher pH. The study of physic-chemical properties of polycomplexes it has been suggested their use in medicine as carriers of drugs

ӘОЖ 541.64

**ПЛЮРОНИК НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИМЕРЛІ КОМПЛЕКСТЕРДІҢ
ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ****А.Б. Мырзабек, Ә.Қ. Тоқтабаева, А.М. Тумабаева**

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

Түйін сөздер: Плюроник F127, полиакрил қышқылы, дағдарыстық рН, термосезімталдық, комплекстүзілу.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты плюроник пен полиакрил қышқылы негізіндегі полимерлі комплекстер түзілу заңдылықтары мен физика-химиялық қасиеттерін зерттеу болып табылады. Алғаш рет плюроник пен полиакрил қышқылы негізіндегі комплекстер алынды. ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы поликомплексдердің құрамындағы функционалды топтар анықталды. Потенциометрия, турбидиметрия, вискозиметрия әдістерінің көмегімен сулы ерітінділерде плюроник пен полиакрил қышқылының әрекеттесуінің негізгі заңдылықтары зерттелді. Су текті байланыстардың кооперативті жүйесімен тұрақтандырылған интерполимерлі комплекстердің (ИПК) түзілуі анықталды. Физика-химиялық зерттеу әдістерімен полиакрил қышқылының әр түрлі молекулалық массасының комплекс түзілу процесіне әсері зерттелді. Турбидиметрлік зерттеу әдісімен ПАҚ-плюроник негізіндегі комплекстің түзілуінің критикалық рН мәні анықталды. Бастапқы мономерлік қоспадағы мономерлердің концентрациясының өзгерісінің комплекс түзілудің критикалық рН мәніне әсері зерттелінді, сонымен қатар ерітіндінің концентрациясының артуымен rN_{crit} мәні рН-тың мәнінің үлкен аумағына жылжитындығы анықталды. Алынған полимерлі комплекстердің физика-химиялық қасиеттерін зерттей келе, оларды болашақта медицинада дәрілік заттарды тасымалдағыш ретінде қолдану мүмкіндігін болжауға болады.

Кіріспе. Соңғы он жылдықта макромолекуласының құрылымында гидрофильді және гидрофобты топтары бар дифильді полимерлерге қызығушылық артты. Суда еритін мұндай

полимерлер гидрофобтық әрекеттесулер нәтижесінде сулы ерітінділерде мицелла тәріздес құрылым түзе отырып өздігінен ұйымдасуға қабілеттілік танытады [1]. Сонымен қатар дифильді полимерлер әдетте беттік белсенділік қасиетке ие, фазалардың бөліну шекарасына жеңіл адсорбцияланып беттің қасиеттерін өзгертеді. Сондай-ақ суда еритін және суда ісінетін дифильді полимерлерді алдын ала бағдарламаланған түрдегі температураның аз ғана өзгерістеріне сезімталдық танытатын термосезімтал материалдарға жатқызуға болады [2]. Сызықты полимерлер үшін бұл эффект температура жоғарылағанда сулы ерітінділерінің фазалық шекарасында байқалады, ал торлы полимерлер үшін коллапс-деколлапс кезінде байқалады.

Термосезімтал полимерлердің интерполимерлі комплекс (ИПК) түзе отырып сулы ерітінділерде поликарбон қышқылдармен әрекеттесу үрдісінің физика-химиялық сипаты зерттеушілер тарапынан ерекше қызығушылық тудыруда. Мұндай поликомплекс ерекше физика-химиялық қасиеттерге ие және фармация, медицина, биотехнология, мембраналық технология сияқты әр түрлі салаларда қолданылады [3]. Осыған орай стимулсезімтал қасиеттерге ие жаңа полимерлерді құру мен олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Жұмыста этиленоксид пен пропиленоксид сополимерінің (плюрониктің) полиакрил қышқылымен комплекс түзілу заңдылықтары зерттелді.

Тәжірибелік бөлім

Плюроник F127 - (Sigma-Aldrich, АҚШ) полиэтиленоксид пен полипропиленоксид блок сополимері қосымша тазалаусыз қолданылды. EO₁₀₀ PO₆₅ EO₁₀₀ FW- 12600

Полиакрил қышқылы (ПАҚ) - (Sigma-Aldrich, АҚШ). Молекулалық массасы 100000, 250000, 450000, 750000 қосымша тазалаусыз қолданылды.

Натрий хлориді, натрий гидроксиді, хлорсутек қосымша тазалаусыз қолданылды.

Потенциометрлік титрлеу және полимер ерітінділері мен олардың негізіндегі комплекс рН-ын сандық иономер «Ion Meter 3345» («Jenway», Германия) құрылғысында 20 °С температурада анықталған. Температура «Funke Medingen» (Германия) термостатының көмегімен реттелген. рН 0,1М тұз қышқылы мен натрий гидроксидінің аздаған мөлшерін қосу арқылы реттелген.

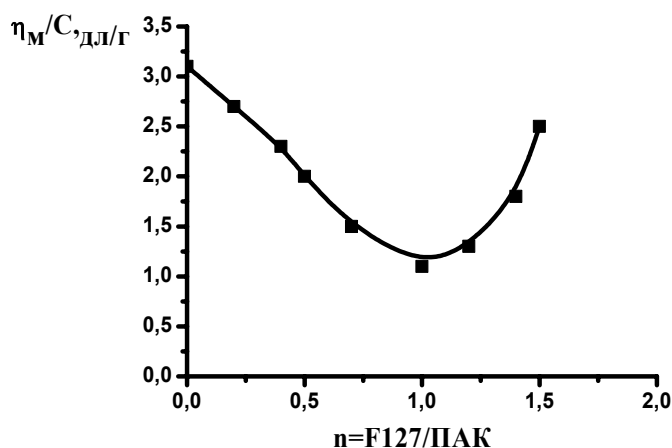
Полимерлер ерітінділерінің термосезімталдылығы және олардың ПАҚ-пен комплекстері турбидиметриялық әдіспен $\lambda = 400$ нм толқын ұзындығында «UV-2401-PC Shimadzu» (Жапония) спектрофотометрінде, ортаның рН өзгерту арқылы жүргізілді. Температура кюветтердің термоэлектронды бақылағышы («CPS-240A Shimadzu», Жапония) көмегімен реттеліп отырды.

Сополимерлердің құрамындағы функционалды топтарды анықтау мақсатында бастапқы заттардың және F127-ПАҚ сополимерінің инфрақызыл спектрлері 4000-400 см⁻¹ аралығында Nicolet 6700 (Thermo Electron, АҚШ) ИҚ-Фурье-спектрометрінде түсірілді. Сорбент үлгілері KBr тұзымен араластырылып, таблеткаға пресстелді. Оған ИҚ-спектрометрінде анализ жүргізілді.

Үлгілердің термогравиметриялық талдауы «SETARAM Instrumentation» (Калюир, Франция) қондырғысында 5 К/мин жылдамдығымен қыздыра отырып, 25-500°С аралығында жүргізілді.

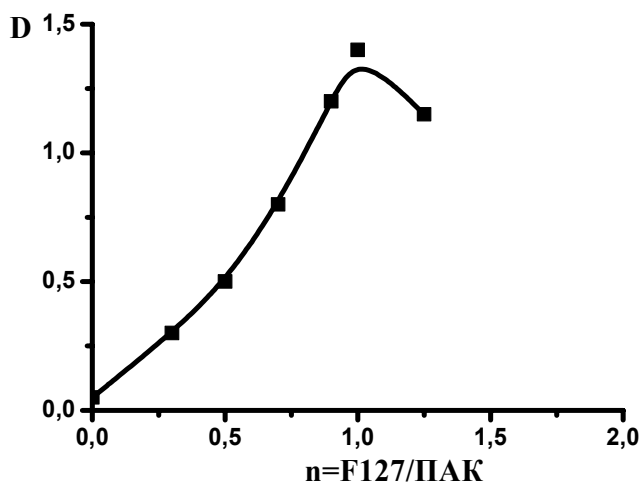
Нәтижелер және оларды талдау

Плюроник F127 мен ПАҚ жүйесіндегі поликомплекстердің түзілуін зерттеу вискозиметрия (1-сурет) және турбидиметрлік титрлеу (2-сурет) әдістерінің көмегімен жүргізілген. ПАҚ ерітіндісін плюроник ерітіндісімен вискозиметрлік титрлеу қисығында келтірілген тұтқырлық мәні минимум арқылы өтетінін айқын көруге болады. Ал, турбидиметриялық титрлеу қисықтарында керісінше плюроник мөлшері артқан кезде оптикалық тығыздықтың максимум арқылы өтетінін байқауға болады. ПАҚ ерітіндісіне плюроникті қосқанда байқалатын тұтқырлық пен оптикалық тығыздықтың өзгерістері сутектік байланыстар жүйесімен тұрақтандырылған компактты құрылымды гидрофобты интерполимерлі комплекстер (ИПК) қалыптасуы арқылы жүретін макромолекулалық әрекеттесулерге тән құбылыстар [4]. Сонымен қатар, титрлеу қисықтарындағы экстремумдарға сәйкес келетін әрекеттесуші компоненттердің қатынасы ИПК құрамына сәйкес келеді. Алынған нәтижелерден турбидиметрлік және вискозиметрлік титрлеу қисықтарындағы экстремумдар компоненттердің бірдей қатынасында орналасқан және 1:1 қатынасына сәйкес келеді.



$C_{\text{ПОЛИМЕР}}=0,01 \text{ M}$; $M_w(\text{ПАК})=100000$; $\text{pH}=4,5$.

1 сурет – ПАҚ сулы ерітінділерінің Плуорониктің ерітіндісімен вискозиметрлік титрлеу қисығы



$C_{\text{ПОЛИМЕР}}=0,01 \text{ M}$; $M_w(\text{ПАК})=100000$; $\text{pH}=4,5$.

2 сурет – ПАҚ сулы ерітінділерінің Плуорониктің ерітіндісімен турбидиметрлік титрлеу қисығы

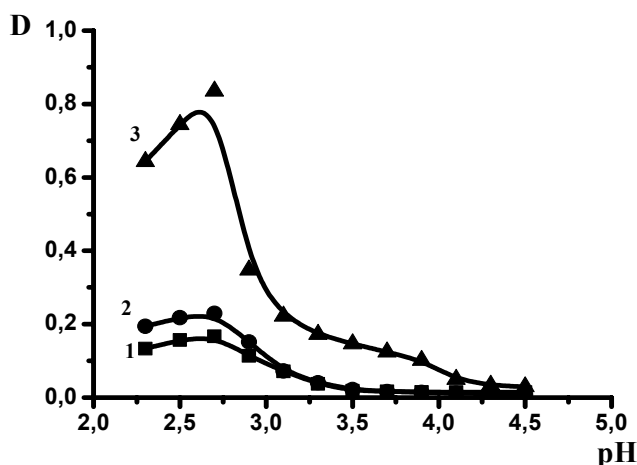
Жұмыстың барысында әрекеттесуші полимерлер арасында сутектік байланыстың түзілуін дәлелдеу мақсатында, ИПК түзілуі жөнінде ақпараттық мағлұмат беретін және кең тараған әдістердің бірі ИҚ-спектроскопия қолданылды. Ол үшін бастапқы полимерлік компоненттердің және ПАҚ пен плуорониктің әрекеттесуі нәтижесінде түзілген комплекстің, ИҚ спектрлері түсірілді. Алынған спектрлердегі сипаттамалық жолақтар туралы мәліметтер 1-кестеде жинақталған. Кестеде келтірілген сипаттамалық жұту жолақтарының спектрлері туралы мәліметтерге сүйенетін болсақ, түзілген поликомплексстің құрамына бастапқы компоненттерге тән функционалды топтар енген. Сонымен қатар, поликомплекс үшін тән жұту жолақтарының спектрлері бастапқы полимерлер үшін алынған сипаттамалық жұту жолақтарымен салыстырғанда ығысқанын байқауға болады. Алынған спектрлердің мұндай сипаты ПАҚ пен Плуорониктің әрекеттесу нәтижесінде сутектік байланыстар жүйесімен тұрақтандырылған интерполимерлі комплекс түзілетінін дәлелдейді.

Барлық спектрлер бөлме температурасында $4000-400 \text{ см}^{-1}$ диапазонында алынған. 1-кестеде көрсетілгендей, $1084,2 \text{ см}^{-1}$ және $1168,2 \text{ см}^{-1}$ шыңдары жай эфирлер, диалкил эфирлері (-CH₂-O-CH₂-) сәйкес келеді. $1343,9 \text{ см}^{-1}$ толқын саны сәйкесінше О-Н деформациялық топтарын сипаттайды. $3448,4 \text{ см}^{-1}$ толқын саны О-Н валентті топтарын сипаттайды. Ал, $2533,0 \text{ см}^{-1}$ толқын саны сәйкесінше О-Н валентті карбон қышқылдары топтарын сипаттайды.

1-кесте – ПАҚ, F127, ПАҚ-F127 ИҚ спектрлерінің шыңдарының мәні

Функционалды топтар	Сипаттамалық толқын ұзындығы, см ⁻¹		
	ПАҚ	Плюроник F127	ПАҚ - F127
С-О валентті жай эфирлер, диалкил эфирлері (-CH ₂ -O-CH ₂ -)	1041,5	1099,3	1084,2 1168,2
О-Н деформациялық	1405,2 1446,1	1341,9 1359,5	1343,9
О-Н валентті	3485,1	-	3448,4
О-Н валентті карбон қышқылдары	2541,2	-	2533,0

Жұмыста иондалмайтын полимер-ПАҚ жүйесінің комплекстүзуінің сапалық критеріі ретінде қолданылатын комплекстүзудің дағдарыстық рН мәні (рН_{дағд}) анықталды. 3, 4-суреттерден көрініп отырғандай плюроник пен ПАҚ ерітінділерінің комплекс құрамына сәйкес алынған эквимольарлы қоспаларының қышқылдығы артқанда ИПК түзілу эффективтілігі жоғарылау салдарынан бастапқы полимерлермен салыстырғанда гидрофобтылығы жоғары болатын поликомплектің агрегациялану жүреді де, нәтижесінде оптикалық тығыздықтың артуы байқалады. Алынған нәтижелерден ПАҚ-тың молекулалық массасының артуымен рН_{дағд} жоғары мәндер аймағына қарай ауытқиды, бұны ПАҚ макромолекулаларының комплекстүзуге қабілеттілігінің жоғарылауымен түсіндіруге болады. Сонымен қатар, полимерлердің әр түрлі концентрацияларында алынған нәтижелерді салыстыратын болсақ, концентрация артқан сайын оптикалық тығыздықтың ауытқу амплитудасы да артатынын байқауға болады. Бұл молекулааралық әрекеттесулердің тиімділігінің артуымен түсіндіріледі.



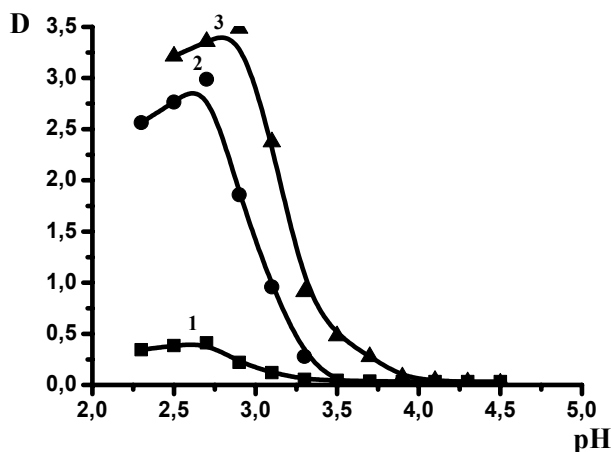
[ПАҚ]=[F127]=0,01 М; M_w (ПАҚ) = 100000 (1); 250000 (2); 450000 (3) рН=4,5

3 сурет – Әр түрлі молекулалық массалы ПАҚ-F127 қоспаларының оптикалық тығыздықтарының ортаның рН-на тәуелділігі

Полимерлердің жеке температуралық сипаттамалары мен құрылымы арасында тығыз байланыс болатыны белгілі. Полимердің құрылымына қарап, оның термотұрақтылығы туралы қорытындылар жасауға болады. Жұмыста алынған плюроник F127 мен ПАҚ негізінде алынған үлдір мен 75000-дық ПАҚ-ның термогравиметриялық талдау (ТГТ) әдісінің көмегімен термиялық талдау жүргізіліп, термиялық ыдырау қисықтары алынды.

Термогравиметриялық талдау (ТГТ) полимерлердің құрылымын дәлелдеу үшін тиімді болып келетін термиялық талдау әдісі болып табылады [5]. ПАҚ үшін алғашқы ыдырау температурасы 89,44-121,14⁰С-қа, ал F127 мен ПАҚ негізінде алынған үлдір үшін бұл мәндер 47.74-113.77⁰С –қа тең болды (2-кесте). Бұл температуралар дегидратация үрдісіне сәйкес келеді деп болжауға болады. Ал, екінші ыдырау температуралары 190,33-289,86⁰С (ПАҚ), 188.24-288.61⁰С –қа сәйкес

келеді. Кестеден көріп отырғандай, F127 мен ПАҚ негізінде алынған үлдірдің біріншілік және екіншілік термиялық көрсеткіштері ПАҚ-пен салыстырғанда төмен, термиялық тұрақтылығы нашар деп қорытындылауға болады. Ал үшіншілік ыдырау температураларында 311,14-481,02 (ПАҚ), 313.68-500.18 (F127 мен ПАҚ) тең және F127 мен ПАҚ негізінде алынған үлдірдің термиялық көрсеткіштері ПАҚ-пен салыстырғанда жоғары мәнге ие болды.



