

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

5 (419)

**ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2016 ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2016 г.
SEPTEMBER – OCTOBER 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 ы
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Итқулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
www.nauka-nanrk.kz / chemistry-technology.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2016

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

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

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

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Казахстан)
Баешов А.Б. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)

«**Известия НАН РК. Серия химии и технологии**».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №**10893-Ж**, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://наука-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

E d i t o r i n c h i e f
doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l b o a r d:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Volkov S.V. prof., academician (Ukraine)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Yergozhin Ye.Ye. prof., academician (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Praliyev K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Bayeshov A.B. prof., corr. member (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., corr. member (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., corr. member (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., corr. member (Kazakhstan)
Toderash I. prof., academician (Moldova)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

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

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

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

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

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 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 5, Number 419 (2016), 5 – 11

UDC 661.961.6

Y.Y. Nurmakonov¹, A.J. McCue², J.A. Anderson², S.S. Itkulova¹, S.K. Kussanova¹¹D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, 142, Kunaev str., Almaty, 050010, Republic of Kazakhstan;²Surface Chemistry and Catalysis Group, Materials and Chemical Engineering, School of Engineering, University of Aberdeen, AB24 3UE, Scotland, United Kingdom**METHANE REFORMING BY CO₂ OR CO₂-H₂O OVER Co-CONTAINING SUPPORTED CATALYSTS**

Abstract: Co-containing catalysts promoted by noble metal and supported on alumina modified with rare earth metal have been studied in dry and combined dry-steam reforming of methane. The effect of the amounts of additive – noble and rare earth metals on the catalyst performance in both dry and combined reforming of methane have been assessed. With this aim, the activity and stability of supported cobalt catalysts Co/ γ -Al₂O₃ modified with various amounts of M and R additives have been investigated under atmospheric pressure, GHSV= 1000hr⁻¹, varying the process temperature within 300-800°C. It has been shown that modified catalysts exhibit a high stable activity for the production of syngas with a variety of H₂/CO ratios depending on a type of process and its conditions.

Keywords: methane dry reforming, combined dry-steam reforming, Co-containing catalyst, syngas.

Introduction

The considerable use of fossil fuels dictates the development of alternative technologies based on non crude oil feedstock with minimum environmental impact. Syngas (a mixture of hydrogen and carbon monoxide) seems to be an important step of manufacturing chemicals, as well as liquid fuels *via* Fischer-Tropsch (FT) synthesis [1]. Methane, mostly, is a main raw material and its price and availability affect the economics of syngas production [2]. Therefore, methane containing feedstock as natural gas, biogas etc. is becoming a critical carbon-based energy source. Methane is a major constituent of natural gas, making up to 98% of the gas depending on its source, also it is a main component of biogas and processes based on them will become more vital in the near future [3]. The most common processes to convert methane into syngas are steam reforming (1), partial oxidation (2), and dry reforming (3) [4, 5]:



Among these processes, dry reforming is more attractive because it produces syngas with the H₂/CO ratio close to unity which suitable for oxo-synthesis, and FT synthesis [6, 7]. From environmental point of view, methane and carbon dioxide are two main greenhouse gases their involving to process contributes to carbon footprint reduction.

The dry reforming of methane is typically followed by reverse water-gas shift reaction (4), and it appears to be the most important because of its dependence on the product hydrogen [8]:



Due to the DRM works in presence of high concentrations of carbon-containing compounds which lead to deactivation of the catalyst as carbon deposition, originating from methane decomposition (5) and the Boudouard's reaction (6) [9]:





The coke deposition problem can be overcome either by developing catalysts that minimize coke formation, by adding steam or oxygen and working at low temperatures; the reaction (5) is thermodynamically limited under these conditions [10].

Research on the catalyst development for the dry reforming of methane deals with the exploration of catalysts, which are highly effective and stable to carbon deposition, sintering and forming of inactive chemical species. DRM was first studied by Fischer and Tropsch on Ni- and Co-based catalysts [11], afterwards a large number of catalysts have been tested and it has been demonstrated that all members of group VIII metals with the exception of osmium, perform activity towards this reaction, among these metals Rh and Ru have superior activity and stability, as respects, high cost of these catalysts, noble metals on the whole, prevents their industrial application [12, 13].

Numerous studies of supported cobalt catalysts have been published for developing high active and stable catalyst, factors as the preparation technique, the addition of promoter, the choice of support were investigated to improve efficiency.

Supported cobalt catalysts have good stability against temperature changes. Also the mechanism of carbon deposition on Co is probably different from that on Ni [12]. Co-based catalysts are potential alternative catalysts.

In the present study, the effect of various amounts of noble metal – M and R – rare earth metal on Co-based catalyst was investigated.

Experimental

The polymetallic Co-containing catalysts were prepared by impregnating alumina with a solution containing metal salts followed by thermal treatment. The total content of Co+M metals was 5 wt.%. The amount of noble metal – M is indicated as a percentage by mass based on metal content (Co+M). The mass ratio of Co: M varied from 95:5 to 9:1. The amount of rare earth metal (R) was 2 and 5 wt.%.

The physico-chemical properties of the catalysts were studied using TPR and nitrogen adsorption/desorption isotherms.

TPR profiles of the samples were recorded with ThermoScientific TPDRO 1100 equipped with a TCD detector. The TPR profiles were obtained by exposing the samples to 5% H₂ in N₂ at a flow rate of 20 ml/min while the temperature was increased from ambient to 800°C at 5°C/min.

The processes were carried out in a laboratory flow quartz reactor with programmed heating and a controlled feeding velocity, operated at atmospheric pressure, the volume of catalyst was 6 mL. The temperature was varied from 300 to 800°C; the ratio of CH₄/CO₂ was 1, and the gas hourly space velocity (GHSV) was 1000 h⁻¹. Steam was added in amount 20% (vol.) in combined dry-steam reforming of methane (or biforming of methane). Duration of the catalyst test was 8-100 hours.

The initial and final reaction products were analyzed by on-line GC. The liquid products were collected in a special cooling trap and analyzed after the process.

The conversion degrees of methane (X_{CH₄}, %) and carbon dioxide (X_{CO₂}, %), calculated according to formulas 1 and 2, were used to determine and compare the catalysts activity.

$$X_{\text{CH}_4} = ([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{fin}}) * 100\% / [\text{CH}_4]_{\text{in}} \quad (\text{formula 1})$$

$$X_{\text{CO}_2} = ([\text{CO}_2]_{\text{in}} - [\text{CO}_2]_{\text{fin}}) * 100\% / [\text{CO}_2]_{\text{in}} \quad (\text{formula 2})$$

Where [CH₄] and [CO₂] are the concentrations of CH₄ and CO₂ respectively, and the subscripts *in* and *fin* refer to initial feed and final products, respectively.

The conversion of water was not calculated because of the complexity resulting from differentiating between unreacted water and water formed due to the secondary reactions.

Results

1. Catalyst test

To identify the effect of additives on Co alumina supported catalyst, the monometallic 4%Co/Al₂O₃ was investigated in methane dry reforming. The effect of the temperature on the dry reforming of methane over 4%Co/Al₂O₃ is shown in Figure 1. The catalyst does not exhibit a high activity in the process at

temperature lower than 800°C. The conversion of methane and carbon dioxide grows from 5.8 to 13.0% while temperature increases from 400 to 750°C (Figure 1).

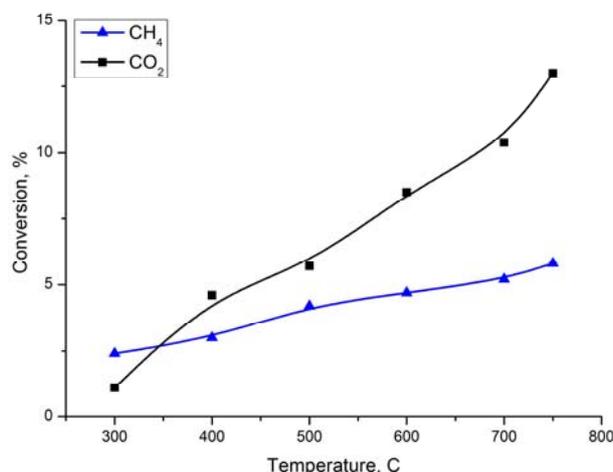


Figure 1 – Effect of the temperature on dry reforming of methane over the 4%Co/Al₂O₃ catalyst

The monometallic 4%Co/Al₂O₃ catalyst is not active in combined dry-steam reforming of methane. Methane conversion is not high at 5%. The possible reason of that is formation of inactive Co hydroxides observed by TEM [15].

To modify Co-containing catalysts the additives of noble metal and rare earth metal were introduced to the catalyst composition. Compared to the monometallic catalyst modified catalysts showed significant activity in the dry reforming of methane. It can be observed (Figure 2a) that all modified catalysts exhibited a methane conversion of above 93.3%. The superior activity among them 5%Co-M (9:1)/Al₂O₃-5%R and 5%Co-M(95:5)/Al₂O₃-5%R catalysts have shown in conversion of CH₄-CO₂.

In Figure 2b, it is shown that complete conversion of carbon dioxide was observed over all the catalysts in the dry reforming of methane. It should be noted, CO₂ conversion is higher compared to methane conversion. The syngas with a ratio H₂/CO close to unity is a main feature over all the tested polymetallic catalysts.

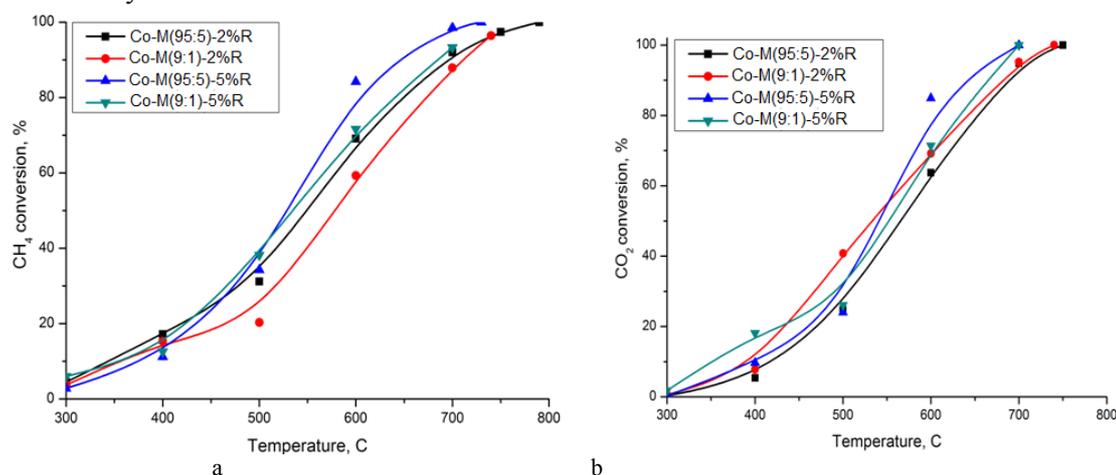


Figure 2 – Effect of the temperature on the degree of conversion of methane (a) and carbon dioxide (b) in the dry reforming

The same effect of the temperature on combined dry-steam reforming was observed over the catalysts (Figure 3). Comparison of the dry reforming and bireforming of methane over the catalysts demonstrates that complete methane conversion is achieved at lower temperature in bireforming. For instance, the complete conversion of both CH₄ and CO₂ over the Co-M(95:5)-2%R/Al₂O₃ in the dry reforming of methane was achieved at 790°C while in the bireforming the complete conversion was lower

by 90°C. Also, this pattern can be seen on the Co-M/Al₂O₃-R catalysts with a higher content of rare earth metal – 5% and ratio of Co-M varied within 90-95:5-10, where difference between temperatures of complete methane conversion in DRM and bi reforming is 20°C. Syngas enriched in hydrogen formed during bireforming of methane, and the ratio of H₂/CO reached a value is 2.1. Syngas with such a ratio is suitable for FT synthesis.

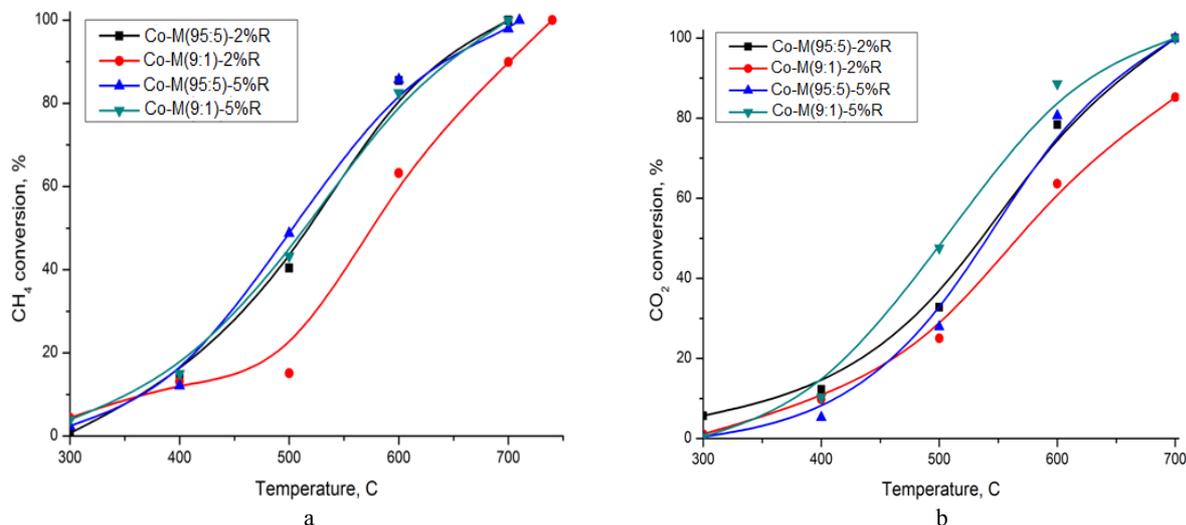


Figure 3 – Effect of temperature on the degree of conversion of methane (a) and carbon dioxide (b) in the combined dry-steam reforming of methane

To determine the stability, the catalysts with varied amount of noble metals: 5%Co-M(95:5)-5%R and 5%Co-M(9:1)-5%R catalysts have been taken. The results of the long-term study of the catalysts in both DRM and bireforming are presented for the catalyst with higher and lower content of noble metal in Figures 4 and 5 respectively. Temperature was increased from 300 to 700°C for the first 8 hours and then was held constant (700°C for more than 70 hours).