[ПАҚ]=[F127]=0,05 М; $M_w(\text{ПАҚ}) = 10000$ (1); 250000 (2); 450000 (3); pH=4,5;

4 сурет – Әр түрлі молекулалық массалы ПАҚ-F127 қоспаларының оптикалық тығыздықтарының ортаның pH-на тәуелділігі

2-кесте. F127 мен ПАҚ негізінде алынған үлдір мен $M_w=75000$ ПАҚ-ның деструкциялану үрдісінің термиялық көрсеткіштері

	Ыдырау температуралары, °C	Масса азаюы, г	Масса азаюы, %
ПАҚ	89,44-121,14	-0,16	-1,717
	190,33-289,86	-1,616	-17,378
	311,14-481,02	-2,882	-30,985
F127 мен ПАҚ	47.74-113.77	-0,498	-3,192
	188.24-288.61	-1.787	-11,452
	313.68-500.18	-7,545	-48,363

Қорытынды. Алғаш рет плуроник пен полиакрил қышқылы негізіндегі полимерлі комплекстер алынып, поликомплексің түзілу заңдылықтары зерттелінді. Физика-химиялық зерттеу әдістері көмегімен полиакрил қышқылының әр түрлі молекулалық массасының комплекс түзілу процесіне әсері қарастырылды.

Турбидиметрлік зерттеу әдісімен ПАҚ-плуроник негізіндегі комплексің түзілуінің критикалық pH мәнін анықталды.

Бастапқы мономерлік қоспадағы мономерлердің концентрациясының өзгерісінің комплекс түзілудің критикалық pH мәніне әсері зерттелінді, сонымен қатар ерітіндінің концентрациясының артуымен $pH_{\text{крит}}$ мәні pH-тың мәнінің үлкен аумағына жылжитындығы анықталды.

ӘДЕБИЕТ

[1] Бектуров, Е.А., Бимендина, Л.А., Мамытбекова, Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. Алматы: «Гылым», 2002. – 220 с.

- [2] Lau, C., Mi, Y. A study of blending and complexation of poly(acrylic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) // *Polymer*. - 2002. - Vol.43. - P.823-829.
- [3] Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Khutoryanskiy, V.V., Bitekenova, A.B., Dubolazov, A.V., Esirkegenova, S.Zh. pH effects in the formation of interpolymer complexes between poly(N-vinyl pyrrolidone) and poly(acrylic acid) in aqueous solutions // *Eur. Polym. J. Ser. E*. - 2003. - N.10. - P.65-68.
- [4] Lu, X., Hu, Zh., Schawrtz, J. Phase transition behavior of hidroxypropylcellulose under Interpolymer complexation with Poly(acrylic acid) // *Macromolecules*. – 2002. - Vol. 35. - P. 9164-9168.
- [5] Pappas T.J., Gayton-Ely M., Holland LA. Recent advances in micellar electrokinetic chromatography. // *Electrophoresis*. 2005. V. 26. № 4-5. P. 719.
- [6] DeLongchamp D.V., Hammond P.T. Highly Ion Conductive Poly(ethylene oxide)-Based Solid Polymer Electrolytes from Hydrogen Bonding Layer-by-Layer Assembly, // *Langmuir*. 2004. V. 20. №13. P. 5403.
- [7] Sukhishvili S.A., Granick S. Layered, Erasable Polymer Multilayers Formed by Hydrogen-Bonded Sequential Self-Assembly. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. Ко. 39. P. 9550.
- [8] Huang C.Y., Lee Y.D. Core-shell type of nanoparticles composed of poly[(nbutyl cyanoacrylate)-co-(2-octyl cyanoacrylate)] copolymers for drug delivery application: synthesis, characterization and in vitro degradation. // *Int. J. Pharm.* 2006. V. 325. No 1-2. P. 132.

REFERENCES

- [1] Bekturov, E.A., Bimendina, L.A., Mamytbekova, G.K. Almaty: «Gylym», **2002**. 220 (in Russ.)
- [2] Lau, C., Mi, Y. *Polymer*. **2002**. Vol.43. P.823-829 (in Eng.).
- [3] Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Khutoryanskiy, V.V., Bitekenova, A.B., Dubolazov, A.V., Esirkegenova, S.Zh. *Eur. Polym. J. Ser. E*. **2003**. N.10. P.65-68 (in Eng.).
- [4] Lu, X., Hu, Zh., Schawrtz, J. *Macromolecules*. **2002**. Vol. 35. R. 9164-9168 (in Eng.).
- [5] Pappas T.J., Gayton-Ely M., Holland LA. *Electrophoresis*. **2005**. V. 26. № 4-5. P. 719 (in Eng.).
- [6] DeLongchamp D.V., Hammond P.T. // *Langmuir*. **2004**. V. 20. №13. P. 5403 (In Eng.).
- [7] Sukhishvili S.A., Granick S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**. V. 122. Ко. 39. P. 9550 (In Eng.).
- [8] Huang C.Y., Lee Y.D. *Int. J. Pharm.* **2006**. V. 325. No 1-2. P. 132 (In Eng.).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПЛЮРОНИКА

А.Б. Мырзабек, А.К. Токтабаева, А.М. Тумабаева

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

Ключевые слова: плюроник F127, полиакриловая кислота, термочувствительность, комплексообразования.

Аннотация. Целью работы является изучение закономерностей комплексообразования на основе плюроника и полиакриловой кислоты и исследование их физико-химических свойств. Впервые получены поликомплексы на основе плюроника и полиакриловой кислоты. С помощью ИК-спектроскопии определены функциональные группы в составе поликомплексов. С помощью методов потенциометрии, турбидиметрии, вискозиметрии были исследованы основные закономерности взаимодействия плюроника с полиакриловой кислотой в водном растворе. Было определено образование интерполимерных комплексов, стабилизированные кооперативными системами водородных связей. С помощью физико-химических методов исследования изучено влияние молекулярной массы полимера на процесс комплексообразования. Определено значение критического рН комплексообразования ПАК-плюроник с помощью турбидиметрического титрования. Изучена зависимость концентрации мономера от критической рН комплексообразования. Также с повышением концентрации раствора значение $pH_{крит}$ сдвигается в область больших значений рН. В результате исследования физико-химических свойств поликомплексов было предположено их использование в медицине в качестве носителей лекарственных веществ.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 87 – 95

**CUMENE PRODUCTION TECHNOLOGY
OF POLYCONDENSATION MONOMERS (PHENOL AND ACETONE):
PROBLEMS, WAYS OF THEIR SOLUTION
AND PERSPECTIVES FOR KAZAKHSTAN**

K.R. Ramazanov

West Kazakhstan Agrarian Technical University named after Zhangir khan, Uralsk, Kazakhstan,
E-mail: kenzher51@mail.ru

Key words: petrochemistry, cumene technology, market, cumene, phenol, acetone, polymers, composites

Abstract. Modern technological level of cumene coproduction of polycondensation monomers (phenol and acetone), technological and environmental problems, ways of their solution and development of petrochemistry in Kazakhstan according to the similar perspective scenario, condition of cumene, phenol and acetone market, major polymers and polymeric composite materials on their basis were considered in this review.

УДК 661.7:547.52/.68

**КУМОЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ МОНОМЕРОВ (ФЕНОЛ И АЦЕТОН):
ПРОБЛЕМЫ, ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ КАЗАХСТАНА**

К. Р. Рамазанов

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана, Уральск, Казахстан

Ключевые слова: нефтехимия, кумольная технология, рынок, кумол, фенол, ацетон, полимеры, композиты.

Аннотация. В обзоре рассмотрены современный технический уровень кумольного совместного производства поликонденсационных мономеров (фенола и ацетона), технологические и экологические проблемы, пути их решения и развития нефтехимии в Казахстане по подобному перспективному сценарию, состояние рынка кумола, фенола и ацетона, важнейших полимеров и полимерных композиционных материалов на их основе.

Модернизацию существующих технологически отсталых, экологически опасных производств и индустриально-инновационное развитие Казахстана трудно представить без применения поликонденсационных и полимеризационных мономеров, на их основе полимерных и полимерных композиционных материалов (ПКМ) или композитов [1-3], которые являются из самых многочисленных и разнообразных, наиболее важных и широко используемых видов современных материалов – до аэрокосмической техники. Именно в производстве мономеров, полимеров и их композитов автор видит высокий экспортный потенциал казахстанской нефтехимии.

В рыночных условиях наиболее конкурентоспособными являются нефтехимические комплексы с территориальной концентрации производств и единой инфраструктурой. На наш взгляд, весьма перспективным является организация в Казахстане кластера, где нефтехимическим сырьём является бензол, пропилен и имеется взаимосвязь-сочетание кумольного производства

поликонденсационных (фенол и ацетон) [4-11] и полимеризационных мономеров (акриловые мономеры и их производные) [12-15], что позволит производить широкий спектр востребованных на рынке прекурсоров, мономеров, полимеров и ПКМ с высокой добавленной стоимостью [16]: кумол, гидропероксид кумола (ГПК), фенол и ацетон, бисфенол А, оксид пропилена, полиолы и др., нитрил акриловой кислоты (НАК), из кумола α -метилстирол, ацетонциангидрин из синильной кислоты и ацетона – побочных продуктов производств НАК и фенола, (мет)акриловые мономеры – метилметакрилат, метилакрилат, алкил(мет)акрилаты и их (со)полимеры и композиты, полиметилметакрилат, волокна, пластики, полимерные присадки для нефти и нефтепродуктов, лакокрасочные материалы, из сернокислотных отходов удобрение – сульфат аммония и полимерный пластификатор бетонов [16] или серную кислоту [17,18] и др.

Статья посвящена анализу рынка поликонденсационных мономеров (фенол и ацетон) и их прекурсоров, на их основе полимеров и ПКМ, современного технического уровня кумольной технологии, технологических и экологических проблем и путей их решения, возможности развития нефтехимии в Казахстане по подобному перспективному сценарию.

Рынок и потребление

Фенол и ацетон, кумол и ГПК являются *прекурсорами* для получения важнейших поликонденсационных полимеров: *термопластичных* – поликарбонатов, полисульфонов, полиарилатов, полиамидов, полиуретанов и *терморепактивных* – эпоксидных, фенолформальдегидных, ацетонформальдегидных, фурфуролацетоновых и композитов на их основе (см. в [3]).

В мире производится фенола около 7 млн и ацетона 6,5 млн т/год [19,20], где из них получают совместно 96% фенола и 93% ацетона по кумольной технологии через кумол и ГПК [4-6] и во всех развитых странах относится к крупнотоннажным процессам нефтехимии.

Производство кумола стоит в ряду пяти крупнейших производств – этилена, пропилена, бензола, этилбензола, кумола и более 90% последнего используется в производстве фенола и ацетона, около 10% для синтеза α -метилстирола. Кстати, и в кумольном процессе [4-8,11] при дегидратации побочного продукта – диметилфенилкарбинола (ДМФК) получают товарный α -метилстирол (АМС). Последний является ценнейшим продуктом для крупнотоннажной химии полимеров – каучуков, латексов, определённых видов АБС-пластиков. Сополимер α -метилстирола и стирола является важным связующим в композитах военного назначения. ГПК используется для получения оксида пропилена по кумольной технологии [21], где продуктами являются также фенол, ацетон и α -метилстирол. Мировые мощности производства оксида пропилена оцениваются в более 10 млн т/год с увеличением мирового спроса на 4-5% ежегодно и является сырьём для получения полиолов – одного из важных компонентов полиуретанов и полиэфирных смол [3].

Самые крупные производители фенола и ацетона по кумольной технологии сосредоточены в Северной Америке, Азиатско-Тихоокеанском регионе и Западной Европе, где расположены соответственно 31, 30 и 27% мировых мощностей или 88% мирового выпуска фенола и ацетона [3,19] и крупнейшие фенольные установки с производительностью выше 300 тыс. т/год фенола. В России к крупнейшим производителям с суммарной мощностью около 250 тыс. т/год фенола по кумольной технологии относятся ОАО «Уфаоргсинтез», ОАО «Казаньоргсинтез», ООО «Самараоргсинтез и ОАО «Омский каучук». Мировой спрос на ацетон увеличивается в среднем на 4,2-5,3% в год и по прогнозам в 2016 г. спрос на него в России достигнет 164,5 тыс. т. Основными факторами развития мирового и российского рынка ацетона в ближайшие годы будут производства (мет)акриловых мономеров и бисфенола А, где ожидаются наиболее высокие темпы роста. Наиболее ёмкий рынок для ацетона - получение ацетонциангидрина, на основе которого в мире производится до 96% (мет)акриловых мономеров по доминирующей сернокислотной технологии [11-15], что будет предметом анализа следующей статьи. Остальная часть сегмента рынка ацетона приходится на производство ацетонформальдегидных, фурфуролацетоновых смол и др., в качестве растворителя. В мире [19] 44 % фенола идёт на получение бисфенола А и дифенилкарбоната для производства поликарбонатов, полисульфонов, полиарилатов, полиамидов и эпоксидных (диановых) смол; 30 % фенола расходуется на производство фенолформальдегидных смол; 12 % фенола через циклогексанол идёт для получения полиамидов (нейлон, капрон); остальные 14 % расходуются на производство крезолов, антиоксидантов и получения других полимеров.

Из фенола (2 моль) с ацетоном (1 моль) производят важнейший промежуточный химический продукт – бисфенол А или дифенилолпропан или диан для синтеза разнообразных полимеров. В

мире производится около 2,8-3 млн т/год бисфенола А, спрос на мировом рынке растёт в среднем на 5-6% в год и 25% мирового объёма выпуска приходится на США. Движущими силами спроса на бисфенол А является потребность на изделия из поликарбоната (компакт-диски, конструкционные материалы, автомобильные комплектующие) и эпоксидных смол (покрытия, адгезивы, связующие материалы) и др. полимеров. Потребность в этих продуктах ежегодно растёт. Крупнейшими производителями бисфенола А являются корпорации Bayer, Hexion Specialty Chemicals, Dow Chemical [3].

В мире производство полимеров и ПКМ составляет около 300 млн т, в т.ч. в Европе до 70 млн т и России до 5 млн т/год [1,2].

Поликарбонат $[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CO-]_n$ не имеет аналогов по механическим свойствам среди полимерных материалов, имеет высокую прочность на разрыв и изгиб, обладает идеальной звукоизоляцией, устойчивостью к УФ лучам и т.д. Чередование ароматических циклов с четвертичным углеродным атомом между ними, соединённых карбонатной группой, обуславливает необычную жёсткость макромолекул полимера в сочетании с эластичностью поликарбонатных цепей. Мировое производство поликарбонатов более 3,5 млн т с среднегодовым ростом 9%, в т.ч. Западной Европе 680 тыс. т. Основные игроки на рынке – фирмы Bayer (38,6%), Thai Polycarbonate (24,3%), Dow Chemical (12,9%), Mitsubishi (9,4%), Ge Plastics (1,8%), а главными потребляющими сегментами рынка [3]: строительство (28,6%), машиностроение (27,8%), оптика (18,5%), электротехника и электроника (16,6%). В России и СНГ единственным заводом, выпускающим поликарбонат по безфосгенной технологии японских фирм «Идемицу Козанко Корпорейшн» и «Асахи Касеи Корпорейшн» [3] является ОАО «Казаньоргсинтез» с проектной мощностью 65 тыс. т/год.

Среди огромного разнообразия эпоксидных смол до 90% от общего производства приходится на *диановые эпоксидные смолы* на основе диана (бисфенол А), получаемые взаимодействием его с эпихлоргидрином. Эпоксидные смолы представляют самое универсальное семейство смол, применяемых для производства важнейших композитов и конструкций. В мире выпускается до 2 млн т/год эпоксидных смол. Лидером среди производителей является компания Dow Chemical (США). Россия полностью утратила свои позиции на рынке этих материалов и крупные фирмы приобретают по импорту 25-30 тыс. т/год.

Полисульфоны получают из бисфенола А и представляют собой гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи, повторяющие группы диоксида серы. Промышленное значение имеют ароматические полисульфоны – термопластичные теплостойкие полиарилены конструкционного и диэлектрического назначения [3]: полифениленсульфон $[-C_6H_4-SO_2-O-C_6H_4-C_6H_4-O-]_n$, полисульфон $[-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-]_n$, полиэфирсульфон $[-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-]_n$, сохраняющие работоспособность при длительной эксплуатации при температурах от -100 до +250°C. Они используются в машиностроении (10%), строительстве (15-16%), медицине (20%), электротехнике и электронике (15-16%), автомобилестроении (19-20%), др. отраслях (19-20%). Мировое производство полисульфонов составляет более 55 тыс. т/год.

Полиарилаты в промышленности получают из бисфенола А или его фенолята [3]: $[-(O)C-R-C(O)-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-]_n$, которые отличаются теплостойкостью (разложение около 300°C), хим- и морозостойкостью (до минус 100°C), физико-механическими и другими свойствами, не изменяющиеся в интервале температур от -60 до +200°C. Рынок полиарилатов закрыт.

Фенол является основным сырьём для получения *полиамида* – нейлона [3], который существует в виде 2-х изомерных полимерных форм: анид или найлон-66 (полигексаметиленадипинамид) $[-OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-]_n$ и капрон (найлон-6, поли-ε-капроамид) $[-NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$. Композиты и волокна на их основе характеризуются высокой износостойкостью, прочностью, низким коэффициентом трения и т.д.

Термореактивные смолы – *фенолоформальдегидные, фурфуролацетоновые, ацетоноформальдегидные* используют в промышленности для получения полимербетонов высокой плотности, прочности и химстойкости, конструкций металлургической, химической промышленности и др. [3]. Фенолформальдегидные – термореактивные (резольные) и термопластичные (навалочные) смолы входят в состав различных композитов, к примеру, фенопластов, которые хорошо совмещаются с различными полимерами. *Фенопласты* – обширная группа ПКМ разнообразных свойств и назначений, например, волокниты – прессуемые армированные пластмассы, наполненные различными органическими волокнами, слоистые

пластики – гетинакс, текстолит, асботекстолит и т.д. Мировое производство фенопластов более 6 млн т/год.

История. Кумольная технология: проблемы, пути их решения и перспективы для Казахстана

Впервые кумольный способ был разработан в СССР и химический маршрут процесса был открыт в 1942 г. группой талантливых химиков, в которую входили Р.Ю. Удрис, М.С. Немцов, П.Г. Сергеев и Б.Д. Кружалов. В 1949 году в г. Дзержинск Горьковской области был введен в действие первый в мире кумольный завод. Драматическая история создания кумольного процесса в СССР описана в ряде работ [8]. К сожалению, их открытие не получило мировой известности. На Западе кумольный процесс был разработан в конце 40-х годов и известен как процесс Хока [5,6] – по имени немецкого учёного, позднее независимо открывшего кумольный путь синтеза фенола. В промышленном масштабе этот метод стал использоваться в США только в начале 50-х годов. В мире до сих пор кумольный метод [4] является образцом химических технологий, а кумольный процесс производства фенола и ацетона по праву занимает одно из первых мест среди оригинальных промышленных нефтехимических процессов.

Несмотря на разрабатываемые новые альтернативные технологии «безацетонового» способа получения фенола – прямым окислением бензола закисью азота или $AlPhOx$ – процесс [22], который не вышел за рамки пилотного варианта, кумольный метод [4] остаётся доминирующей технологией производства фенола в мире, химический маршрут которого включает основные три стадии: получение *кумола*, окисление кумола кислородом воздуха в *технический ГПК*, сернокислотное разложение ГПК на *фенол* и *ацетон*.

На первой стадий кумольного процесса получают собственно кумол алкилированием бензола пропиленом в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов [2,3]: с активностью в ряду протонных кислот $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$, апротонных (кислоты Льюиса) $AlBr_3 > AlCl_3 > FeCl_3 > BF_3 > TiCl_3 > ZnCl_2 > TiCl_4$, оксидов металлов и бора (B_2O_3), обработанные борной кислотой, BF_3 и фтором. Наиболее активными являются амфотерные оксиды Al_2O_3 , Cr_2O_3 и др. модифицированные BF_3 , цеолиты, общей формулы $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot XSiO_2 \cdot YH_2O$, где M – металл и n – его валентность, катиониты – полимеры с группами $-SO_3H$, $-COOH$, $-PO_3H_2$ и др.

В мировом производстве кумола наибольшее распространение получили гомогенный каталитический комплекс на основе хлорида алюминия и гетерогенные цеолитсодержащие катализаторы. В ряде зарубежных стран, к примеру, в России, на всех фенольных заводах до сих пор каталитический комплекс на основе безводного хлорида алюминия [23] остаётся единственным катализатором получения кумола [4-6]. Действующая кумольная технология [23], в частности, и первая стадия синтеза кумола на основе хлорида алюминия по техническому уровню, инженерному оформлению и технологической схеме (подробно см. в [3]) претерпела незначительные изменения по сравнению с оригиналом [4-6].

Каталитический комплекс (*прямой*) или σ -комплекс Густавсона, обладающий высокой каталитической активностью представляет собой подвижный темного цвета гомогенный раствор безводного хлорида алюминия в смеси бензол-полиалкилбензола (ПАБ) с незначительным содержанием воды. Как *прямой*, так и рецикловый (*обратный*) каталитический комплекс весьма чувствителен к соединениям серы углеводородного сырья (бензол, пропилен) и качеству безводного хлорида алюминия, которые приводят к осмолению катализатора в промышленном алкилаторе и нестабильности производства кумола. В работах [9,10,15] нами решена важная производственная проблема обеспечения стабильности получения кумола и его качества, где исследованы распределение и кинетика накопления серосодержащих примесей в промышленных потоках, установлены основные факторы или причины осмоления *прямого* и циркулирующего *обратного* катализаторного комплекса, критерий качества или допустимого содержания серосодержащих примесей в углеводородном сырье, разработана технология приготовления *прямого* комплекса в зависимости от сорта или марки безводного хлорида алюминия, сформулированы научно обоснованные рекомендации и внедрены в производство. Производственный опыт показал, что при приготовлении *прямого* каталитического комплекса по указанной технологии, самым эффективным катализатором является безводный хлорид алюминия казахстанского производства (г. Павлодар), в отличие от зарубежных, к примеру, индийского или французского (различной степени дисперсности или размера гранул).

В действующей технологии производства кумола [23] промежуточные процессы – разложения и нейтрализации реакционной массы алкилирования (РМА) или алкилата характеризуются низкой

степенью очистки до 80% от примеси хлорида алюминия на узле разложения и 30-40% от примеси фенола на узле нейтрализации, что приводит к ряду технологических и экологических проблем. Например, к интенсивному образованию гидроксида алюминия и трудно утилизируемого отхода – «мульмы» (свежеосаждённый гидроксид алюминия с адсорбированной органикой) на узле нейтрализации, который увеличивает время фазового разделения алкилата и водно-щелочного раствора, даже в четырёх отстойниках большой кубатуры (40 м³) [23]. По мере накопления «мульмы» на узле сточных вод, которая нередко проскакивает со сточными водами на станцию биочистки, парализуя работу микроорганизмов активного. Поэтому требуется зачистка «мульмы» с последующим вывозом на шламонакопитель. Часто со стадии нейтрализации наблюдается «проскок» кислых примесей и примеси фенола на узел ректификации, вызывая коррозию оборудования или завышая выше нормы в товарном кумоле содержания примеси фенола (ингибитор окисления), способствующего повышенному образованию реакционноспособного ДМФК, который на 3-ей стадии разложения технического ГПК увеличивает выход основного отхода кумольного процесса – фенольной смолы (см. ниже). Эта проблема нами решена комплексно [9,10,15] путём интенсификации физико-химических процессов очистки алкилата от остаточного катализатора и примеси фенола при смешении промышленных потоков путём применения новой конструкции смесителя-турбулизатора, разработки адсорбционного процесса полного извлечения остаточного катализатора из алкилата и новой конфигурации технологий узлов разложения и нейтрализации.

К актуальным технологическим и экологическим проблемам кумольного производства фенола и ацетона [3-6,8,22,23] относятся локальная очистка сточных вод от органических примесей, а также повышение качества и разработка эффективных технологии переработки жидких и газообразных отходов или с рециклом в основной процесс или в различные виды продуктов.

Среди сточных вод кумольного процесса самым токсичным является щелочной сток стадии окисления кумола с содержанием 15,0-23,5 г/л ГПК, который обладает самым высоким индексом токсичности и мутагенности на микроорганизмы активного ила очистных сооружений [3] и не поддаётся биоочистке. При этом, попадая в водоёмы, ГПК отрицательно воздействует на все элементы биосферы - от микроорганизмов до человека. Известные физико-химические методы (каталитический, химический, радиационный и др.) локальной очистки разложением ГПК имеют ряд существенных недостатков [3], к примеру, при катализе - вымывание тяжёлого металла, а современный электронно-лучевой метод имеет высокие капитальные и эксплуатационные затраты. Нами разработана [9,10,15] эффективная, дешёвая и простая в аппаратурном оформлении технология локальной очистки стока от ГПК до продуктов, разрушаемые микроорганизмами активного ила, технологические параметры уточнены на созданной пилотной установке.

На второй стадии окисления кумола кислородом воздуха в ГПК [3-6,8,22,23] образуются газовые отходы или абгазы окисления с содержанием до 6000 мг/м³ кумола (при норме выброса от 250 до 400 мг/м³ в зависимости от требований местных органов надзора), а также других вредных примесей (фенол, альдегиды, органические кислоты и др.). Известные методы очистки газовых выбросов от органических примесей на коксохимических предприятиях не применимы для очистки абгазов окисления кумола [3], а применяемые на фенольных заводах промышленные процессы очистки абгазов окисления кумола [3,8,22] имеют серьёзные и принципиальные недостатки (регенерация адсорбента инертным газом или паром, многостадийность, сложность аппаратуры, высокая энерго- и материалоёмкость и др.). Для комплексной очистки абгазов окисления (от кумола до 158 мг/м³, вредных примесей на уровне 100%) нами разработана эффективная и простая в аппаратурном оформлении промышленная технология [9,10,15] с использованием доступного абсорбента – ПАБ, работающая в непрерывном режиме рецикла (извлечение и возврат) извлечённого из абгазов кумола в действующее производство. Созданная промышленная технология и установка запатентована [24] и внедрена в производство с экологическим и экономическим эффектом.

Неликвидным отходом производства кумола на узле разложения является регламентированный по ТУ 5152-005-4773738-2002 с механическими и органическими примесями – водный раствор хлорида алюминия или алюмохлорид. В работах [9,10,15] нами научно и экспериментально обоснован, что алюмохлорид является дешёвым и ценным источником многофункциональных продуктов, в т.ч. добавок в ПКМ [25] и разработана технология [26] последовательной переработки в конкурентоспособные продукты с высокой добавленной

стоимостью – гексагидрат хлорида, полиоксихлорид (*флокулянт* [27]), гидроксид и оксид алюминия.

Несмотря на значительные усилия, приложенные для совершенствования сернокислотного разложения технического ГПК на фенол и ацетон (3 стадии кумольного процесса) [3], до сих пор образуется значительное количество трудно утилизируемого отхода – фенольной смолы. Её выход даже при самой высокоселективной технологии [8,22] составляет до 70-130 кг, не говоря уже о производствах [22,23], на которых не внедрены все современные достижения, где выход фенольной смолы достигает до 180-200 кг на тонну фенола. Такое количество отходов для современного производства является недопустимым как по экономическим, так и по экологическим соображениям. Трудность переработки фенольной смолы термическим крекингом (происходит коксование), при использовании в качестве котельного топлива, в технический углерод – наполнитель композитов и в другие высоколиквидные продукты промышленного назначения, связана с высоким содержанием в ней сульфата натрия, что ограничивает область её широкого использования в качестве сырья [28]. Известный промышленный способ обессоливания фенольной смолы до содержания иона натрия $3 \cdot 10^{-3}$ масс.% [29] имеет ряд недостатков (многоступенчатость и множество рециклов водного слоя, образование стойкой межфазной эмульсии и осложнение фазового разделения, энергоёмкость и длительность процесса при 40-50°C, сложность и громоздкость установки, низкая производительность и др.). Нами проблема решена разработкой эффективной технологии с применением специальной конструкции смесителя промышленных потоков и созданием простой в аппаратурном оформлении опытной установки регенерации (обессоливание) фенольной смолы до уровня содержания ионов натрия $\leq 6,0 \cdot 10^{-4}$ масс.% [30], что повысило качество и расширило области её рационального использования в качестве высококачественного котельного топлива и сырья для получения функциональных добавок в композиты [31].

Актуальной проблемой кумольного процесса является исследования по улучшению качества *основного продукта – фенола*, поскольку постоянно растут требования к его чистоте, определяющего в последующем физико-химические и эксплуатационные свойства продуктов, применяемых в электронике, фармацевтике и др. областях. Основными примесями сырья фенола являются АМС, оксид мезитила, 2-метилбензофуран (2-МБФ) и др., суммарное содержание которых в товарном феноле по ГОСТ 23519-93 не должно превышать 100 ppm. Жёсткие требования к качеству фенола, выделяемого из многокомпонентной смеси основных веществ и примесей, фазовые диаграммы которых характеризуются наличием многочисленных различного характера азеотропов, определяют сложную многоколонную схему ректификации [22,23,32]. И этого недостаточно, поэтому в промышленных условиях предусмотрена двухступенчатая очистка сырья фенола от органических примесей на гетерогенных катализаторах различной химической природы [3,8,22,23,32,33], к примеру, на катионите КУ-2-8чс [23], принципиальным недостатком которого является ограниченный срок использования из-за необратимого разрушения гранул катализатора. С другой стороны, увеличение температуры для повышения эффективности очистки сырья фенола от примесей на термостойких катализаторах (цеолиты, катиониты) приводит к образованию дополнительного количества 2-МБФ к его «фоновому» значению в сырье фенола [3,32]. Разделить фенол от 2-МБФ методом ректификации из-за близости их температур кипения – задача практически неразрешимая. В связи с этим нами на созданной опытной установке проведены исследования [9,10,15] по подбору новых эффективных по степени очистки фенола, механически прочных и термостойких гетерогенных катализаторах [33], установлены диапазоны изменения технологических параметров при эксплуатации в промышленных условиях для обеспечения стабильного качества и высокой степени чистоты выпускаемого фенола.

К проблемам принципиального характера современного кумольного процесса [1а, 27-32] относится использование низко селективного и коррозионно-активного гомогенного катализатора – каталитического комплекса хлорида алюминия на стадии получения кумола и серной кислоты на стадии разложения технического ГПК. Следствием являются образование множества побочных продуктов, трудно утилизируемых органических отходов и экологически опасных сточных вод, ухудшение и нестабильное качество целевых продуктов, необходимость организации многократных рециклов, их нагрева, охлаждения и транспортировки, громоздкость аппаратурного оформления. К тому же усиленная коррозия и большие капитальные затраты на ремонт оборудования, необходимость периодической пропарки оборудования от минеральных отложений, переработка сточных вод, высокий расходный коэффициент сырья на 1 тонну конечных

продуктов, затраты холода и тепла, воды и энергии. Так, прямые энергетические затраты в себестоимости целевых продуктов составляют более 30 %, хотя основные стадии кумольного процесса протекают с выделением большого количества тепла более – 900 кДж на кг бензола на стадии алкилирования и более 2000 кДж на кг ГПК на стадии разложения, которые не используются в процессе синтеза кумола, фенола и ацетона. Эти обстоятельства сдерживают и не позволяют существенно наращивать объёмы производства фенола и ацетона. Нами разработан на активных и высокоселективных твёрдых катализаторах *безотходный кумольный процесс* [9,11,15] – синтез кумола на цеолитах [34,35], а фенола и ацетона [36,37] на синтезированных гетерогенных гетерополикислотах и их цезий-замещённой соли [38-41] методом каталитической дистилляции [42-46], способного использовать экзотермический потенциал реакции алкилирования бензола и разложения ГПК, с минимальным количеством рециклов и простотой аппаратного оформления, позволяющие увеличить производительность действующих или вновь проектируемых реакторов.

В заключении отметим, что имеются все предпосылки для развития нефтехимии в Казахстане по подобному перспективному сценарию – организация кумольного совместного производства фенола и ацетона, поскольку необходимое нефтехимическое сырьё (**пропилен и бензол**) имеется в стране или планируется, к примеру, пуск установки бензола мощностью 133 тыс. т/год (г. Атырау). При этом **новое отечественное производство** поликонденсационных мономеров (фенол, ацетон) оказало бы мультипликативный эффект получения **новых перспективных материалов** – мономеров, полимеров и композитов, так необходимого сегодня и в будущем для развития других отраслей экономики Казахстана и организации новых предприятий малого, среднего и крупного бизнеса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сайт Состояние и перспективы разработки и производства синтетических полимеров [электронный ресурс]. – Режим доступа: http://minecon.bashkortostan.ru/netcat/files/File/chemistry/7_Mikitaev.pptx
- [2] Пономарев В.Т., Лихачёв Н.Н. Состояние и перспективы рынка конструкционных термопластов // Пластические массы. – 2000. – №6. – С. 4-8.
- [3] Рамазанов К.Р., Севостьянов В.П. Доминирующие технологии получения фенола и ацетона совместно, метакриловых на основе ацетона и алкил (мет)акриловых мономеров, полиалкил(мет)акрилатов, переработки отходов их производства: Энгельс. технол. ин-т (филиал) Сарат. гос. техн. ун-та имени Гагарина Ю.А. – Энгельс, 2014. – 230 с.: 10 ил. – Библиогр.: 630 назв. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 27.01.2014. – №3 6-В-2014.
- [4] Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона – М.: Наука, 1963. – 200 с.
- [5] Hock H., Lang S. Autoxidation of Hydrocarbons Peroxides of benzene derivatives // Ber. – 1944. - Vol.77, № 3. - P. 257-264.
- [6] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd Edition. See article «Phenol». – 1994, vol. 17. – P. 373. Brownstain A.M. CHEMTECH. ISBN 9780471238966. (in Eng).
- [7] Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров: учеб. пособие. – М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. – 696 с.
- [8] Закошанский В.М. Кумольный процесс получения фенола-ацетона // Нефтехимия. – 2007. - Т. 47, № 4. - С. 301-313.
- [9] Ramazanov K.R. Increase of efficiency of cumol process of receiving phenol and acetone // European Science and Technology: materials of the IV International research and practice conference. Munich. – 2013. – Vol. II. – P. 775-786.
- [10] Рамазанов К.Р. Совершенствование кумольной технологии синтеза поликонденсационных мономеров // Химическая технология. – 2014. – №7. – С. 406-413.
- [11] Рамазанов К.Р. Безотходная кумольная технология синтеза поликонденсационных мономеров // Химическая технология. – 2014. – №10. – С. 595-602.
- [12] Марек О., Томка М. Акриловые полимеры: пер. с чешск.; под ред. Г.А. Носаева. – М. – Л.: Химия, 1966. – 318 с.
- [13] Пат. 2443675 RU, МПК C07C 67/58, 67/60, 67/48, 69/54; B01J 14/00. Способ нейтрализации кислотных примесей при производстве акрилатов и установка для его осуществления / Рамазанов К.Р. (RU). – №2010134188; заявл. 17.08.2010; опубл. 27.02.2012.
- [14] Ramazanov K.R. Increase of efficiency of vitriolic process of receiving (met) of acrylic monomers and polymers on its basis // European Science and Technology: materials of the IV International research and practice conference. Munich. – 2013. – Vol. II. – P. 760-775.
- [15] Рамазанов К.Р. Научные и технологические основы получения метакриловых мономеров и полиалкилметакрилатов на базе кумольного производства фенола: дис. ... д-ра. техн. наук. – Саратов. – 2015. – 301 с.
- [16] Пат. 2441849 RU, МПК C02F 1/52, C02F 1/66, C02F 1/242 (2006.01). Способ переработки сернокислотных отходов акрилатных производств и установка для его осуществления / Рамазанов К.Р. (RU). – №2010131433; заявл. 26.07.2010; опубл. 10.02.2012.
- [17] Лаурсен И.К., Караванов А. Процесс Топсе ВСА для рекуперации серы и регенерации отработанной серной кислоты // Химическая техника. – 2003. – №12. – С. 22-26.
- [18] Рамазанов К.Р. Регенерация серной кислоты маточника акрилатных производств // Химическая технология. – 2011. – №7. – С. 400-404.
- [19] Сайт Фенол – Википедия [электронный ресурс]. – Режим доступа: www.ru.wikipedia.org.