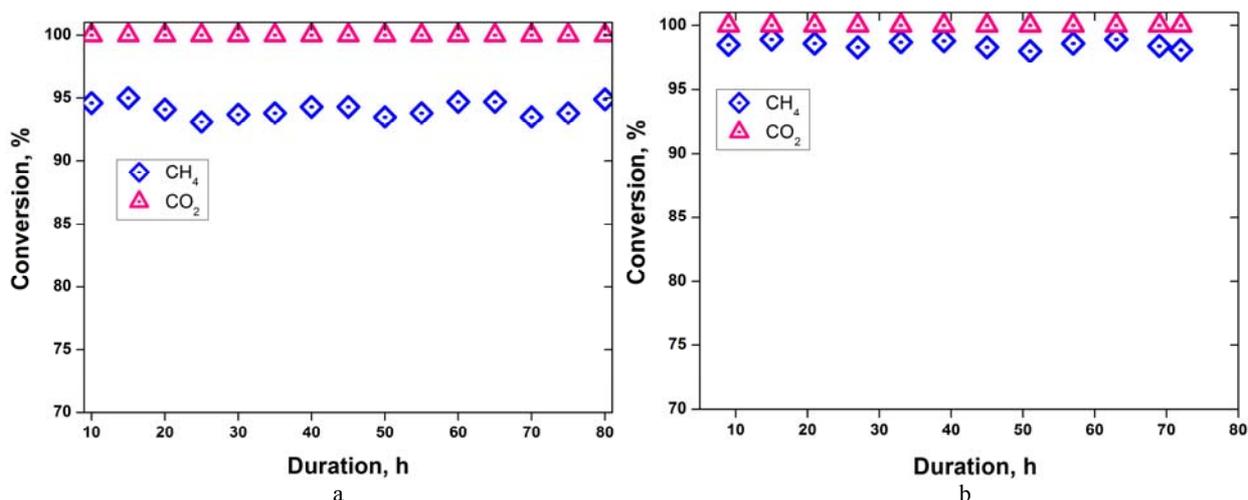


Figure 4 – Dependence of methane and carbon dioxide conversion on the time on stream in (a) DRM and (b) bireforming over the 5%Co-M(9:1)/Al₂O₃-5%R catalyst at CH₄/CO₂=1, GHSV=1000h⁻¹, t=700°C

During the test the catalysts retained its activity and produced syngas with the same selectivity. The average CH₄ conversion was higher in the bireforming than in the DRM over both the catalysts.

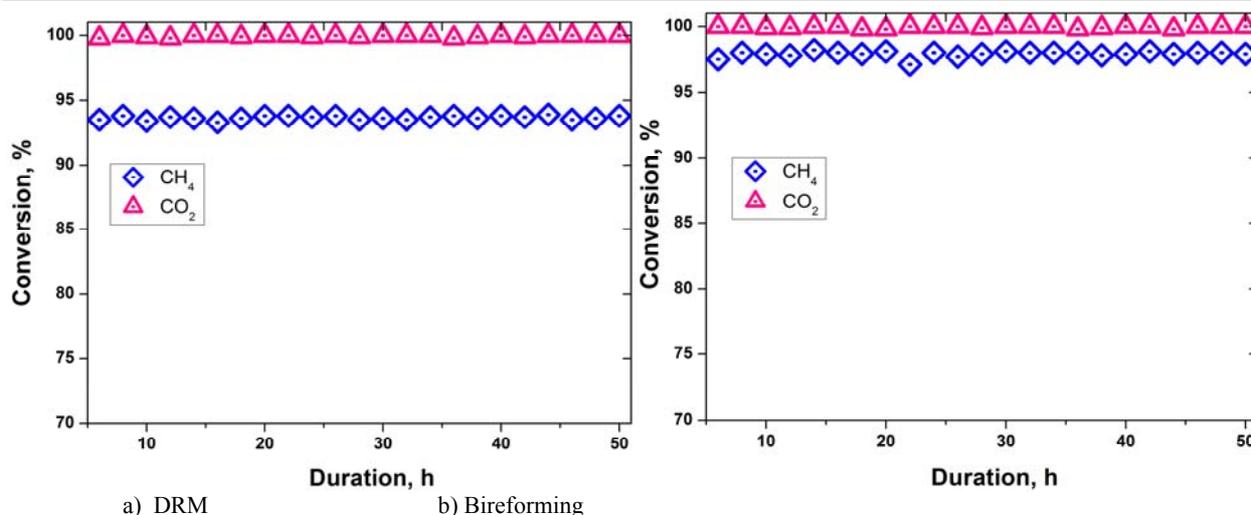


Figure 5 – Dependence of methane and carbon dioxide conversion on time on stream in the DRM and bireforming over the 5%Co-M(95:5)/Al₂O₃-5%R catalyst at CH₄/CO₂=1, GHSV=1000hr⁻¹, t=700°C

2. Catalyst characterization

Both additives – M and R has an effect on Co reproducibility.

The TPR profiles of the catalysts are shown in Figure 6. The area under the TPR curve is directly proportional to the amount of hydrogen consumed. According to the literature, the reduction of pure Co₃O₄ takes place as a two-step reduction process *via* Co₃O₄→CoO→Co⁰ [14]. The peak observed at 276-400°C for 4.5%Co/Al₂O₃ catalyst was attributed to the reduction of Co₃O₄→CoO/Co⁰ and the peak seen at 400-750°C was attributed to the reduction of CoO→Co⁰ or Co₃+ and CoO-Al₂O₃ to Co⁰.

Bimetallic samples exhibited a complex reduction profile. The addition of noble metal – M has a significant effect on the reducibility of cobalt supported alumina catalyst. The temperature of Co oxides reduction is shifted to lower values. This shift is increased with increasing amount of M. Two main reductive peaks were observed at 223, 344°C for 5%Co-M(9:1)/Al₂O₃ and 233, 362°C for the catalyst with less amount of M – 5%Co-M(95:5)/Al₂O₃.

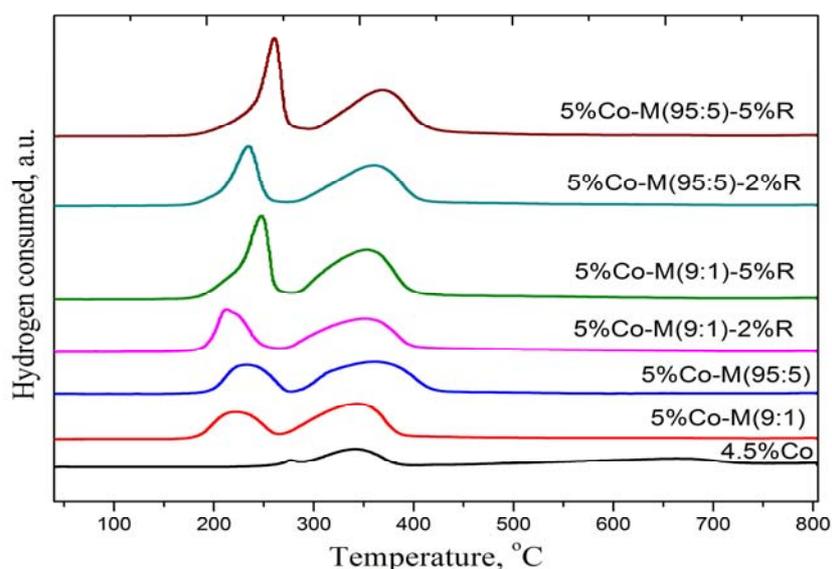


Figure 6 – H₂-TPR profiles of the catalysts

Introduction of rare earth metal to the Co-M/Al₂O₃ catalyst is accompanied with substantial increase in the hydrogen consumption.

Discussion

Temperature plays the most important role for CH₄ reforming, because of its endothermic characteristics. In both DRM and bireforming increasing temperature substantially enhances CH₄ conversion. Comparison of DRM and bireforming of methane over the studied catalysts shows that bireforming (combined dry-steam reforming) of methane is more effective process from the point of view of lower temperature of complete methane conversion. In the combined reforming higher CH₄ conversion can be achieved at the same temperatures that in accordance with our earlier work [16]. It should be noted that this is characteristic for the certain catalysts. Monometallic Co-containing catalyst is not active in combined reforming of methane.

The additional advantage of bireforming process is controlling a ratio of H₂/CO, which is a critical one for further syngas application.

Also, the positive effect of steam is in removal of surface carbon.

TPR data prove the promotion effect of noble metal on Co reproducibility. The temperatures of Co oxides reduction are significantly shifted to the lower values. That can be explained by formation of new type of active bimetallic Co-M particles.

The introduction of rare earth metal assists to the strengthening reduction of the Co-particles. That can be a reason of higher activity and stability of the studied catalysts in DRM and combined reforming in comparison with the monometallic catalysts.

Conclusions

The studied catalysts perform a high stable activity in both the processes – dry and combined dry-steam reforming of methane.

The addition of noble metal allowed increasing the activity and stability of Co/Al₂O₃ catalyst.

The role of the rare earth metal is in stabilizing the high dispersed and reduced state of Co over the alumina.

Acknowledgment

Authors are grateful to the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan granted this research (Grant # 5433/ГФ-4).

REFERENCES

- [1] M. Usman, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas. Dry reforming of methane: Influence of process parameters. *A review Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, 45, 710-744 (in Eng).
- [2] H. Ay, D. Uner. Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-Co catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2015**, 179, 128-138 (in Eng).
- [3] D. Pakhare, J. Spivey. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chemical Society Review*. **2014**, 43, 7813-7837 (in Eng).
- [4] W.D. Zhang, B.S. Liu, Y.L. Tian. CO₂ reforming of methane over Ni/Sm₂O₃-CaO catalyst prepared by a sol-gel technique. *Catalysis Communications*. **2007**, 8, 661-667 (in Eng).
- [5] S.A. Iwarere, V.-J. Rohani, D. Ramjugernath, L. Fulcheri. Dry reforming of methane in a tip-tip arc discharge reactor at very high pressure. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2015**, 40, 3388-3401 (in Eng).
- [6] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, J.S. Foord, M.L.H. Green, C.P. Grey, A.Y. Murrel, P.D.F. Vernon. Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysts. *Nature*. **1990**, 344, 319-321 (in Eng).
- [7] X. Zhang, C.S.-M. Lee, D.M.P. Mingos, D.O. Hayward. Carbon dioxide reforming of methane with M catalysts using microwave dielectric heating. *Catalysis Letters*. **2003**, 88, 129-139 (in Eng).
- [8] M.F. Mark, W.F. Maier. CO₂ reforming of methane on supported Rh and Ir catalysts. *Journal of Catalysis*. **1996**, 164, 122-130 (in Eng).
- [9] Y.H. Hu, E. Ruckenstein. CH₄ TPR-MS of NiO/MgO solid solution catalysts. *Langmuir*. **1997**, 13 (7), 2055-2058 (in Eng).
- [10] D. Li, Y. Nakagawa, K. Tomishige. Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. *Applied catalysis A: General*. **2011**, 408, 1-24 (in Eng).
- [11] F. Fischer, H. Tropsch. *BrennstoffChemie*. **1928**, 3, 39 (in Eng).
- [12] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos. Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts. *Applied Catalysis*. **1998**, 170, 177-187 (in Eng).
- [13] J.H. Edwards, A.M. Maitra. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Processing Technology*. **1995**, 42, 269-289 (in Eng).
- [14] G. Jacobs, Y. Ji, B. Davis, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall. Fischer-Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles. *Applied Catalysis A: General*. **2007**, 333 (2), 177-191 (in Eng).
- [15] Kussanova S.K., Itkulova S.S., Kenzhebulatov Z.E., Boleubayev Y.A., Tumabayeva A.I. CO₂ reforming of methane over bimetallic Co-M/Al₂O₃ catalysts. *Izv. NAS RK*. **2015**, № 5, 96-103. (in Russ).

[16] Itkulova S.S., Zakumbaeva G.D., Nurmakanov Y.Y., Mukazhanova A.A., Yermaganbetova A.K. Syngas production by biforming of methane over Co-based alumina-supported catalysts. *Catal Today*. **2014**, 228, 194.198 (in Eng).

Е.Е. Нурмаканов¹, А.Ж. McCue², J.A. Anderson², Ш.С. Иткулова¹, Ш.К. Кусанова¹

¹ Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, Катализ және электрохимия институты,
Қонаев көшесі 142, 050010, Алматы, Қазақстан;

²Surface Chemistry and Catalysis Group, Materials and Chemical Engineering, School of Engineering, University of Aberdeen, AB24 3UE, Шотландия, Ұлыбритания

Со-ҚҰРАМДЫ ҚОНДЫРЫЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДА СО₂ НЕМЕСЕ СО₂-Н₂O КӨМЕГІМЕН МЕТАННЫҢ КОНВЕРСИЯСЫ

Аннотация. Бұл жұмыста алюминий оксидіне қондырылған сирек және асыл металдардың қоспала-рымен промотирленген Со-құрамды катализаторлардың активтілігі метанның көмірқышқылды және булы көмірқышқылды риформинг процесінде зерттелді. Көлемдік жылдамдығы – 1000 сағ⁻¹, температура ауытқуы 300-800°C шамасында және атмосфералық қысымда өткізілген метанның сусыз және біріктірілген риформинг процестерінде Со-құрамды катализатордың қасиетіне асыл металл мен сирек элемент қоспасы мөлшерінің әсері анықталды. Зерттелінген катализаторлар Н₂/СО қатынасы процестің түріне және ағу жағдайына тәуелді болатын синтез-газ өндірісінде жоғары тұрақты белсенділікті көрсететіндігі байқалды.

Түйін сөздер: метанның сусыз риформингі, біріктірілген көмірқышқылды риформинг, Со-құрамды катализатор, синтез-газ.

Е.Е. Нурмаканов¹, А.Ж. McCue², J.A. Anderson², Ш.С. Иткулова¹, Ш.К. Кусанова¹

¹Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Кунаева 142, 050010, Алматы, Казахстан;

²Surface Chemistry and Catalysis Group, Materials and Chemical Engineering, School of Engineering, University of Aberdeen, AB24 3UE, Шотландия, Великобритания

КОНВЕРСИЯ МЕТАНА ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА ИЛИ СО₂-Н₂O НА Со-СОДЕРЖАЩИХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация. В данной работе изучена активность Со-содержащих катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, промотированных добавками благородного и редкоземельного металлов, в процессах углекислотного и пароуг-лекислотного риформинга метана. Определено влияние количества добавок – благородного металла и редкоземельного элемента на поведение Со-содержащего катализатора в процессах сухого и комбинированного (СО₂-Н₂O) риформинга метана, проводившихся при атмосферном давлении, объемной скорости – 1000 ч⁻¹ и варьировании температуры в пределах 300-800°C. Обнаружено, что изученные катализаторы проявляют высокую стабильную активность в производстве синтез-газа, соотношение Н₂/СО, в котором зависит от вида процесса и условий его протекания.