- [20] Сайт Производство ацетона: получение, применение, рынок по данным АКПР (Академия конъюнктуры промышленных рынков [электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4886).
- [21] Сайт 10 X OXT - Инновационный Татарстан [электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://oht.tatventure.ru/>
- [22] Закошанский В.М. Альтернативные технологии получения фенола // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И.Менделеева). – 2008. – Т. LI, №4. – С. 53-71.
- [23] Постоянные технологические регламенты №37-03, №40-03 и №53-03 получения изопропилбензола, гидропероксида изопропилбензола, фенола и ацетона. – Саратов, 2006. -252 с., 179 с. и 158 с.
- [24] Пат. 2300412 RU, МПК В 01 D 53/14, С 07С 15/085 (2006.01). Способ очистки абгазов окисления кумола / Рамазанов К.Р. (RU) [и др.] (RU). – №2005127311; заявл. 30.08.2005; опубл. 10.06.2007.
- [25] Рамазанов К.Р., Севастьянов В.П. Функциональные добавки в полимерные композиты. Технология переработки алумохлорида // Вестник СГТУ. – 2013. – №4 (73). – С. 62-66.
- [26] Пат. 2442748 RU, МПК С 01F 7/58 (2006.01). Способ получения полиоксихлоридов алюминия / Рамазанов К.Р. (RU). – №2010131419; заявл. 26.07.2010; опубл. 20.02.2012.
- [27] Соренсон О. (Компания «Акзо Нобель», Нидерланды). Полиалюмохлорид – современный флокулянт для водоочистки // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – №3. – С. 32-34.
- [28] Сангалов Ю.А. и др. Проблемы рационального использования фенольной смолы // Химическая промышленность. – 1997. – №4. – С. 219-304.
- [29] Пат. 2057110 РФ, МПК С07С 39/06, 37/80. Способ обессоливания фенольной смолы / ОАО «Уфаоргсинтез» (RU). - №93009969/04; заявл. 26.02.1993; опубл. 27.03.1996.
- [30] Пат. 2454393 RU, МПК С07С 39/06, 37/80 (2006.01). Способ обессоливания фенольной смолы и установка для его осуществления / Рамазанов К.Р. (RU). – №2011108434; заявл. 05.03.2011; опубл. 27.06.2012.
- [31] Рамазанов К.Р., Севастьянов В.П. Функциональные добавки в полимерные композиты. Технология регенерации фенольной смолы // Вестник СГТУ. – 2013. – №4 (73). – С.66-72.
- [32] Messina G. et al. Side reactions and related by-products in the phenol-acetone process // Chim. Ind. - 1983. - Vol. 65, №1. - P.10-17.
- [33] Ионообменные смолы РОМ ЭНД ХААС // Полимерные катализаторы и ионообменные смолы для процессов органического синтеза, разделения и очистки / Семинар в Подмоскowie, апрель 2005. – 120 с. (прайс-лист).
- [34] Рамазанов К.Р. Моделирование каталитического алкилятора получения прекурсора для синтеза различных полимеров // Вестник СГТУ. – 2013. – №2 (70). – Вып.№1. – С.91-98.
- [35] Пат. 115779 (Полезная модель) RU, МПК С07С 2/66, 15/085; В01J 8/04 (2006.01). Установка каталитической дистилляции кумола / Рамазанов К.Р. (RU). – №2011151580; заявл. 16.12.2011; опубл. 10.05.2012.
- [36] Рамазанов К.Р. Каталитическая дистилляция фенола, ацетона, α - метилстирола при твердофазном процессе разложения технического гидропероксида кумола // Сб. тез. Российского конгресса по катализу «Роскатализ»: в 2 т. – Москва – Новосибирск, 2011. – Т II. - С. 284.
- [37] Пат. 2442769 RU, МПК С07С 39/04, 49/08, 15/46, 37/08, 45/53, 1/24, 27/00; В01D 3/32. Способ получения фенола, ацетона, α - метилстирола и установка для его осуществления / Рамазанов К.Р. (RU). – №2010140197; заявл. 01.10.2010; опубл. 20.02.2012.
- [38] Misona M., Okuhara T. Solid superacid catalysts // CHEMTECH. – 1993. – November. – P. 23.
- [39] Selvin R. et al. Catalytic decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone // Applied Catalysis A: General 219. – 2001. – P. 125–129.
- [40] Makoto M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state // Chem. Commun. – 2001. – P. 1141- 1152.
- [41] Yadav G.D., Asthana N.S. Selective decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone a novel cesium substituted heteropolyacid // Applied Catalysis A: General 244. – 2003. – P. 341 – 357.
- [42] CUMENE // Сайт компании Lummus Global [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.Lummus.cbi.com.
- [43] Pat. US 7524467, IPC B01J 8/04; C07C 2/00, 2/64. Process for the production of alkylbenzene; assign. Lummus Technology Inc. and Bloomfield NJ (US) Company; filed Jun 8, 2006; publ. Apr. 28, 2009.
- [44] Pat. US 5866736, IPC C07C 266. Process for the production of alkyl benzene; assign. Catalytic Distillation Technologies Company; filed Oct. 14, 1997; publ. Feb. 2, 1999.
- [45] Pat. US 7074978, IPC C07C 2/66. Process for the production of alkylbenzene; assign. ABB Lummus Crest Inc. Company; filed Feb. 25, 2003; publ. Jul 11, 2006
- [46] Pat. US 7524467, IPC B01J 8/04; C07C 2/00, 2/64. Process for the production of alkylbenzene; assign. Lummus Technology Inc. and Bloomfield NJ (US) Company; filed Jun 8, 2006; publ. Apr. 28, 2009.

REFERENCES

- [1] Website State and prospects of development and production of synthetic polymers [electronic resource]. – Access mode: http://minecon.bashkortostan.ru/netcat/files/File/chemistry/7_Mikitaev.pptx (in Russ).
- [2] Ponomarev V.T., Likhachyov N.N. *Plastics*. **2000**, 6, 4-8 (in Russ).
- [3] Ramazanov K.R., Sevostyanov V.P.: Engels. tech. institute (branch) of Gagarin Yu.A. Saratov State Tech. University – Engels. **2014**, 230: 10 il. – Bibliogr.: 630 nazv. – Rus. – *Dep. in VINITI 27.01.2014*. – №3 6-B-2014 (in Russ).
- [4] Kruzhalov B.D., Golovanenko B.I. Joint receiving phenol and acetone – M.: Science, **1963**, 200 (in Russ).
- [5] Hock H., Lang S. *Ber.* **1944**, **77**, 3, 257-264 (in Eng).
- [6] Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3rd Edition. See article «Phenol». – **1994**, **17**, 373. Brownstain A.M. CHEMTECH. ISBN 9780471238966 (in Eng).
- [7] Plate N.A., Slivinsky E.V. Fundamentals of chemistry and technology of monomers: teach. aids – M.: Science: MAIK "Science / Interperiodika", **2002**, 696 (in Russ).
- [8] Zakoshansky V.M. *Petrochemistry*. **2007**, **47**, 4, 301-313 (in Russ).

- [9] Ramazanov K.R. *European Science and Technology: materials of the IV International research and practice conference*. Munich. **2013**, **II**, 775-786 (in Russ).
- [10] Ramazanov K.R. *Chemical technology*. **2014**, **7**, 406-413 (in Russ).
- [11] Ramazanov K.R. *Chemical technology*. **2014**, **10**, 595-602 (in Russ).
- [12] Marek O., Tomka M. Acrylic polymers: transl. from Czech; under the editorship of G.A. Nosayev. – M – L.: Chemistry, **1966**, 318 (in Russ).
- [13] Pat. 2443675 RU, No. 2010134188; appl. 08.17.2010; publ. 27.02.2012 (in Russ).
- [14] Ramazanov K.R. *European Science and Technology: materials of the IV International research and practice conference*. Munich. **2013**, **II**, 760-775 (in Russ).
- [15] Ramazanov K.R. Scientific and technological bases of methacrylic monomermonomers receiving and polyalkylmethacrylates on the basis of cumene production of phenol: thes. ... Dr. tech. sciences. – Saratov. **2015**, 301 p. (in Russ).
- [16] Pat. 2441849 RU, No. 2010131433; appl. 26. 07.2010; publ.10.02.2012 (in Russ).
- [17] Laursen I.K., Caravanov A. *Chemical equipment*. **2003**, **12**, 22-26 (in Russ).
- [18] Ramazanov K.R. *Chemical technology*. **2011**, **7**, 400-404 (in Russ).
- [19] Website Phenol – Wikipedia [electronic resource]. – Access mode: www.ru.wikipedia.org. (in Russ)
- [20] Website Production of acetone: receiving, application, market by the data of Academy of industrial markets environment [electronic resource]. - Access mode: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4886 (in Russ).
- [21] Website 10 X OXT - Innovative Tatarstan [electronic resource]. - Access mode: <http://oht.tatventure.ru/> (in Russ).
- [22] Zakoshansky V.M. *Russian chemical journal (D.I. Mendeleev ZhRHO)*. **2008**, **LII**, 4, 53-71 (in Russ).
- [23] *Constant production schedules No. 37-03, No. 40-03 and No. 53-03 of izopropilbenzol, hydroperoxide of isopropylbenzene, phenol and acetone receiving*. – Saratov. **2006**, 252 p., 179 p. and 158 p. (in Russ).
- [24] Pat. 2300412 RU, No. 2005127311; appl. 8/30/2005; publ. 10.06.2007 (in Russ).
- [25] Ramazanov K.R., Sevastyanov V.P. *SGTU Bulletin*. **2013**, 4 (73), 62-66 (in Russ).
- [26] Pat. 2442748 RU, №2010131419; appl. 26.07.2010; publ. 20.02.2012. (in Russ).
- [27] Sorenson O. ("Akzo Nobel" company, Netherlands). *Water supply and sanitary equipment*. **2001**, 3, 32-34 (in Russ).
- [28] Sangalov Yu.A., etc. *Chemical industry*. **1997**, 4, 219-304 (in Russ).
- [29] Pat. 2057110 RF, №93009969/04; appl. 26.02.1993; publ. 27.03.1996 (in Russ).
- [30] Pat. 2454393 RU, №2011108434: appl. 05.03.2011; publ. 27.06.2012 (in Russ).
- [31] Ramazanov K.R., Sevastyanov V.P. *SGTU Bulletin*. **2013**, 4 (73), 66-72 (in Russ).
- [32] Messina G. et al. *Chim. Ind.* **1983**, **65**, 1, 10-17 (in Eng).
- [33] Ion-exchange pitches ROM END HAAS. *Seminar in Moscow area*, Ap., **2005**, 120 (price list) (in Russ).
- [34] Ramazanov K.R. *SGTU Bulletin*. **2013**, **2** (70), 1, 91-98 (in Russ).
- [35] Pat. 115779 (Useful model) RU, №2011151580; appl. 16.12.2011; publ. 10.005.2012 (in Russ).
- [36] Ramazanov K.R. *Coll. thes. of Russian congress on catalysis "Roskataliz"*: in 2 v. – Moscow – Novosibirsk. **2011**, **V** II, 284 (in Russ).
- [37] Pat. 2442769 RU, No. 2010140197; appl. 10/1/2010; publ. 20.02.2012 (in Russ).
- [38] Misona M., Okuhara T. *CHEMTECH*. **1993**, November, 23 (in Eng).
- [39] Selvin R. et al. *Applied Catalysis A: General* **219**. **2001**, 125–129 (in Eng).
- [40] Makoto M. *Chem. Commun.* **2001**, 1141- 1152 (in Eng).
- [41] Yadav G.D., Asthana N.S. *Applied Catalysis A: General* **244**. **2003**, 341 – 357 (in Eng).
- [42] CUMENE // Site of the company Lummus Global [electronic resource]. – Access mode: www.Lummus.cbi.com (in Russ).
- [43] Pat. US 7524467, filed Jun 8, 2006; publ. Apr. 28, **2009** (in Eng).
- [44] Pat. US 5866736, filed Oct. 14, 1997; publ. Feb. 2, **1999** (in Eng).
- [45] Pat. US 7074978, publ. Jul 11, **2006** (in Eng).
- [46] Pat. US 7524467, filed Jun 8, 2006; publ. Apr. 28, **2009** (in Eng).

**МОНОМЕРЛЕР (ФЕНОЛ ЖӘНЕ АЦЕТОН) ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯСЫ АРҚЫЛЫ
КУМОЛ ӨНДІРІСІНІҢ ТЕХНОЛОГИЯСЫ:
МӘСЕЛЕЛЕРІ МЕН ШЕШІМДЕРІ ЖӘНЕ ҚАЗАҚСТАН ҮШІН КЕЛЕШЕКТЕРІ**

К.Р. Рамазанов

Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті, Орал, Қазақстан

Түйін сөздер: мұнай химиясы, кумолды технология, нарық, кумол, фенол, ацетон, полимерлер, композиттер.

Аннотация. Шолуда қазіргі заманғы техникалық деңгейі кумолды поликонденсациялық мономерлердің (фенол мен ацетон) бірлескен өндірісі, технологиялық және экологиялық мәселелері, оларды шешу жолдары және Қазақстандағы мұнай химиясын осындай перспективалық сценарий бойынша дамыту, кумол, фенол және ацетон, маңызды полимерлер мен олардың негізіндегі полимерлі композициялық материалдар нарығының жай-күйі қарастырылады.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 96 – 104

UDC 543.6

**DETERMINATION OF PRESERVATIVES IN SOFT DRINKS
BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY**

Zh.E. Sartova, G.N. Sagandykova, M.B. Alimzhanova

Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis
Al Farabi Kazakh National University
janara_s@mail.ru

Keywords: soft drinks, preservatives, high performance liquid chromatography.

Abstract. This paper is devoted to analysis of chemical preservatives as sorbic and benzoic acids in soft drinks using high performance liquid chromatography. Chemical preservatives can be referred to substances that are applied in food production for increasing of storage time of foodstuffs. These substances should not damage human health.

Thus, optimal chromatographic parameters of analysis were investigated: retention times of sorbic and benzoic acids are 6.37 and 6.77 min, respectively, mobile phase composition - acetonitrile (15 %) and phosphate buffer (85 %), chromatographic column – Zorbax Phenyl SB-C18 (4.6 x 150 mm, 5,0 µm), flow - 1.5 ml/min. Concentrations of sorbic and benzoic acids were determined in soft drinks (energetic, carbonated and non-carbonated).

It was investigated that the highest content of preservatives were in such samples as «Burn», «Torpeda», «Sprite», «Dizzy energy», «Holiday», «Yeti», «Mirinda». Determined concentrations do not exceed maximum permitted concentrations (according to Technical Regulation of the Custom Union, sorbic acid - 300 mg/L, benzoic acid - 150 mg/kg).

УДК 543.6

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСЕРВАНТОВ В СОСТАВЕ
БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКОВ МЕТОДОМ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Ж.Е. Сартова, Г.Н. Сагандыкова, М.Б. Алимжанова

ДГП Центр физико-химических методов исследования и анализа
РГП КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: безалкогольные напитки, консерванты, высокоэффективная жидкостная хроматография.

Аннотация. Данная статья посвящена анализу безалкогольных напитков на наличие химических консервантов, таких как сорбиновая и бензойная кислоты с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии. Химические консерванты относятся к веществам, применяемым в пищевой промышленности для увеличения срока хранения пищевых продуктов питания. Консерванты в составе безалкогольных напитков не должны вредить здоровью человека.