Ключевые слова: сухой риформинг метана, комбинированный паро-углекислотный риформинг, Со-содержащий катализатор, синтез-газ.

Сведения об авторах:

Нурмаканов Ержан Еслямбекович – магистр техники, докторант, e-mail: yerzhan.nurmakanov@gmail.com

Иткулова Шолпан Сембаевна – к.х.н., ассоц. профессор, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В Сокольского, г. Алматы, e-mail: sholpan.itkulova@gmail.com

Джеймс Артур Андерсон – PhD, профессор, Университет Абердина, г. Абердин, Шотландия, Великобритания, e-mail: j.anderson@abdn.ac.uk

Алан Маккью – постдок, научный сотрудник, Университет Абердина, г. Абердин, Шотландия, Великобритания, e-mail: j.mccue@abdn.ac.uk

Кусанова Шолпан Канатовна – магистрант, бакалавр химической технологии, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В Сокольского, г. Алматы, e-mail: sholpan.kussanova@gmail.com

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 12 – 20

UDK 541.13+621.383

**M.B. Dergacheva¹, G.M. Khussurova¹, D.S. Puzikova¹,
R.R. Nemkaeva², V.I. Yaskevich¹, K.A. Mit³**

¹D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC, 142, Kunaev Street, Almaty 050010, Kazakhstan;

²RSE “Al-Farabi Kazakh National University”, “National Nanotechnology Laboratory of Open Type”71
Al-Faraby,71, Almaty 050040, Kazakhstan;

³ LTD “Institute of Physics and Technology”11 Ibragimov str., Almaty 050032, Kazakhstan
E-mail: d.puzikova@ifce.kz

THE INFLUENCE OF SAS ON CdSe THIN FILMS ELECTRODEPOSITION

Abstract: The nanostructured cadmium selenide films have been deposited from sulfuric acid electrolyte to [glass/FTO] substrates with a thin layer of fluorinedoped tin oxide applied to the electrodes as a conductive layer. Positive influence of additives in lignosulphonate electrolyte on the properties of deposited photosensitive CdSe films is shown. An increase in the temperature is found to affect positively the deposition rate and structure of CdSe deposits obtained. The established optimal parameters of CdSe electrodeposition process are as follows: 50°C temperature, maintaining permanent potential at -0.7V (Ag/AgCl), and deposition within 20 minutes.

The composition and morphology of obtained surface films have been studied using the electronic scanning microscopy (JSM-6610, JEOL) with x-ray attachment and atomic electron spectroscopy (JSPM 5200, JEOL). The micrographs of surface confirm the improved uniformity of coating with no damage, and the grain size is 100-400 nm if the electrodeposition is conducted from the electrolyte in the presence of sodium lignosulphonate at 50°C temperature. Based on the elemental analysis, a conclusion has been made that the stoichiometric composition of deposited films is achieved, (Se: Cd = 49.6:50.4). Raman spectra have been recorded by Raman scattering spectroscopy to determine the phase composition of deposit. Characteristic peaks of CdSe compound have been obtained. The photoelectrochemical behavior of deposited CdSe films at which the anode photocurrent is recorded, has been investigated. It has been confirmed that the semiconductor exhibits n-type conductivity and can be used as a photoanode.

The studies show that the developed technique of CdSe film deposition makes it possible to obtain uniform nanocrystalline films with high photoelectrochemical activity and adjustable type of conductivity, promising for use in regenerative photoelectrochemical converters.

Key words: Solar energy materials, cadmium selenide, organic additives, sodium lignosulphonate.

Introduction

The synthesis of II-VI Group semiconductor particles has experienced tremendous development over the last two decades. Cadmium selenide (CdSe) has also been a subject of much basic research [1,2]. The importance of cadmium selenide as a photovoltaic material is due to its high coefficient of absorption and optimal width of forbidden zone (1,7eV) contributing to the efficient absorption and conversion of solar radiation. The semiconductor is of considerable interest as an active element of photovoltaic devices [2]. CdSe can be used as a promising semiconductor for converting solar energy and creation of optoelectronic devices.

The most remarkable characteristic of semiconductor nanocrystal is the possibility of adjustment of its optical and electronic properties by modifying the controllable particle size. If the size of semiconductor particles is reduced and its surface area to volume ratio increases, the optical and electronic properties of material become highly dependent on the structure of surface [1]. The method of

electrochemical deposition with the specified potential allows one to perform monitoring of the surface condition and its optimization [3-17]. Electrodeposition is a simple and requiring no high energy cost method with a number of advantages. Due to the high accuracy of measurement of charge flowing in the electrochemical cell, the electrodeposition process provides the possibility of high reliability control of thickness and stoichiometric composition of films, which is very important in regulating characteristics such as the semiconductor conductivity type, degree of alloying, width of forbidden zone, etc. The electrochemical method provides also the possibility of obtaining semiconductor films and metals with a high degree of purity, even with the use of source materials not exposed to special treatment. This is because in the process of electrochemical formation of films in parallel there occurs a process of their electrochemical refining. The electrochemical method allows for the deposition on substrates of different shapes and sizes.

Electrodeposition of cadmium and selenium is widely used in the electrochemical synthesis of CdSe cadmium selenide [3-14]. Many studies have focused on the electrochemical synthesis of cadmium selenide in the form of thin films [15 -18], 2D structures [19], nanostructures, including wires [19, 20] sticks [21] and points [22]. The possible impact of nanostructures on the behavior of CdSe anodes in photovoltaic cells has caused an interest in the study of its electrochemical deposition. The development of cheap and efficient way of obtaining cadmium selenide thin films, particularly with nanostructures on the surface is a pressing task.

Typically, the cathode co-deposition of cadmium and selenium is conducted from the aqueous solutions containing, as precursors, soluble salts of cadmium (sulfate, chloride, nitrate), selenious acid (H_2SeO_3), selenites (Na_2SeO_3), or selenosulphate (Na_2SeSO_3) [23-28].

In this work, sodium lignosulphonate is used as an organic additive to improve quality (uniformity and adhesion) of deposited films.

Lignosulphonates are anionic surface-active agents (surfactants) and represent water-soluble lignin sulfo-derivatives. This is a mixture of various salts (mostly sodium) of lignosulphonic acids with an abundant admixture of mineral substances. [29].

Using sodium lignosulphonate, in this paper we propose a new method of electrodeposition of CdSe to obtain nanostructured films with good adhesion to the glass/FTO/ substrate.

Research methods

The electrodeposition of thin films of cadmium selenide is carried out in the potentiostatic mode using a thermostated quartz three-electrode cell, which is a sealed container with divided anode and cathode. The cathode is FTO/glass plates with fluorine doped thin layer of tin oxide applied as a thin layer with 2- cm^2 area. Platinum large-area spiral is used as a counter electrode. The working electrode potential is measured relative to the Ag/AgCl in a saturated solution of KCl. Electrodeposition is carried out in a sulfuric acid electrolyte containing salts of cadmium and selenium in the ratio of ions Cd: Se = 45:1, the concentration of sodium lignosulphonate (LSN) is 9 g/l. The experiment is conducted at 25 $^{\circ}\text{C}$ or 50 $^{\circ}\text{C}$ temperatures of solution to be adjusted by thermostat.

After electrodeposition, all samples are studied using SEM. The JEOL (Japan) electronic scanning microscope with JSM 6610 LV microanalysis possibilities is used for this purpose.

The atomic force microscope, JSPM-5200 (JEOL) is used to study the surface morphology.

The combined Solver Spectrum system is used to study the obtained samples by Raman Spectroscopy and Raman Spectra records. It represents an automated scanning probe and confocal Raman microscope designed for a broad range of studies (lattice 150/500, 600/600, 1800/500; lasers 473, 532 and 633 nm).

For all of the obtained films, photocurrents are recorded and the type of conductivity is defined. The study of photoelectrical properties is conducted using 0.3 M Na_2SO_3 solution MCS when illuminated with 50W polychromatic light and in the dark on the «Interface 1000» plant. Transmission spectrums were obtained with two beam spectrophotometer СФ-256 УВИ (190- 1200) nm (LOMO, Russia).

Results and Discussion

Figure 1 compares the results of electron microscopy and energy spectrum of distribution of elements for CdSe films deposited on glass/FTO, in three different environments: sulfuric acid electrolyte at 25 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 1a), the same electrolyte with addition of 9 g/l sodium LSN (Fig. 1b) at 25 $^{\circ}\text{C}$, and electrolyte with addition of 9 g/l of sodium LSN at 50 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 1c). The micrographs of sample surface show the films

obtained in the presence of sodium LSN at 50°C to be more homogeneous; the inter grain boundaries are well-pronounced, the particle shape is identical, and the grain size is 100-400 nm. The coating is uniform, with no change in the topography and no discontinuity.

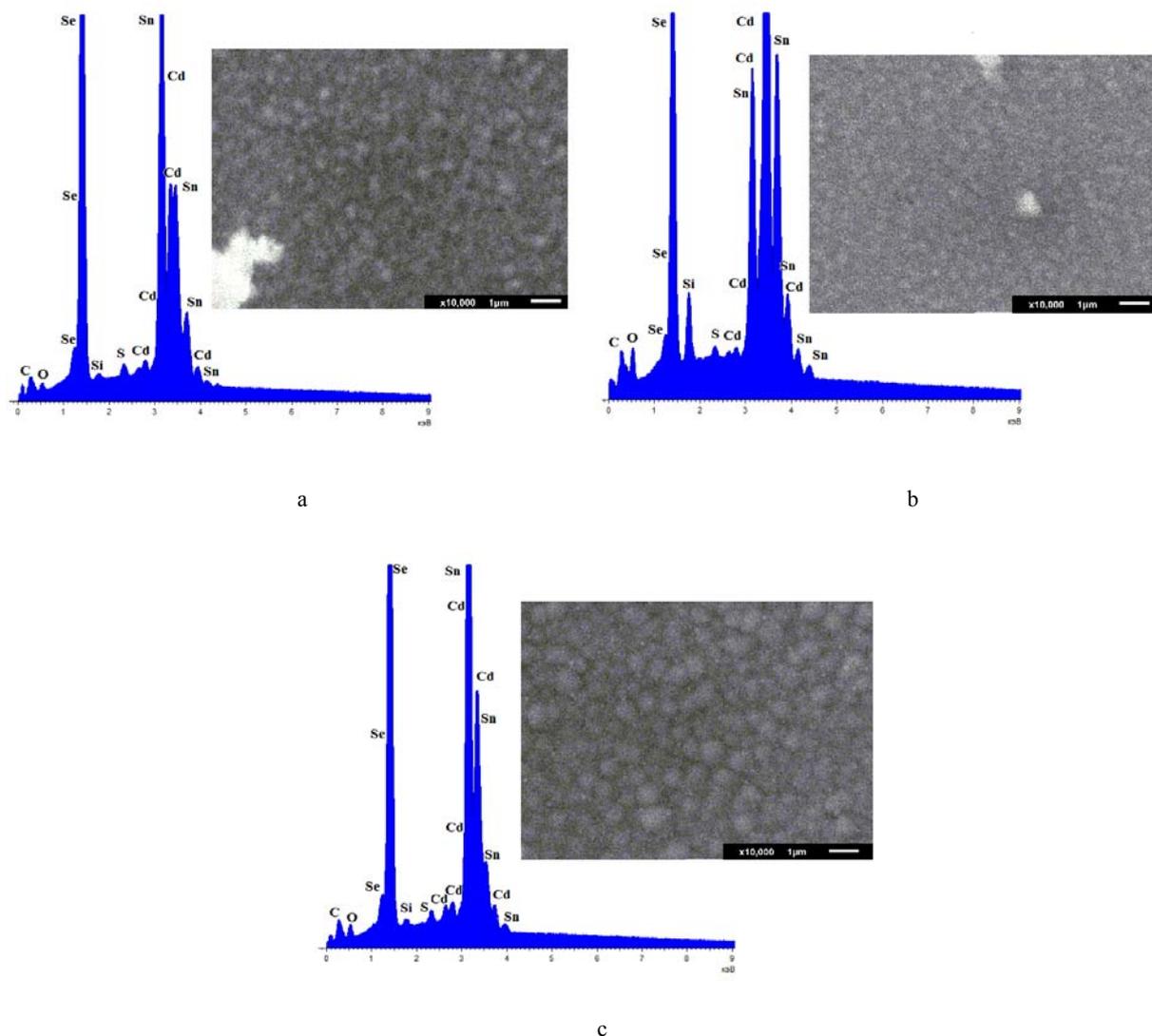


Figure 1 - EDAX diagrams and SEM micrographs of the surface of deposited CdSe films a) without using sodium LSN, 25° C; b) in the presence of sodium LSN, 25° C; c) in the presence of sodium LSN, 50 °C

Table 1 – Elemental composition of CdSe films electrodeposited from sulfuric acid electrolyte within 20 minutes

Presence of organic additive (LSN) in electrolyte	No	9 g/l	9 g/l
Deposition temperature	25 °C	25 °C	50°C
Composition	Cd	43.6	50.4
	Se	56.4	49.6

Based on the elemental analysis (table 1), it is concluded that the additives in sodium LSN electrolyte as surfactants and an increase in the deposition temperature up to 50°C make it possible to achieve the nearest stoichiometric composition (Se: Cd = 49.6:50.4). The deposition time for all experiments was equal to 20 minutes. Only at 50°C, the stoichiometric composition is achieved in the electrolyte under

these conditions with LSN additive. At a temperature of 25°C, in the electrolyte with sodium LSN and in the absence of this organic additive, a deviation from stoichiometry is substantial and is respectively ± 12.14 at.%, ± 6.43 at.%, ± 12.14 at.% and ± 6.43 at.%.

The electrodeposited samples of CdSe/FTO glass were studied by Raman scattering spectroscopy to determine the phase composition of deposit (Figure 2).