В результате проведения анализа были предложены хроматографические параметры анализа консервантов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: время удерживания сорбиновой и бензойной кислот – 6,37 и 6,77 минут, соответственно, состав подвижной фазы – ацетонитрил (15%) и фосфатный буфер (85%), колонка – Zorbax Phenyl SB-C18 (4,6 x 150 мм, 5,0 мкм) и скорость потока подвижной фазы – 1,5 мл/мин.

Концентрации сорбиновой и бензойной кислот были количественно определены в образцах безалкогольных напитков (энергетические, газированные и негазированные напитки). Было установлено, что наибольшее содержание консервантов наблюдается в таких напитках, как «Burn», «Torpeda», «Sprite», «Dizzy energy», «Holiday», «Yeti», «Mirinda». Концентрации сорбиновой и бензойной кислот не превышают предельно допустимые значения (сорбиновая кислота – 300 мг/л, бензойная кислота – 150 мг/кг) согласно Техническому Регламенту Таможенного Союза (ТР ТС 029-2012).

Введение

В связи с повышением потребления напитков в мире рынок безалкогольных напитков стал активно развиваться. Тем не менее, потребление безалкогольных напитков имели и неблагоприятные последствия, которые сказывались на здоровье человека. Это связано с использованием химических консервантов с целью увеличения срока годности продукта [1].

Химические консерванты, прежде всего, обеспечивают увеличение срока годности пищевых продуктов и защищают их от порчи. Только некоторые консерванты (сорбиновая кислота, сорбат калия, бензойная кислота, бензоат натрия, бензоат калия и т.д.) официально одобрены для использования в пищевых продуктах. Добавление консервантов в пищевые продукты вызывает необходимость тщательного анализа для установления их концентраций и сравнения с предельно допустимыми [2]. Среди химических консервантов широко используемыми являются сорбиновая и бензойная кислоты. Согласно Техническому Регламенту Таможенного Союза (ТР ТС 029-2012), предельно допустимая концентрация бензойной кислоты в составе ароматизированных безалкогольных напитков – 150 мг/кг, сорбиновой кислоты – 300 мг/л [3].

При определении консервантов используются современные методики анализа с использованием хроматографических методов. Высокоэффективная жидкостная хроматография – наиболее широко используемый хроматографический метод для анализа добавок в продуктах питания.

Современные методики разработаны для определения различных консервантов с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии совместно с ультрафиолетовым детектированием [4-14]. Предлагаемые методики являются простыми, селективными и направлены на обнаружение различных консервантов при различных длинах волн.

Стандартные методики по определению пищевых добавок в продуктах питания наиболее часто включают в себя проведение ВЭЖХ анализов с ультрафиолетовым детектированием. В таблице 1 приведены действующие стандартные методики определения консервантов в безалкогольных напитках. Стандартные методы требуют большого объема времени и проведения трудоемких операций для пробоподготовки образцов к анализу. Среднее время анализа занимает 55-70 минут. Действующий ГОСТ 31669-2012 «Продукция соковая. Определение сахарозы, глюкозы, фруктозы и сорбита методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» позволяет определить консерванты с минимальной затратой времени – 15 минут. ГОСТ 30059-93 «Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия» отвечает всем требованиям по выбору метода определения консервантов в безалкогольных напитках. Общее время анализа составляет 44 минуты, диапазон определения 0,5-500,0 мг/л, также данная методика отличается высокой чувствительностью по отношению к консервантам.

Целью данного исследования было установление хроматографических параметров для экспрессного определения сорбиновой и бензойной кислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и последующий анализ консервантов в образцах безалкогольных напитков.

Экспериментальная часть

Анализ консервантов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии совместно с диодно-матричным детектированием

Определение сорбиновой и бензойной кислот методом ВЭЖХ осуществляли с использованием высокоэффективного жидкостного хроматографа (Agilent 1100) с микродегазатором, четырехканальным градиентным насосом, устройством для ручного ввода проб и диодно-матричным детектором. Для регистрации и обработки хроматографических данных использовалось программное обеспечение Agilent LC ChemStation. Обработка хроматограмм включала в себя определение площадей пиков, времен удерживания и обработку спектральной

информации, полученной с помощью диодно-матричного детектора. Параметры хроматографирования приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Стандартизированные методики определения консервантов в безалкогольных напитках

№	Источник (ГОСТ, МУК и т.д.)	Тип анализа	Пробоподготовка (экстракция, фильтрация, упаривание т.д.)	Диапазон определения аналитов	Время анализа, мин	Ссылка
1	ГОСТ 30059-93 (действующий) «Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия»	ВЭЖХ/УФ, подвижная фаза: АСN : H_3PO_4 , рН 3,2 (15:85), колонка: C_{18} (0,15 x 4,6 мм, 5-6 мкм), $v = 1,2-1,7$ мл/мин, $t = 35$ сС, V (ввода) = 10 мкл, $\lambda = 210$ нм, τ уд.=25 мин (бензоат натрия)	Дегазация при 25°С, фильтрация (бумажный фильтр)	Сахарин – 0,5-100; Кофеин – 0,15-500; Бензоат натрия – 1-500; Аспартам – 10-1000 мг/л	40	[15]
3	Методика 04-50-2008 «Определение подсластителей (ацесульфам-К, аспартама, сахарина), консервантов (сорбиновой, бензойной кислоты и их солей), кофеина в напитках	ОФ-ВЭЖХ/УФ, колонка: Кромасил C_{18} (120 x 2,1 мм, 5 мкм), подвижная фаза: АСN / НАс, рН 4,9 (7:93), V (ввода) = 10 мкл, $\lambda = 254$ нм, τ уд.=10,5 мин (бензоат натрия), 23 мин (сорбат калия)	Разбавление	10–1000 мг/л (все аналиты)	66	[16]
4	ГОСТ Р ЕН 12856-2010 (действующий) «Продукты пищевые. Определение ацесульфам калия, аспартама и сахарина. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии»	ВЭЖХ-ГФЭ/УФ, подвижная фаза: АСN/ KH_2PO_4 (90/10), колонка: RP (100-300 x 4,0 мм, 3-10 мкм) V (ввода) = 10-20 мкл, $\lambda = 217$ нм, 227 нм, 265 нм, 220 нм. $v = 0,8-1$ мл/мин, τ уд.=6 мин (ацесульфам калия), 8 мин (сахарин), 32 мин (аспартам), 55 мин (сорбиновая и бензойная кислота)	Гомогенизация, фильтрование (мембранный фильтр, 0,45 мкм), центрифугирование	10-100 мг/л (все аналиты)	55	[17]
5	ГОСТ 31669-2012 (действующий) «Продукция соковая. Определение сахарозы, глюкозы, фруктозы и сорбита методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»	ВЭЖХ/Рефрактометрический детектор, колонка: аналитическая (30 мкм, 300 x 6,5 мм) подвижная фаза: Са-ЭДТА: H_2O (0,03-0,1 ммоль/л), $t = 80-90$ сС, $v = 0,5$ см ³ /мин, V (ввода) = 10-20 мкл, τ уд.=7,038 мин (сахароза), 8,137 мин (глюкоза), 9,827 мин (фруктоза), 14,748 мин (сорбит)	Разбавление водой (1:5), центрифугирование, фильтрование	Сахароза, глюкоза, фруктоза-1,0-650,0 г/л Сорбит-0,3-60,0 г/л	15	[18]

В мерную колбу вместимостью 1,0 л добавили 1,0 мл 85% ортофосфорную кислоту, довели до метки дистиллированной водой и профильтровали через складчатый бумажный фильтр (синяя лента).

Выбор диапазона линейности для бензойной и сорбиновой кислот

Для выбора диапазона количественного определения консервантов был приготовлен исходный раствор смеси сорбиновой и бензойной кислот с концентрацией 1000,0 мг/л. Для приготовления исходного раствора кислот, 0,01 г сорбиновой кислоты и 0,01 г бензойной кислоты взвесили на аналитических весах, количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 10,0 мл и довели до метки 95 % - ным этанолом.

Построение калибровочной зависимости площади пика от концентрации сорбиновой и бензойной кислот

Калибровочные графики были построены на основании анализа стандартных растворов сорбиновой и бензойной кислот с концентрациями 10,0; 50,0; 70,0; 100,0; 180,0; 250,0 и 400,0 мг/л, приготовленных из исходного раствора сорбиновой и бензойной кислот с концентрацией 1000,0 мг/л. Анализ консервантов проводили с использованием аналитической колонки Zorbax Phenyl SB-C18. С помощью стандартных образцов сорбиновой и бензойной кислот, были установлены времена удерживания и максимумы их поглощения. Времена удерживания сорбиновой и бензойной кислот на колонке Zorbax Phenyl SB-C18 при выбранных хроматографических

параметрах составили 6,38 минут и 6,77 минут, соответственно. Детектирование проводили при длинах волн 230 и 260 нм.

Таблица 2 – Параметры определения сорбиновой и бензойной кислот методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием

Параметры	Значение
Хроматограф	Agilent 1100 Series с диодно-матричным детектором
Хроматографическая колонка	Zorbax Phenyl SB-C18 (4,6 x 150 мм, 5,0 мкм)
Градиент	H ₃ PO ₄ pH 2,5 (B):ACN (C), Sigma Aldrich 0 мин: B/C = (85/15), 5 мин: B/C = (85/15), 7 мин: B/C = (0/100), 8 мин: B/C = (85/15), 9 мин: B/C = (85/15)
Длина волны	Сорбиновая кислота – 260 нм, бензойная кислота – 230 нм
Скорость потока подвижной фазы	1,5 мл/мин
Температура колонки	25 °C
Объем вводимой пробы	10 мкл
Время анализа	9,0 минут

Хроматограмма стандартного раствора смеси сорбиновой и бензойной кислот с концентрацией приведены на рисунке 1.

В интервале концентраций 10,0-400,0 мг/л для бензойной кислоты и 10,0-180,0 мг/л для сорбиновой кислоты, были построены калибровочные зависимости площадей пиков сорбиновой и бензойной кислот от их концентрации (рисунок 2).

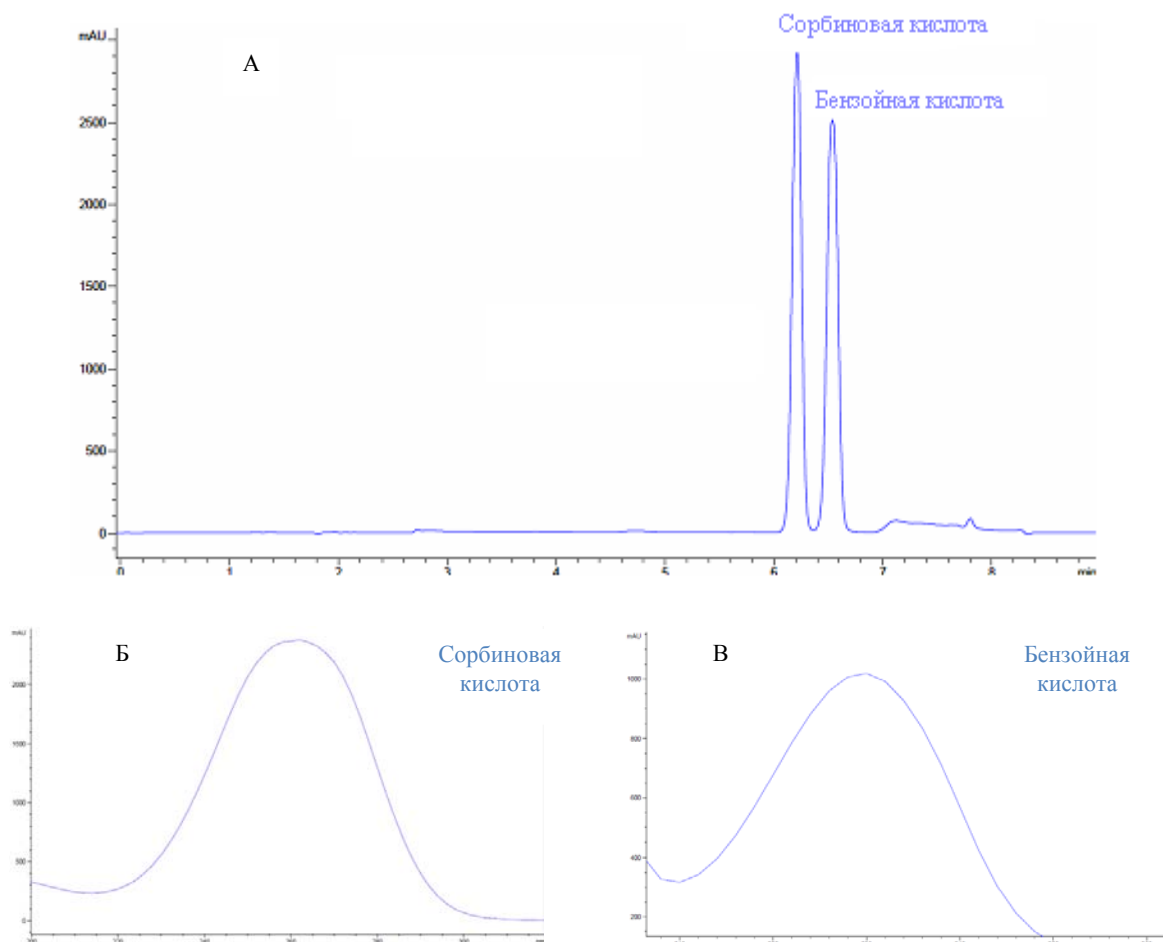


Рисунок 1 – Хроматограмма смеси сорбиновой и бензойной кислот с концентрацией 1000 мг/л (А) и спектры сорбиновой кислоты (Б) и бензойной кислот (В) с концентрацией 100,0 мг/л

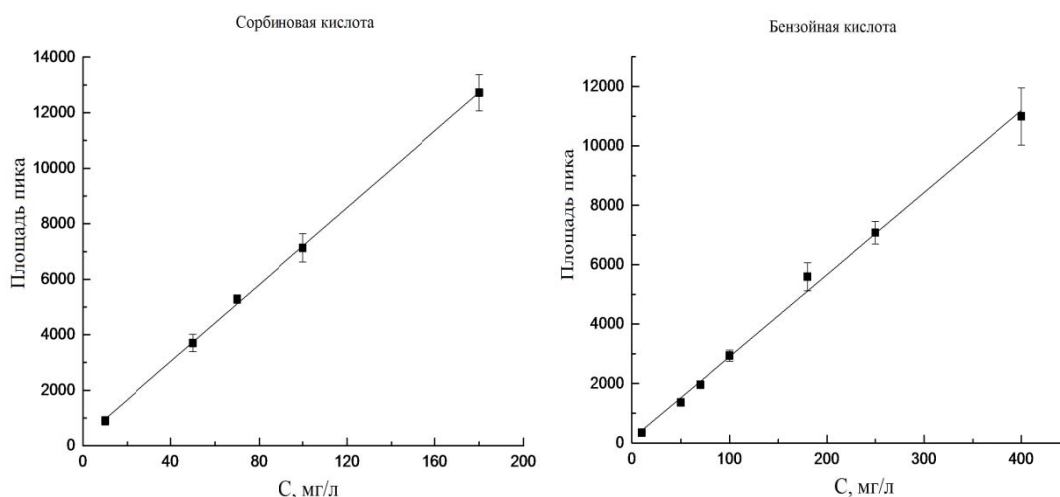


Рисунок 2 – Зависимость площади пика сорбиновой и бензойной кислот от концентрации, полученная методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием

Из полученных данных можно сделать вывод, что калибровочная зависимость является линейной в интервале 10,0-400,0 мг/л для бензойной кислоты и 10,0-180,0 мг/л для сорбиновой кислоты, что позволяет использовать данный метод для анализа образцов безалкогольных напитков на содержание сорбиновой и бензойной кислот.

Приготовление образцов безалкогольных напитков для анализа

Образцы безалкогольных напитков приготовили разбавлением дистиллированной водой. Разбавление проводилось в двух соотношениях 1:1 и 1:9. Газированные напитки дегазировали с помощью насоса (Champion, aquarium air pump) и все образцы фильтровали через 0,45 мкм мембранный микрофильтр (Cronus, PTFE).

Таблица 3 – Образцы исследуемых безалкогольных напитков

Название	Вкус	Производитель	Страна	Содержание сахара, г
<i>Газированные напитки</i>				
Laimon fresh	Лимон и мята	«GreenMe AG»	Швейцария	10,3
Coca-cola		«The Coca-Cola»	США	10,6
Sprite	Лимон	«The Coca-Cola»	США	10,2
Dizzy energy		«Даль Продукт»	Казахстан	10,0
7 up	Лимон и лайм	«Pepsico Ink»	США	9,88
Holiday		«ЮНИКС»	Казахстан	10,0
Torpeda		«GALANZ bottlers»	Казахстан	11,0
Yeti		«RG Brands Kazakhstan»	Казахстан	9,20
Mirinda	Апельсин	«Pepsico Ink»	США	12,0
Pepsi		«Pepsico Ink»	США	10,2
Schweppes		«GreenMe AG»	Швейцария	8,90
Burn		«The Coca-Cola»	США	11,6
<i>Негазированные напитки</i>				
Maxi чай	Зеленый чай	«GALANZ bottlers»	Казахстан	6,0
Frutta Mix	Черника	«Raimbek Bottlers»	Казахстан	10,0
Lipton	Зеленый чай	«RG Brands Kazakhstan»	Казахстан	6,8
Сочный	Вишня	ТОО «Компания ОБИС»	Казахстан	8,0
Juicy	Гранат	«Raimbek Bottlers»	Казахстан	11,0
Фруто няня	Ягода	ОАО «ПРОГРЕСС»	Россия	10,8
Добрыня	Вишня	«Goldy product»	Казахстан	4,0
Nestea	Лимон и мята	«Nestle»	Швейцария	7,5

Результаты и обсуждения

Определение бензойной и сорбиновой кислот в безалкогольных напитках с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии

Для анализа были выбраны 20 образцов безалкогольных напитков, реализующихся в точках розничной торговли по городу Алматы (таблица 3). Приобретенные напитки проанализировали на ВЭЖХ и определили в них содержание сорбиновой и бензойной кислот.