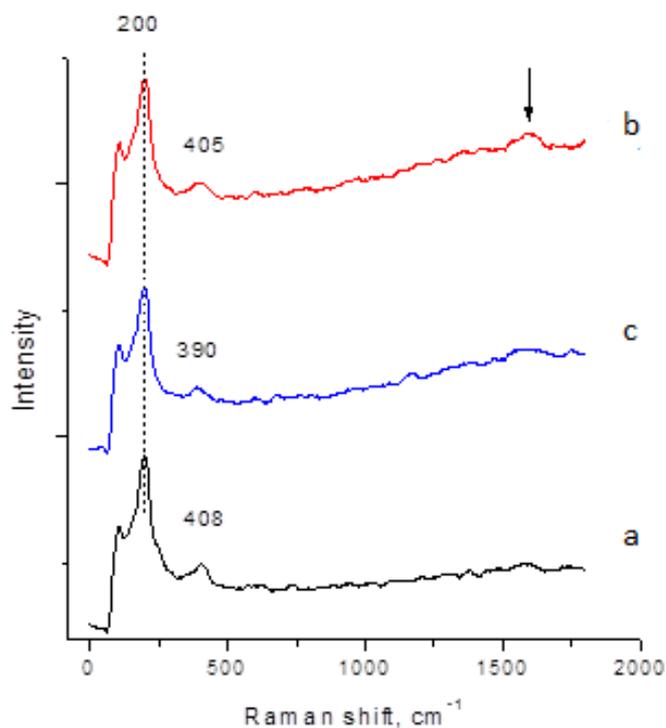


Figure 2 - Resonant Raman spectra of the CdSe thin films a) without using sodium LSN, 25° C; b) in the presence of sodium LSN, 25° C; c) in the presence of sodium LSN, 50 °C

Based on the analysis of Raman Spectra it has been found that the peak at 200 cm^{-1} corresponds to the basic vibrational (longitudinal) LO mode of CdSe structure vibrations. The peak in ~ 400 cm^{-1} region corresponds to the second order 2LO mode. The broad peak in 1600 cm^{-1} region corresponds to amorphous carbon.

Based on these data, it is established that all three samples conform to CdSe phase.

In addition, it is noted that in the case of cadmium selenide sample deposited at 25°C in the presence of sodium LSN additive some observes weak luminescence in a high-frequency spectrum.

Figure 3 presents the results of the study of films by the atomic force microscope. In the case of sample deposited from the electrolyte containing sodium LSN at 50°C (Figure 3 c), the surface of deposited CdSe film consists of identical rounded particles, whereas the coating of samples obtained under other conditions (Figure 3a, 3b) is non-uniform, and the grains have no clear boundaries.

By the SEM method in the "cross section" mode it has been determined that the thickness of samples ranges from 680 to 820 nm (Figure 3d). A difference in the thickness of coating of all deposits varies in the range of ± 75 nm.

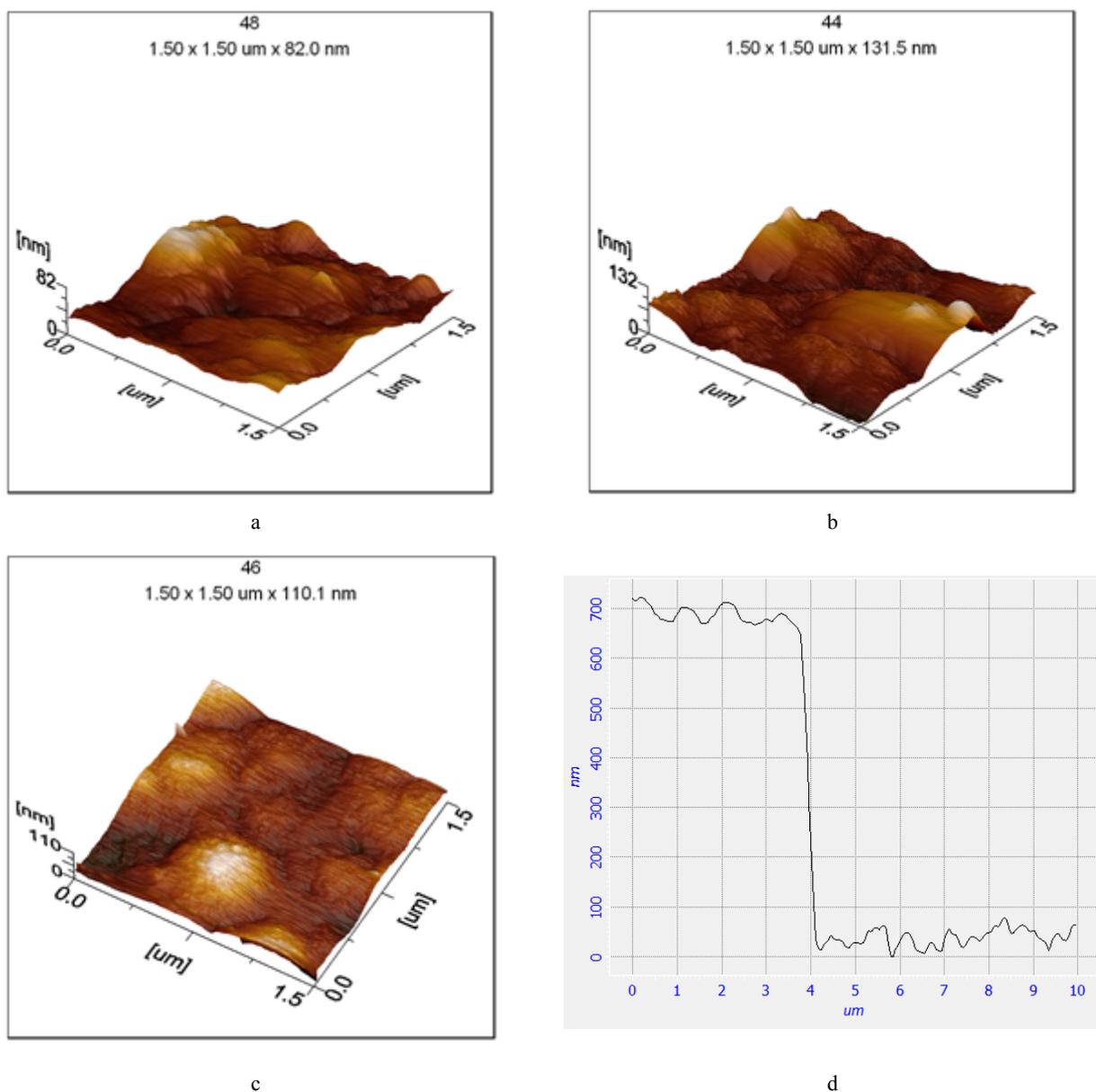


Figure 3 – Micrograph of surface obtained on ASM for CdSe thin films prepared by electrodeposition a) without using sodium LSN, 25° C; b) in the presence of sodium LSN, 25° C; c) in the presence of sodium LSN, 50 °C d) height profile for CdSe thin films prepared by electrodeposition in the presence of sodium LSN, 50 °C

An important optical parameter for characterization of compound semiconductor is a band gap. This value for electrodeposited CdSe films has been determined based on the transmittance spectra obtained using the spectrometer СФ-256 УВИ (190- 1200) nm (LOMO, Russia). (Figure 4).

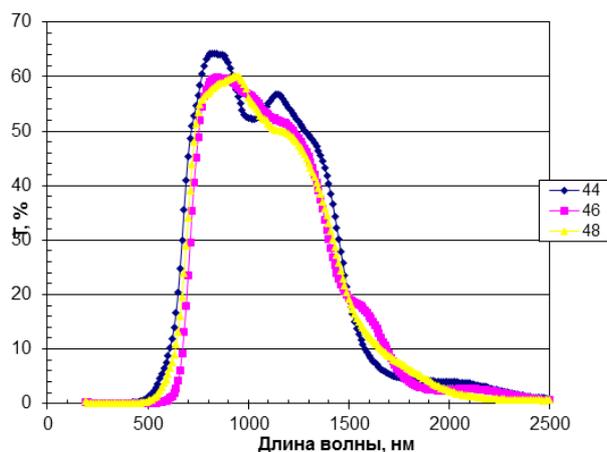
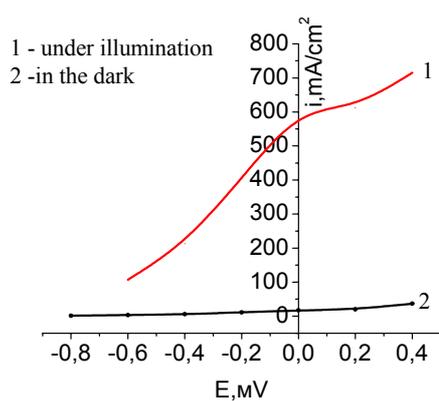
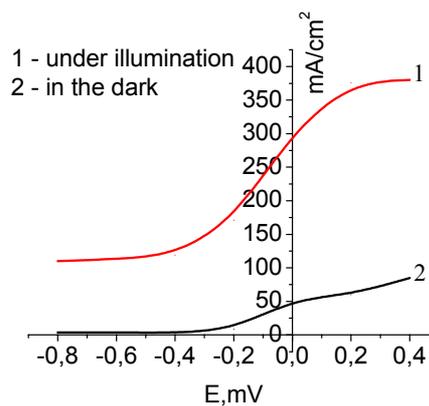