Хроматограмма содержания сорбиновой и бензойной кислот в образце безалкогольного напитка Burn приведен на рисунке 3.

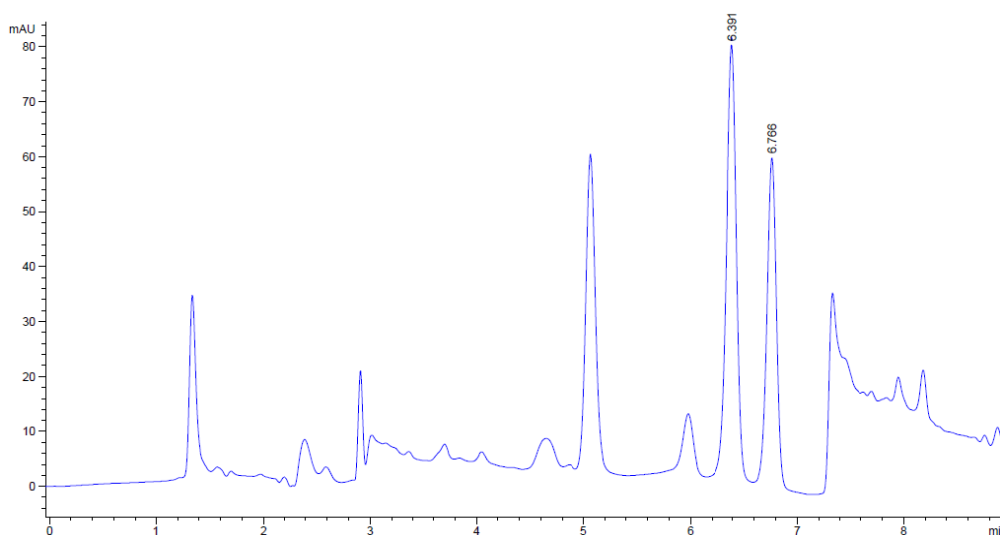


Рисунок 3 – Хроматограмма безалкогольного энергетического напитка Burn (сорбиновая кислота – 6,39 мин, бензойная кислота – 6,77 мин)

Результаты определения сорбиновой и бензойной кислот в различных образцах безалкогольных напитков приведены на рисунках 4 и 5.

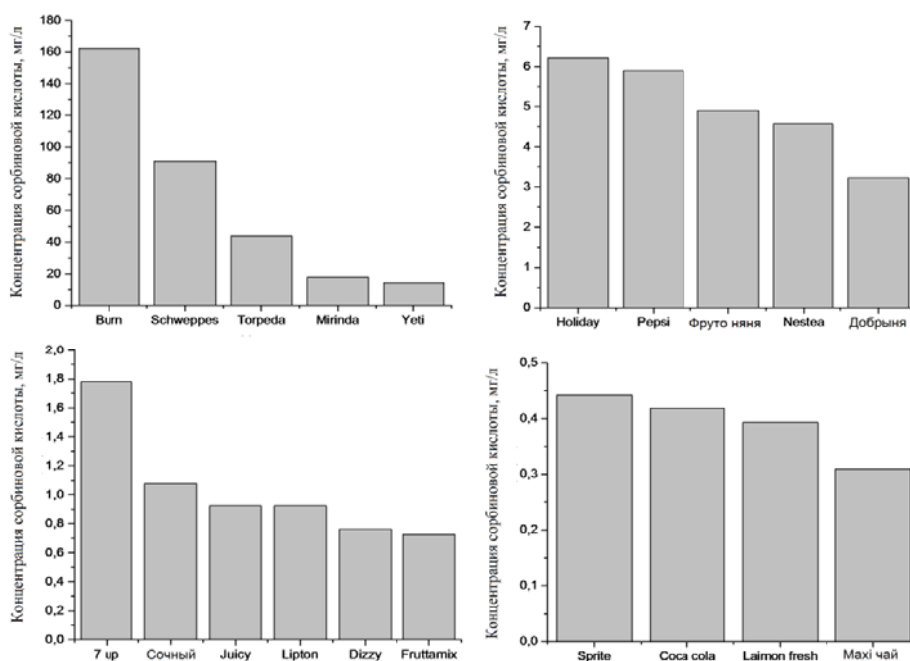


Рисунок 4 – Содержание сорбиновой кислоты в различных образцах безалкогольных напитков

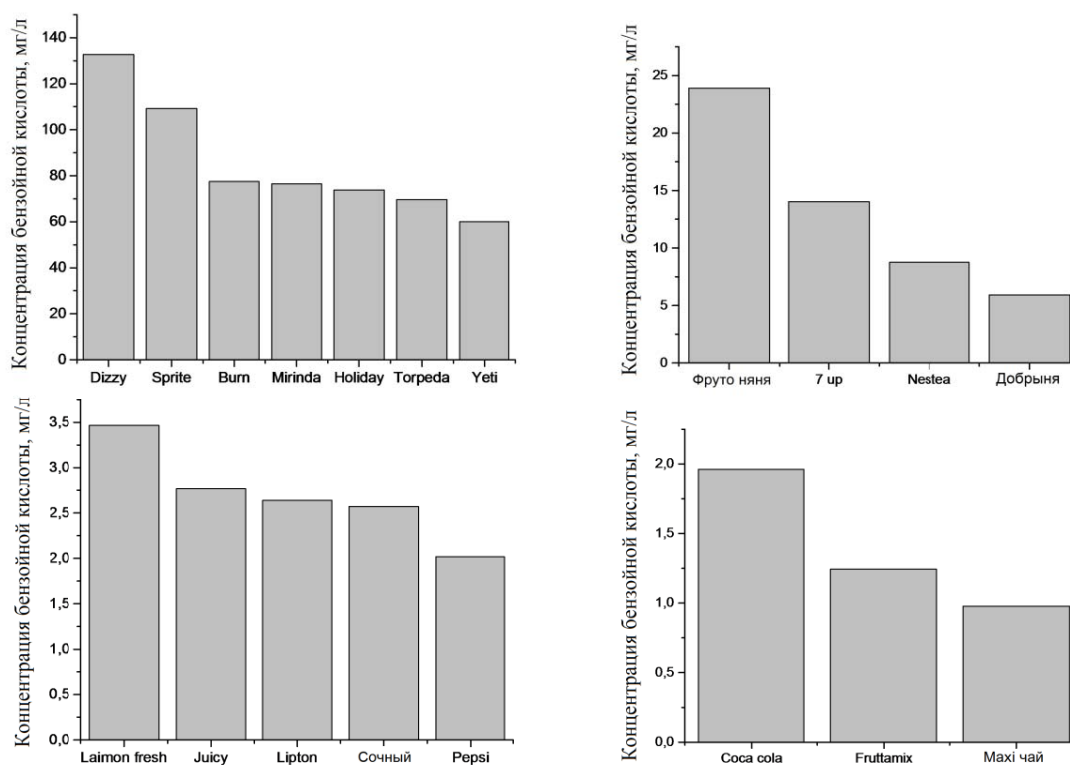


Рисунок 5 – Содержание бензойной кислоты в образцах безалкогольных напитков

Наибольшее количество сорбиновой и бензойной кислот содержатся в напитках «Burn», «Torpeda», бензойной кислоты в напитках «Sprite», «Dizzy energy», «Holiday», «Yeti», «Mirinda».

Заключение

В ходе работы были установлены параметры хроматографирования для анализа сорбиновой и бензойной кислот в безалкогольных напитках: хроматографическая колонка – Zorbax Phenyl SB-C18, подвижная фаза – ацетонитрил (15%), фосфатный буфер (85%), время удерживания сорбиновой и бензойной кислот – 6,37 и 6,77 минут, соответственно, скорость потока мобильной фазы – 1,5 мл/мин.

Концентрации сорбиновой и бензойной кислот были определены в образцах безалкогольных напитков и было установлено, что содержание сорбиновой и бензойной кислот находится в пределах предельно допустимых концентраций. Содержание сорбиновой и бензойной кислот является наиболее высоким в энергетических напитках «Burn» (сорбиновая кислота – 162,3 мг/л, бензойная кислота – 77,5 мг/л), «Torpeda» (сорбиновая кислота – 43,7 мг/л, бензойная кислота – 69,7 мг/л). Также согласно ТР ТС 021-2011 о безопасности пищевой продукции, в продукции детского питания запрещается использование бензойной и сорбиновой кислот. Однако в исследованном образце детского напитка «Фруто няня» были обнаружены сорбиновая (4,9 мг/л) и бензойная (23,9 мг/л) кислоты.

ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Л. А. Оганесянц, А. Л. Панасюк, М. В. Гернет, Р. А. Зайнуллин, Р. В. Кунакова. Технология безалкогольных напитков. – СПб.: ГИОРД, 2015. – 8-12 с.
- [2] E. Mani-Lopez, E. Palou, A. Lopez-Malo. *Encyclopedia of Food and Health*, Elsevier, 2016, 778., 497-504 (in Eng.).

- [3] TP TC 029-2012. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств // Совет Евразийской экономической комиссии. – 2012. – С. 308.
- [4] Michael Woodman (USA). *Agilent Technologies*, 2006, 1-6 (in Eng.).
- [5] Harry M. Pylypiw Jr., Maureen T. Grether. *Journal of Chromatography A*, 883, 2009, 299-304 (in Eng.).
- [6] Nancy Karreman, Tom Zuzelski. *The journal of experimental secondary science*, 1-5 (in Eng.).
- [7] Janina S.G. Diogo, Liliana S.O. Silva, Angelina Pena, Celeste M. Lino. *Food and Chemical Toxicology* 62, 2013, 548-553 (in Eng.).
- [8] Fardin Javanmardi, Mahboob Nemati, Masood Ansarin, Seyyed Rafie Arefhosseini. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2015, 8, 32-39 (in Eng.).
- [9] C.M. Lino, A. Pena. *Food Chemistry* 121, 2010, 503-508 (in Eng.).
- [10] Mansooreh Amirpour, Azim Arman, Ahmad Yolmeh, Maryam Akbari Azam, Zhila Moradi-Khatoonabadi. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2015, 6, 209-213 (in Eng.).
- [11] Igelige Gerald, David Ebuka Arthur, Adebisi Adedayo. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 2014, 3, 124-137 (in Eng.).
- [12] Pelin Ulca, Beril Atamer, Mehtap Keskin, Hamide Z. Senyuva. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2013, 6, 209-213 (in Eng.).
- [13] James K. Kusi, Samuel O. Acquah. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)*, 2014, 8, 36-39 (in Eng.).
- [14] Bahruddin Saad, Md. Fazlul Bari, Muhammad Idris Saleh, Kamarudzaman Ahmad, Mohd. Khairuddin Mohd. Talib. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1073, 393-397 (in Eng.).
- [15] ГОСТ 30059-93. Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия. – М.: Стандартинформ, 2008. – 6 с.
- [16] Методика 04-50-2008. Определение подсластителей (ацесульфам-К, аспартама, сахарина), консервантов (сорбиновой, бензойной кислоты и их солей), кофеина в напитках. – СПб.: Люмэкс, 2013. – 2 с.
- [17] ГОСТ 31669-2012. Продукция соковая. Определение сахарозы, глюкозы, фруктозы и сорбита методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – М.: Стандартинформ, 2013. – 10 с.
- [18] ГОСТ Р ЕН 12856-2010. Продукты пищевые. Определение ацесульфам калия, аспартама и сахарина. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. – М.: Стандартинформ, 2011. – 19 с.

REFERENCES

- [1] L. A. Oganessjanc, A. L. Panasjuk, M. V. Gernet, R. A. Zajnullin, R. V. Kunakova. *Tehnologija bezalkogol'nyh napitkov*. – SPb.: GIORD, 2015. – 8-12 s.
- [2] E. Mani-Lopez, E. Palou, A. Lopez-Malo. *Encyclopedia of Food and Health*, Elsevier, 2016, 778., 497-504 (in Eng.).
- [3] TR TS 029-2012. Trebovanija bezopasnosti pishhevyyh dobavok, aromatizatorov i tehnologicheskikh vspomogatel'nyh sredstv // Sovet Evrazijskoj jekonomicheskoy komissii. – 2012. – S. 308.
- [4] Michael Woodman (USA). *Agilent Technologies*, 2006, 1-6 (in Eng.).
- [5] Harry M. Pylypiw Jr., Maureen T. Grether. *Journal of Chromatography A*, 883, 2009, 299-304 (in Eng.).
- [6] Nancy Karreman, Tom Zuzelski. *The journal of experimental secondary science*, 1-5 (in Eng.).
- [7] Janina S.G. Diogo, Liliana S.O. Silva, Angelina Pena, Celeste M. Lino. *Food and Chemical Toxicology* 62, 2013, 548-553 (in Eng.).
- [8] Fardin Javanmardi, Mahboob Nemati, Masood Ansarin, Seyyed Rafie Arefhosseini. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2015, 8, 32-39 (in Eng.).
- [9] C.M. Lino, A. Pena. *Food Chemistry* 121, 2010, 503-508 (in Eng.).
- [10] Mansooreh Amirpour, Azim Arman, Ahmad Yolmeh, Maryam Akbari Azam, Zhila Moradi-Khatoonabadi. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2015, 6, 209-213 (in Eng.).
- [11] Igelige Gerald, David Ebuka Arthur, Adebisi Adedayo. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 2014, 3, 124-137 (in Eng.).
- [12] Pelin Ulca, Beril Atamer, Mehtap Keskin, Hamide Z. Senyuva. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2013, 6, 209-213 (in Eng.).
- [13] James K. Kusi, Samuel O. Acquah. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)*, 2014, 8, 36-39 (in Eng.).
- [14] Bahruddin Saad, Md. Fazlul Bari, Muhammad Idris Saleh, Kamarudzaman Ahmad, Mohd. Khairuddin Mohd. Talib. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1073, 393-397 (in Eng.).
- [15] GOST 30059-93. Napitki bezalkogol'nye. Metody opredelenija aspartama, saharina, kofeina i benzoata natrija. – М.: Standartinform, 2008. – 6 s.

[16] Metodika 04-50-2008. Opredelenie podslastitelej (acesul'fama-K, aspartama, saharina), konservantov (sorbinovoj, benzojnoj kisloty i ih solej), kofeina v napitkah. – Spb.: Ljumjeks, 2013. – 2 s.

[17] GOST 31669-2012. Produkcija sokovaja. Opredelenie saharozy, gljukozy, fruktozy i sorbita metodom vysokojeffektivnoj zhidkostnoj hromatografii. – M.: Standartinform, 2013. – 10 s.

[18] GOST R EN 12856-2010. Produkty pishhevye. Opredelenie acesul'fama kalija, aspartama i saharina. Metod vysokojeffektivnoj zhidkostnoj hromatografii. – M.: Standartinform, 2011. – 19 s.

ЖОҒАРҒЫ ТИІМДІ СҰЙЫҚ ХРОМАТОГРАФИЯ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ АЛКОГОЛЬСІЗ СУСЫНДАРДЫҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ КОНСЕРВАНТТАРДЫ АНЫҚТАУ

Ж.Е. Сартова, Г.Н. Сагандыкова, М.Б. Алимжанова

Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы, Алматы қ., Қазақстан

Түйін сөздер: алкогольсіз сусындар, консерванттар, жоғарғы тиімді сұйық хроматография.

Аннотация. Берілген мақала алкогольсіз сусындардың құрамындағы сорбин және бензой қышқылы тәрізді консерванттарды жоғарғы тиімді сұйық хроматографияны қолдану арқылы зерттеуге арналған. Химиялық консерванттар тағам өнеркәсібінде сақтау мерзімін өсіру үшін қолданылатын заттарға жатады. Берілген қосындылардың мөлшері адам денсаулығына кері әсерін тигізбеу керек.

Зерттеу жүргізу нәтижесінде консерванттарды жоғарғы тиімді сұйық хроматография әдісімен зерттеудің тиімді хроматографиялық параметрлері ұсынылды: аналиттердің ұсталыну уақыты – 6,37 және 6,77 минут, сорбин және бензой қышқылдарына арналған хроматографиялау режимі – градиентті, қозғалмалы фаза – ацетонитрил (15%) және фосфатты буфер (85%), колонка – Zorbax Phenyl SB-C18 (4,6 x 150 мм, 5,0 мкм) және қозғалмалы фазаның ағын жылдамдығы – 1,5 мл/мин.

Түрлі алкогольсіз сусындардың үлгілерін (энергетикалық, газдалған және газдалмаған сусындар) зерттеу кезінде сорбин және бензой қышқылдарының мөлшері сандық анықталды. Консерванттардың ең көп мөлшері «Вип», «Торпеда», «Sprite», «Dizzy energy», «Holiday», «Yeti», «Mirinda» секілді сусындардың құрамынан анықталды. Анықталған концентрациялар Кеден Одағының Техникалық Регламентімен (ТР ТС 029-2012) бекітілген шектік рұқсат етілген концентрацияларға (сорбин қышқылы – 300 мг/л, бензой қышқылы – 150 мг/кг) сәйкес келеді.

Поступила 02.07.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 105 – 110

УДК 541.13

**INFLUENCE OF POLYETHYLENE GLYCOL
ON THE PURITY DEGREE OF
CATHODIC THALLIUM****G.A. Seilkhanova, E.Zh. Ussipbekova, A.V. Berezovski, A.A. Utesheva**Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty.
enlik-86taraz@mail.ru

Keywords: polyethylene glycol, lead, iron, complex formation, thermodynamic characteristics, electrolysis, thallium

Abstract. Compounds, stability constants of polymer-metal complexes of lead and iron with polyethylene glycol (PEG) with the modified Byerrum method were determined. Complex particles of PEG structure are formed in the studied systems: PEG: Pb²⁺ = 4:1, PEG: Fe³⁺ = 6:1. The influence of ionic strength and temperature on the stability of formed coordination compounds was established. It was found that the stability of complexes increases with the growth of the ionic strength of a solution and the temperature. Based on the obtained experimental data changes of thermodynamic characteristics ($\lg K_0$, ΔrG_0 , ΔrH_0 , ΔrS_0) in the process of polyethylene glycol complex formation with lead and iron ions have been calculated. Electrochemical researches directed at receiving pure thallium from model solutions consisting of metal-impurity ions at various pH values were conducted. It is determined that the degree of the purity of thallium on the cathode at pH =1 and pH=5 accounts for 97,4% and 98,7% respectively. Polyethylene glycol (PEG) was added to electrolyte composition in order to increase the degree of the purity of metallic thallium. It is concluded that the degree of the purity of precipitated thallium is higher in the presence of PEG, and accounts for 99,10%.

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
НА СТЕПЕНЬ ЧИСТОТЫ КАТОДНОГО ТАЛЛИЯ****Г.А. Сейлханова, Е.Ж. Усипбекова, А.В. Березовский, А.А. Утешева**

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

Ключевые слова: полиэтиленгликоль, свинец, железо, комплексообразование, термодинамические характеристики, электролиз, таллий

Аннотация. В работе модифицированным методом Бьеррума определены составы, константы устойчивости полимерметаллических комплексов свинца, железа с полиэтиленгликолем (ПЭГ). В исследуемых системах образуются комплексные частицы состава ПЭГ:Pb²⁺=4:1, ПЭГ:Fe³⁺=6:1. Установлено влияние ионной силы и температуры на устойчивость образующихся координационных соединений. С ростом ионной силы раствора и температуры устойчивости комплексов повышается. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны изменения термодинамических характеристик ($\lg K^0$, ΔrG^0 , ΔrH^0 , ΔrS^0) в процессе комплексообразования полиэтиленгликоля с ионами свинца, железа. Проведены электрохимические исследования направленные на получение чистого таллия из модельных растворов, содержащих ионы металлов-примесей при различных значениях pH. Установлено, что степень чистоты таллия на катоде при pH=1 составляет 97,4% и pH=5 равно 98,7%. С целью повышения степени чистоты металлического таллия в состав электролита добавлен полиэтиленгликоль (ПЭГ). Сделан вывод, что в присутствии ПЭГ степень чистоты осажденного таллия выше и составляет 99,10%.

Введение. Перспективным направлением в вольтамперометрии является использование водорастворимых комплексообразующих реагентов для улучшения селективности определяемых элементов, что позволяет достичь значительно более высокой эффективности и избирательности по сравнению с другими методами [1,2]. Особенностью водорастворимых полимеров является то, что они значительно ослабляют взаимодействие компонентов в металлической фазе на поверхности электрода, что способствует заметному повышению селективности определения ионов металлов в многокомпонентных системах. Это объясняется разной устойчивостью комплексов металлов с полимерными реагентами.

Вещества, способные адсорбироваться на границе раздела электрод-электролит, влияют на электрохимические процессы. Поверхностно-активные вещества, в частности, имеющие полимерную природу, нашли широкое применение для улучшения качества катодных осадков, получения металлических покрытий с заданными свойствами. В работах [3-8] при изучении разряда ионов металлов в кислых электролитах обнаружили заметную поляризацию электрода при введении полимерных соединений (ПАВ) и объяснили данный факт образованием координационных соединений металлов с ПАВ в объеме раствора.

Известно, что одновалентный таллий мало склонен к комплексообразованию [9-12], в то время как ионы металлов, которые являются примесями в составе черного металла, в частности, ионы свинца и железа характеризуются донорно-акцепторными свойствами [13-15]. Поэтому для обеспечения селективного осаждения таллия в состав электролита был добавлен полимерный лиганд – полиэтиленгликоль (ПЭГ). На первом этапе были проведены фундаментальные исследования направленных на установление состава, устойчивости полиэтиленгликолевых комплексов ионов металлов-примесей. С целью прогнозирования возможности протекания реакций комплексообразования проведены расчеты их термодинамических характеристик. Далее показано влияние полиэтиленгликоля на степень чистоты катодного таллия.

Методы исследования

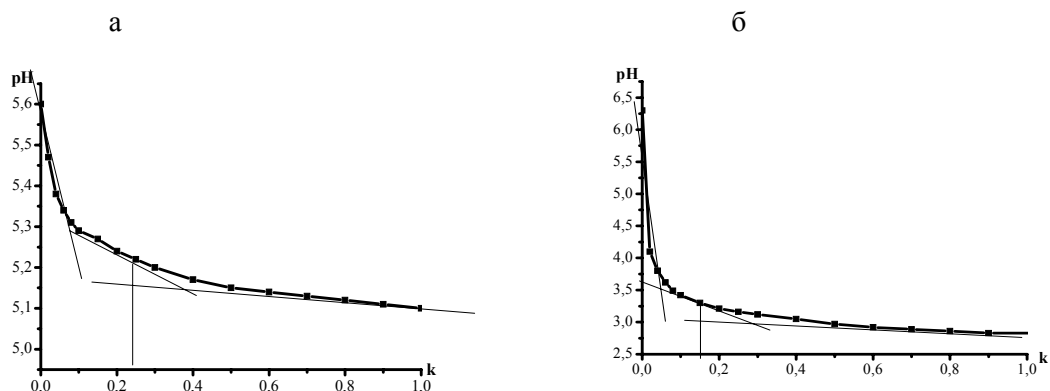
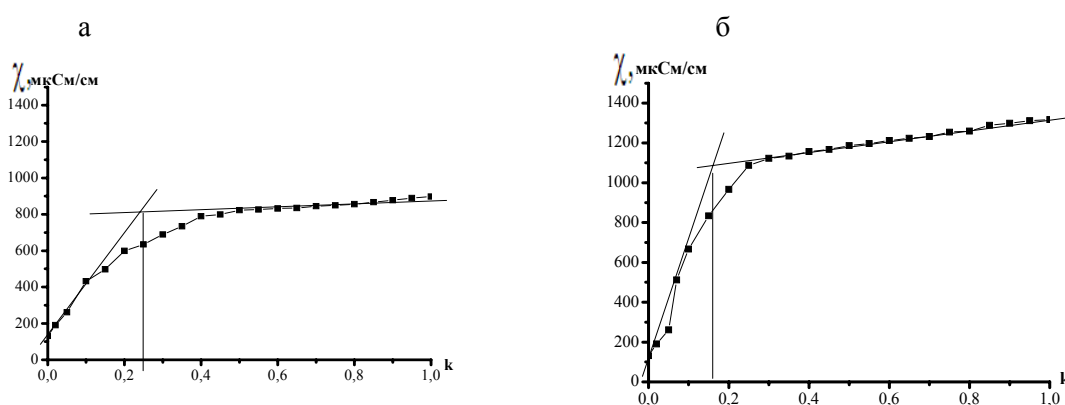
Потенциометрические измерения проведены на иономере рХ-150МИ с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Кондуктометрические исследования выполнены на кондуктометре RHYWE (13702.93., Германия) с платиновыми электродами фирмы Инфраспак-аналит. Все исследования проведены в термостатированных условиях.

Электрохимические измерения проведены на потенциостате - гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления в потенциостатическом режиме в растворах 0,001М Tl_2SO_4 , фоновым электролитом служил Na_2SO_4 . Площадь рабочего электрода была равна 1см^2 , в качестве вспомогательного электрода использована платина, а хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения.

Результаты и обсуждение исследования

Для определения состава образующихся комплексов использованы потенциометрический, кондуктометрический методы. На основе анализа экспериментальных данных установлено, что ионы Tl^+ практически не образуют координационные соединения с ПЭГ. На рисунке 1а и 1б приведены кривые титрования ПЭГ солями свинца (II), железа (III). Как видно из рисунков, смещение водного раствора ПЭГ с растворами данных солей сопровождается понижением рН среды. Из кривых титрования найдены оптимальные молярные соотношения реагирующих компонентов k ($k=[M^{n+}]/[ПЭГ]$): ПЭГ: Pb^{2+} ($k=0,25$), ПЭГ: Fe^{3+} ($k=0,15$). Следовательно, в исследуемых системах образуются комплексные частицы состава ПЭГ: $Pb^{2+}=4:1$, ПЭГ: $Fe^{3+}=6:1$, т.е. на четыре и шесть составных звеньев полимерного лиганда соответственно приходится один ион металла.

Составы образующихся комплексов ПЭГ- M^{n+} также найдены на основе зависимости удельной электропроводности от соотношения исходных компонентов (рисунок 2а и 2б). Результаты кондуктометрических исследований находятся в соответствии с потенциометрическими данными.

Рисунок 1 - Кривые потенциметрического титрования ПЭГ солями Pb^{2+} (а), Fe^{3+} (б) $k = [Me^{n+}]/[ПЭГ]$ Рисунок 2 - Кривые кондуктометрического титрования ПЭГ солями Pb^{2+} (а), Fe^{3+} (б) $k = [Me^{n+}]/[ПЭГ]$

Для уточнения состава и определения прочности полимерметаллических комплексов указанных ионов металлов с ПЭГ был использован модифицированный метод Бьеррума [16]. Ступенчатые константы устойчивости найдены из кривых образования комплексов в системе координат $\bar{n} - p[L]$. В таблице 1 представлены общие константы устойчивости ($\lg K$) полимерметаллических комплексов, соответствующие значениям ионной силы раствора 0,1; 0,5; 0,75 при температурах 298К, 308К, 318К. На основе полученных данных рассчитаны стандартные термодинамические константы устойчивости ($\lg K^0$).

Таблица 1 - Значения констант устойчивости полиэтиленгликолевых комплексов: ПЭГ- Pb^{2+} , ПЭГ- Fe^{3+}

Т, К	I, моль/л	$\lg K$	
		ПЭГ – Pb^{2+}	ПЭГ – Fe^{3+}
298	0	13,11±0,16	22,10±0,23
	0,1	12,56±0,15	22,28±0,23
	0,5	12,89±0,15	25,85±0,25
	0,75	14,12±0,20	25,76±0,30
308	0	13,31±0,16	24,90±0,25
	0,1	12,71±0,15	25,55±0,24
	0,5	13,63±0,16	25,92±0,24
	0,75	13,47±0,16	26,19±0,29
318	0	14,60±0,17	26,40±0,26
	0,1	15,90±0,18	26,71±0,25
	0,5	13,87±0,16	27,50±0,26
	0,75	14,95±0,20	29,34±0,30

Анализ констант устойчивости указанных ПМК показывает на то, что полиэтиленгликолевый комплекс железа (III) характеризуется максимальной прочностью (таблица 1), что обусловлено наличием более высокого положительного заряда, который создает большую напряженность электрического поля, в результате чего силы электростатического притяжения между центральным ионом и лигандом усиливаются. Кроме того, комплексы состава 6:1 более прочные, чем состава 4:1, вследствие влияния хелатного эффекта [17].

Как видно из таблицы 1, устойчивость полимерметаллических комплексов увеличивается с ростом температуры и ионной силы. Повышение устойчивости ПМК с ростом ионной силы раствора обусловлено, увеличением локальной концентрации и доступностью функциональных групп для координации в клубке макромолекулы.

С целью установления возможности протекания процессов комплексообразования ионов металлов с полиэтиленгликолем необходимы знания их термодинамических характеристик: изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии [18,19]. В таблице 2 представлены рассчитанные в работе величины: ΔrG^0 , ΔrH^0 , ΔrS^0 исследуемых реакций.

Как видно из таблицы 2, отрицательные по знаку величины изменения энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольном протекании процессов комплексообразования в прямом направлении. Реакции комплексообразования ионов свинца, железа с полиэтиленгликолем сопровождаются эндоэффектами, на что указывают положительными значениями энтальпии. Поэтому с ростом температуры происходит смещение химического равновесия в сторону образования полимерных комплексов, что приводит к увеличению их констант устойчивости. Следует отметить, что процессы комплексообразования в системах ПЭГ-Pb²⁺, ПЭГ-Fe³⁺ характеризуются положительными значениями энтропии, что, вероятно, обусловлено разрушением гидратных оболочек лигандных групп ПЭГ, вытеснением молекул воды из первой координационной сферы ионов металла.

Таблица 2 – Термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов Pb²⁺, Fe³⁺ с полиэтиленгликолем

Комплекс	T, К	lgβ ⁰	- Δr G, кДж/моль	Δr H, кДж/моль	Δr S, Дж/(моль·К)
ПЭГ- Pb ²⁺	298	13,10±0,16	74,82±1,03	137,01±1,39	413,86±3,80
	308	13,31±0,16	78,35±1,03		
	318	14,60±0,17	88,83±1,05		
ПЭГ- Fe ³⁺	298	22,10±0,23	126,10±1,12	432,75±4,35	1169,46±9,73
	308	24,90±0,25	146,72±1,51		
	318	26,40±0,26	163,65±1,65		

Для получения чистого таллия был приготовлен модельный раствор следующего состава: 95% - Tl, 2.5% - Pb, 0.75% -Cu, 1.5% - Cd, 0.25% - Fe (данный состав соответствует 95% черновому таллию). При проведении процесса электрохимического рафинирования таллия при pH=1 и pH=5 на катоде (катод - стеклоуглерод (СУ)) вместе с таллием соосажаются металлы-примеси такие как, кадмий, свинец и медь. Содержание этих металлов минимально в анодном осадке при pH=5. Это, вероятно, связано с более высоким значением pH гидратообразования этих примесей в отличие от таллия и железа. На катоде кадмий и медь выделяются в значительном количестве, ввиду близких электродных потенциалов с таллием. Как видно из таблицы 3 степень чистоты таллия на катоде при pH=1 составляет 97,4% и pH=5 - 98,7%.

С целью повышения степени чистоты металлического таллия в состав электролита был добавлен полимерный лиганд – полиэтиленгликоль (ПЭГ). Исследования проведены при pH = 5. При этом значении pH, согласно литературным данным и результатам проведенных нами

исследований, происходит образование полиэтиленгликолевых комплексов меди, свинца, кадмия, железа [20], что обеспечивает высокую селективность осаждения на катоде металлического таллия. Анализ растворов на содержание ионов металлов проведен атомно-эмиссионным методом, данные представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, степень чистоты таллия, осажденного в отсутствие полимера составляет 98,7% (рН=5), а с добавлением ПЭГ в состав элеткролита – 99,1%.

Таблица 3 – Результаты анализа осажденных Тl, Тl₂O₃ на наличие примесей атомно-эмиссионным методом

Электрод, рН	Содержание Тl, %	Содержание Cd, %	Содержание Cu, %	Содержание Fe, %	Содержание Pb, %
до электролиза	95,000	1,500	0,750	0,250	2,500
Катод, (СУ) рН=1	97,400	0,430	1,500	0,170	0,500
Катод, рН=5	98,700	0,350	0,450	0,130	0,370
Катод (СУ), рН=5 (в присутствии ПЭГ)	99,100	0,240	0,460	0,200	0

Выводы. На основе анализа результатов потенциометрических, кондуктометрических исследований установлены составы полиэтиленгликолевых комплексов свинца и железа: ПЭГ:Pb²⁺=4:1, ПЭГ:Fe³⁺=6:1. С ростом ионной силы раствора и температуры устойчивости комплексов повышается. Рассчитанные в работе термодинамические величины ΔrG^0 , ΔrH^0 , ΔrS^0 указывают на потенциальную возможность процессов комплексообразования ПЭГ с ионами Pb²⁺, Fe³⁺. Установлено, что степень чистоты таллия на катоде при рН=1 составляет 97,4% и рН=5 - 98,7% без добавления ПЭГ. При введении ПЭГ в состав электролита степень чистоты осажденного таллия повышается и составляет 99,10%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гусаков В.Н. Вольтамперометрия комплексов глицирризиновой кислоты с рядом биологически активных нитросоединений. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Уфа. – 1995. – 144с.
[2] <http://chem21.info/article/112396/>
- [3] Maher J. P. Aluminium, gallium, indium, and thallium // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. – 2003. – №99. – P. 43–62.
- [4] Трохименко О.М., Сухан В.В., Набиванец Б.И., Ищенко В.Б. Сорбционное концентрирование таллия (I) на пенополиуретане, модифицированном молибдофосфатом // Журнал аналитической химии. – 2000. – том 55. – № 7. – С. 698-701.
- [5] Сладков В.Е., Осипова Е.А., Каменев А.И., Шкинев В.М. Электрохимическое поведение ионов Ag(I) на угольном пастовом электроде в водных растворах полиэтиленмина // Вестник Московского университета. – Серия 2. – Химия. – 1998. – Т.39. – №3. С.178-180.
- [6] Широкова В.И., Кабанова О.Л. Кулонометрическое определение миллиграммовых количеств таллия при контролируемом потенциале // Журнал аналитической химии. – 1993. – Т 48. – С.1639-1643.
- [7] Полинский В.С., Пшежецкий А.С. Особенности комплексообразования в системе Co²⁺-полиэтиленмин // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – Т. А23. – №2. – С. 246-254.
- [8] Гараева Г. Р., Степанов А. А., Царькова Т. Г. Успехи в химии и химической технологии // Влияние режимов электрополимеризации пиррола на терморасширенном графите на электрохимические свойства и гемосовместимость подложки. – № 9. – Т 24. – 2010. С. 213-216.
- [9] Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов: учебник для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия, 1991. - 432 с.
- [10] Moeschlin S. Thallium poisoning // Clinical Toxicology. – 1980. – Vol.17. – P.133–146. <http://dx.doi.org/10.3109/15563658008985073>
- [11] Kemper F., Bertram H. Thallium. Metall of Their Compound. – Germany; Muenster, 1991. - P. 1271-1241.
- [12] Nriagu J.O. (Ed.) Thallium in the Environment. Advances in Environmental Science and Technology. – NY: Wileyand Sons, 1998. - Vol. 29. – 284 p.
- [13] Бимендина Л.А., Яшкарлова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. Полимерные комплексы. - Семипалатинск, 2003. –285 с.
- [14] Кудайбергенов С.Е., Фролова В. А., Канапьянова Г. С., Кабо В. Я., Бектуров Е. А. Изучение комплексообразования гидролизированных полиакриламидов с хлоридом железа III. Известия АН КазССР, серия химическая, 1987, № 3 С.185-188.

- [15] Амиргалиева Т.М. Закономерности процессов комплексообразования ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} с полиэтиленгликолем и низкомолекулярными лигандами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Алматы, 2006.-116 с.
- [16] Бьеррум Я.С. Образования аминов металлов в водном растворе. М.: Иностран.лит, 1961. - С. 274.
- [17] Инцеди Я.В. Применение комплексов в аналитической химии. - М.: Мир, 1979. – 376 с.
- [18] Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.. Основы физической химии. Теория и задачи. – М.: Экзамен, 2005. - 480 с.
- [19] Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. I. – С.-Пб: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. – 964 с.
- [20] Оспанова А.К., Ашимхан Н.С., Дуйсенова М.У. Сулы және сулы-органикалық ортада кадмий (II) ионының полиэтиленгликольмен комплекстүзу процесін зерттеу // Студенттер мен жас ғалымдардың «Ғылым әлемі» атты халықаралық конференциясы. –2013. – Алматы. – Б. 33.

REFERENCES

- [1] Gusakov V.N. Voltammetry glycyrrhizin acid complexes with a number of biologically active nitro compounds. Abstract of dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences. Ufa. (1995)144(in Russ).
- [2] <http://chem21.info/article/112396/>
- [3] Maher J. P. Aluminium, gallium, indium, and thallium // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. 99 (2003) 43–62
- [4] Trokhimenko O.M., Sukhan V.V., Nabivanets B.I., Ishenko V.B. Zhurnal analiticheskoi khimii. 55 (2000) 698-701(in Russ).
- [5] Sladkov V.E., Osipova E.A., Kamenev A.I., Shkinev V.M. Vestnik Moskovskogo universitetata. 39 (1998)178-180 (in Russ).
- [6] Shirokova V.I., Kabanova O.L. Zhurnal analiticheskoi khimii. 48 (1993) 1639-1643 (in Russ).
- [7] Polinskii V.S., Pshezhetskii A.S. Vysokomolekuliarnye soedineniia. 2 (1981) 246-254 (in Russ).
- [8] Garaeva G. R., Stepanov A. A., Tsar'kova T. G. Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii. 24 (2010) 213-216 (in Russ).
- [9] Zelikman A.N. Korshunov V.G. Metallurgy of Rare Metals. (1991) 432 (in Russ).
- [10] Moeschlin S. Thallium poisoning // Clinical Toxicology. 17 (1980)133–146. <http://dx.doi.org/10.3109/15563658008985073>
- [11] Kemper F., Bertram H. Thallium. Metall of Their Compound. – Germany; Muenster.(1991)1271-1241.
- [12] Nriagu J.O. Thallium in the Environment. Advances in Environmental Science and Technology. 29 (1998)284
- [13] Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Kudaibergenov S.E., Bekturov E.A. Polymer complexes.(2003)285 (in Russ).
- [14] Kudaibergenov S.E., Frolov V.A., Kanapyanova G.S., Cape V.Y., Bekturov E.A. Proceedings of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR, a series of chemical. 3(1987)185-188(in Russ).
- [15] Amirgalieva T.M. The thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences. Almaty(2006)116(in Russ).
- [16] Berrum Ia.S. Amines, form metal in aqueous solution.M.: Inostr.lit, (1961) 274 (in Russ).
- [17] Intsedi Ia.V. The use of complexes in analytical chemistry. - M.: Mir, (197) 376 (in Russ).
- [18] Eremin V.V., Kargov S.I., Uspenskaia I.A., Kuz'menko N.E., Lunin V.V.. Fundamentals of Physical Chemistry. Theory and problems. – М.: Ekzamen, 2005, 480 (in Russ).
- [19] The new handbook chemist and technologist. Analytical chemistry. Part I. St. Petersburg: ANO NGO "Peace and Life" .(2002) ISBN:5943650466. (in Russ).
- [20] Ospanova A.K., Ashimhan N.S., Duysenova M.U. "World of Science" International conference of students and young scientists. (2013) 33 (in Kaz).

КАТОДТЫ ТАЛЛИЙ ТАЗАЛЫҚ ДӘРЕЖЕСІНЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДІҢ ӘСЕРІ

Г.А. Сейлханова, Е.Ж. Усипбекова, А.В. Березовский, А.А.Утешева

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы

Кілт сөздер: полиэтиленгликоль, қорғасын, темір, комплекстүзілу, термодинамикалық сипаттамалар, электролиз, таллий.

Түйіндемe. Жұмыста Бьеррумнің түрлендірілген әдісі арқылы қорғасын, темірдің полиэтиленгликольмен (ПЭГ) полимерметалды комплекстерінің құрамы, тұрақтылық константалары анықталынды. Зерттелетін жүйеде ПЭГ:Рb²⁺==4:1, ПЭГ:Fe³⁺=6:1 құрамды комплексті бөлшектер түзіледі. Түзілген комплекстердің құрақтылығына иондық күш пен температураның әсері қарастырылды. Иондық күш пен температураның жоғарылауымен комплекстердің құрақтылығы өседі. Алынған тәжірибелік мәндер негізінде арқылы қорғасын, темір иондарының полиэтиленгликольмен комплекстүзу процесінің термодинамикалық сипаттамаларының өзгерістері (IgK^0 , ΔrG^0 , ΔrH^0 , ΔrS^0) есептелінді. Құрамында металл иондары-бөгде зат бар модельді ерітіндіден таза таллий алуға бағытталған рН-тың әр түрлі мәндерінде электрохимиялық зерттеулер жүргізілді. Таллийдің тазалық дәрежесі рН=1 мәнінде 97,4% және рН=5 мәнінде 98,7% екендігі белгілі болды. Металдық таллийдің тазалық дәрежесін жоғарылату мақсатында электролит құрамына полиэтиленгликоль (ПЭГ) енгізілді. ПЭГ қатысында тұнған таллийдің тазалық дәрежесі жоғары және 99,10% болатыны анықталынды.

Поступила 02.07.2016 г.

МАЗМҰНЫ

<i>Ильин А.И., Исламов Р.А., Ланкина М.В., Буркитбаев М.М., Сабитов А.Н., Жумабаев М.Р.</i> Твин-80 мен модификацияланған күкірттің микробқа қарсы қасиетін зерттеу.....	5
<i>Жармагамбетова А.К., Әуезханова А.С., Талғатов Ә.Т., Бектуров Е.А., Ахметова С.Н., Яскевич В.И.</i> Құрамында темір (II) бар геллан-бейорганикалық композиттердің каталитикалық қасиеттері.....	12
<i>Туктин Б.Т., Нурғалиев Н.Н., Тенизбаева А.С., Бағашарова Б.М.</i> Модифицирленген цеолитқұрамды катализаторларда пропан-пропилен фракцияларынан ароматты көмірсутектер алу.....	20
<i>Конурбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибрагимова Г.Н.</i> Темір және алюминий электродтары бар электролизерлерін тізбектей жалғап айнымалы токпен поляризациялау арқылы коагулянтты синтездеу.....	28
<i>Борангазиева А.К., Абдреймова Р.Р., Ибраимова Ж.У., Ақбаева Д.Н., Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С.</i> Мыс (I, II) тұздарының ерітінділерімен фосфорлы сутегінің жұтылуы. Хабарлама 1.....	36
<i>Борангазиева А.К., Абдреймова Р.Р., Ибраимова Ж.У., Ақбаева Д.Н., Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С.</i> Мыс (I, II) комплекстерінің ерітінділерінде фосфиннің оттегімен тотығуының кинетикасы және механизмі. Хабарлама 2.....	42
<i>Бәкірова Б.С., Ақбаева Д.Н., Сейлханова Г.А., Борангазиева А.К.</i> Палладий (II) ионының поливинилпирролидонмен кешен құрылу үрдісінің ерекшеліктері.....	48
<i>Туктин Б.Т., Шановалова Л.Б., Кубаиева А.Ж., Егизбаева Р.И.</i> Биметалды Mo-Zn/ Al ₂ O ₃ +ZSM Катализаторында C ₁ -C ₂ көмірсутектерінің тотықандырмайтын конверсиясы.....	55
<i>Қоңырбаев А.Е., Баешов А.Б., Мырышова А.С., Кадирбаева А.С.</i> Айнымалы ток қатысында HCl+Na ₂ SO ₄ ерітіндісінде алюминий электродының еруі.....	62
<i>Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ.</i> Анодты импульстік токпен поляризацияланған никельдің натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті.....	68
<i>Гылымхан Н.Т., Жумағалиева Ш.Н., Абилов Ж.А.</i> Тамарикс өсімдігі экстрактысының полимерлік дәрілік формасын алу.....	74
<i>Мырзабек А.Б., Тоқтабаева Ә.Қ., Тумабаева А.М.</i> Плюроник негізіндегі полимерлі комплекстердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.....	81
<i>Рамазанов К.Р.</i> Мономерлер (фенол және ацетон) поликонденсациясы арқылы кумол өндірісінің технологиясы: мәселелері мен шешімдері және Қазақстан үшін келешектері.....	87
<i>Сартова Ж.Е., Сағандықова Г.Н., Алимжанова М.Б.</i> Жоғарғы тиімді сұйық хроматография әдісі арқылы алкогольсіз сусындардың құрамындағы консерванттарды анықтау.....	96
<i>Сейлханова Г.А., Усипбекова Е.Ж., Березовский А.В., Утешева А.А.</i> Катодты таллий тазалық дәрежесіне полиэтиленгликольдің әсері.....	105

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Ильин А.И., Исламов Р.А., Ланкина М.В., Буркитбаев М.М., Сабитов А.Н., Жумабаев М.Р.</i> Изучение противомикробных свойств модифицированной твином-80 наносеры.....	5
<i>Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Талгатов Э.Т., Бектуров Е.А., Ахметова С.Н., Яскевич В.И.</i>	
Каталитические свойства железо(II)-содержащих геллан-неорганических композитов.....	12
<i>Туктин Б.Т., Нурғалиев Н.Н., Тенизбаева А.С., Бағашарова Б.М.</i> Превращение пропан-пропиленовой фракции на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах в ароматические углеводороды.....	20
<i>Конурбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибраимова Г.Н.</i> Синтезирование коагулянтов при поляризации переменным током последовательно соединенных электролизеров, содержащих железный и алюминиевый электроды.....	28
<i>Борангазиева А.К., Абдреймова Р.Р., Ибраимова Ж.У., Акбаева Д.Н., Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С.</i>	
Поглощение фосфористого водорода растворами солей меди (I, II). Сообщение 1.	36
<i>Борангазиева А.К., Абдреймова Р.Р., Акбаева Д.Н., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С.</i> Кинетика и механизм окисления фосфина кислородом в растворах комплексов меди (I, II). Сообщение 2.....	42
<i>Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А., Борангазиева А.К.</i> Особенности процессов комплексообразования иона палладия (II) с поливинилпирролидоном.....	48
<i>Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Кубашева А.Ж., Егизбаева Р.И.</i> Неокислительная конверсия C ₁ -C ₄ -углеводородов на биметаллическом Mo-Zn / Al ₂ O ₃ +ZSM – катализаторе.....	56
<i>Конурбаев А.Е., Баешов А.Б., Мырышова А.С., Кадирбаева А.С.</i> Растворение алюминиевого электрода в растворе HCl+Na ₂ SO ₄ при поляризации переменным током.....	62
<i>Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ.</i> Электрохимическое поведение никеля при поляризации анодным импульсным током в растворе сульфата натрия.....	68
<i>Гылымхан Н.Т., Жумағалиева Ш.Н., Абилов Ж.А.</i> Получение полимерных лекарственных форм экстракта из растения Тамарикс.....	74
<i>Мырзабек А.Б., Токтабаева А.К., Тумабаева А.М.</i> Исследование физико-химических свойств полимерных комплексов на основе плуроника.....	81
<i>Рамазанов К. Р.</i> Кумольная технология производства поликонденсационных мономеров (фенол и ацетон): проблемы, пути их решения и перспективы для Казахстана.....	87
<i>Сартова Ж.Е., Сағандықова Г.Н., Алимжанова М.Б.</i> Определение консервантов в составе безалкогольных напитков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	96
<i>Сейлханова Г.А., Усипбекова Е.Ж., Березовский А.В., Утешева А.А.</i> Влияние полиэтиленгликоля на степень чистоты катодного таллия.....	105

CONTENTS

<i>Ilin A.I., Islamov R.A., Lankina M.V., Burkitbayev M.M., Sabitov A.N., Zhumabaev M.R.</i> Antibacterial activity of the nano sulfur modified of tween 80	5
<i>Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S., Talgatov E.T., Bekturov E.A., Akhmetova S.N., Yaskevich V.I.</i> Catalytic Properties of Iron(II)-containing Gellan/Inorganic Composites.....	12
<i>Tuktin B.T., Nurgaliyev N.N., Tenizbayeva A.S., Bagasharova B.M.</i> Producing of aromatic hydrocarbons from propane-propylene fraction over the modified zeolite containing catalysts.....	20
<i>Konurbaev A.E., Baeshov A.B., Ibragimova G.N.</i> Synthesizing coagulant in polarization variable shock series-connected electrolyser containing iron and aluminium electrodes.....	28
<i>Borangaziyeva A.K., Abdreimova R.R., Ibraimova Zh.U., Akbayeva D.N., Bugubayeva G.O., Polimbetova G.S.</i> The absorption of phosphorous hydrogen by solutions of copper (I, II) salts. Message 1.	36
<i>Borangaziyeva A.K., Abdreimova R.R., Akbayeva D.N., Ibraimova Zh.U., Bugubayeva G.O., Polimbetova G.S.</i> The kinetics and mechanism of phosphine oxidation by oxygen in solutions of copper (i, ii) complexes. Message 2....	42
<i>Bakirova B.S., Akbayeva D.N., Seilkhanova G.A., Borangaziyeva A.K.</i> Features of the complex formation processes between palladium(II) ion and polyvinylpyrrolidone.....	48
<i>Tuktin B.T., Shapovalova L.B., Kubasheva A.Z., Egizbaeva R.I.</i> Non-oxidative conversion C ₁ -C ₄ – hydrocarbons on bimetallic Mo-Zn / Al ₂ O ₃ + ZSM – catalyst.....	55
<i>Konurbaev A.E., Bayeshov A.B., Mirishova A.S., Kadirbayeva A.S.</i> Dissolution of the aluminum electrode in solution HCl + Na ₂ SO ₄ at polarization alternating current.....	62
<i>Bayeshov A.B., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K.</i> Electrochemical behavior of nickel at the anode pulse current polarization in sodium sulfate solution.....	68
<i>Gylymkhan N.T., Zhumagaliyeva S.N., Abilov Zh.A.</i> Preparation of polymeric medicinal forms of extract from plant Tamarix.....	74
<i>Myrzabek A.B., Toktabayeva A.K., Tumabayeva A.M.</i> Study of physic-chemical properties of polycomplexes based on Pluronic.....	81
<i>Ramazanov K.R.</i> Cumene production technology of polycondensation monomers (phenol and acetone): problems, ways of their solution and perspectives for Kazakhstan.....	87
<i>Sartova Zh.E., Sagandykova G.N., Alimzhanova M.B.</i> Determination of preservatives in soft drinks by high performance liquid chromatography.....	96
<i>Seilkhanova G.A., Ussipbekova E.Zh., Berezovski A.V., Utesheva A.A.</i> Influence of polyethylene glycol on the purity degree of cathodic thallium.....	105

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, Д. С. Аленов*
Верстка на компьютере *А. М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 01.06.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
13,25 п.л. Тираж 300. Заказ 4.

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