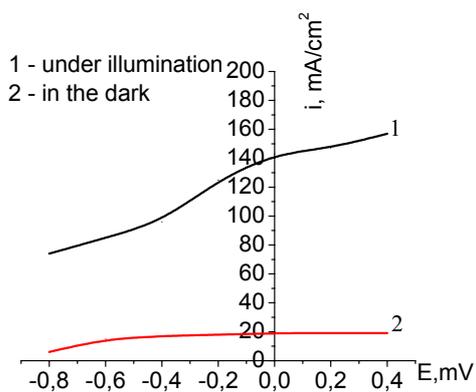
Figure 4 –Transmittance spectrum of CdSe films/FSnO₂/glass obtained at E=-0.7V within 20 min a) without using sodium LSN, 25° C; b) in the presence of sodium LSN, 25° C; c) in the presence of sodium LSN, 50 °C



a



b



c

Figure 5 - Current density vs. electrochemical potential given by CdSe thin films prepared by electrodeposition a) without using sodium LSN, 25° C; b) in the presence of sodium LSN, 25° C; c) in the presence of sodium LSN, 50 °C

Photosensitivity of electrodeposited CdSe films has been investigated using the photo electrochemistry method in 0.3M Na₂SO₃ with illumination by 50W polychromatic light. Figure 5 show the photocurrent curves for the samples of CdSe thin films obtained under various conditions of deposition (at 25⁰C and 50⁰C in the presence of surfactant (sodium LSN) and without it. One can see that under illumination, anode photocurrents are recorded for all samples. The photocurrents (curves 1) grow on potential sweep to the area of positive values and are much larger than the values (curves 2) obtained in the dark for the same samples.

The photoelectrochemical study of CdSe films deposited under illumination by polychromatic light has shown that the obtained semiconductor exhibits n-type conductivity.

The comparison of photocurrent values indicates that the photoelectrochemical activity of nanocrystalline films electrodeposited at 50⁰C in the presence of lignosulfonate appears 2 times higher than that of those deposited in the absence of LSN additives.

The developed technique of CdSe film deposition makes it possible to obtain deposits with high photosensitivity and adjustable type of conductivity.

Conclusion

A new composition of electrolyte for electrodeposition of CdSe FTO/glass thin films has been developed. Electrodeposition of nanostructured cadmium selenide films from sulfuric acid electrolyte to glass /FTO substrate has been carried out.

Positive effect of sodium LSN additives in the electrolyte on the properties of deposited CdSe photosensitive films is shown.

The optimum process parameters for the electrodeposition of CdSe are as follows: 50⁰C temperature, maintaining permanent potential at -0.7V (Ag/AgCl), and deposition within 20 minutes.

The composition and morphology of the surface of obtained films have been investigated by means of electronic scanning microscopy (JSM-6610, JEOL) with x-ray attachment and atomic electron spectroscopy (JSPM 5200, JEOL). Micrographs of the surface have confirmed the improved uniformity of coating with no discontinuity; the grain size is 100-400 nm if the electrodeposition of electrolyte is conducted in the presence of sodium LSN at 50⁰C temperature. Based on the elemental analysis, a conclusion is made that the stoichiometric composition of deposited films has been achieved (Se: Cd = 49.6:50.4).

The formation of CdSe phase has been confirmed by the Raman Spectroscopy method.

Based on the photovoltaic measurements, it is found that CdSe films deposited under optimal conditions show photoactivity 2 times higher than the samples obtained with conventional sulfuric acid electrolyte.

It has been confirmed that the semiconductor is characterized by n-type conductivity and can be used as a photoanode.

The developed new method of deposition of CdSe films makes it possible to obtain uniform nanocrystal films with high photoelectrochemical activity and adjustable type of conductivity, which are promising for use in photo-electrochemical converters of regenerative type.

Aknowlegement

The work was financially supported by the state program of scientific researches of the Republic of Kazakhstan, grant Committee of Science, MES RK GF4/217.

REFERENCES

- [1] Kazacos M.S., Miller B. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 2378-2381. (in Eng).
- [2] Lincot D. *Thin Solid Films.* **2005**, 487, 40-48. (in Eng).
- [3] Boudreau R.A., Rauh R.D. *Solar Energy Materials.* **1982**, 7, 385-391. (in Eng).
- [4] Houston G.L., Mc Cann J.F., Heuemann D. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 129, 37-47. (in Eng).
- [5] Kazacos M.S. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 148, 233-239. (in Eng).
- [6] Cocivera M., Darkowski A., Love B. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 131, 2514-2517. (in Eng).
- [7] Tomkiewicz M., Ling., William S. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 129, 37-47. (in Eng).
- [8] Singh K., Upadhyay D.N. *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, 5, 531-532. (in Eng).
- [9] Bhardwaj R.C., Jadhav C.M., Khan M.M. T. *Solar cells.* **1985**, 13, 293-300. (in Eng).
- [10] Krissin A.N., Doan V.V., Klein J.D. et al. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 1015-1020. (in Eng).
- [11] Loizos Z., Spyrellis N., Maurin G. *Thin Solid Films.* **1991**, 204, 139-149. (in Eng).

- [12] Myung N., De Tacconi N.R., Rajeshwar K. *Electrochemistry Communications*. **1999**, 1,42-45. (in Eng).
- [13] Wei C., Rajeshwar K. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, L40-L41. (in Eng).
- [14] Wei C., Bosc C.S.C., Rajeshwar K. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 327,1-2. P. 331-336. (in Eng).
- [15] Kutzmutz St., La'ng G., Heusler K.E. *ElectrochimicaActa*. **2001**, 47, 955-965. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00794-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00794-0)(in Eng)
- [16] Bie'nkowski K., Strawski M., Maranowski B., Szklarczyk M. *Electrochim/ Acta*. **2010**, 55, 8908-8915. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.024>. (in Eng).
- [17] Ethenakis V., Fuhrmann M., Heiswer J., Lanzirotti A., Fitts J., Wang W *Progr. Photovolt.: Res. Appl.* **2005**, 13, 713. (in Eng).
- [18] Kovalev A.A., Zhvavyj S.P., Zykov G.L. *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. – **2005**, 39, 1345-1349. (in Russ).
- [19] Birkmire R.W., Eser E. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 625. (in Eng).
- [20] Gopakumar N., Anjana P.S., Vidyadharan Pillai P.K. *J. Mater. Sci.* **2010**,45, 6653-6656. (in Eng).
- [21] Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar. *Electrochem. Comm.* **2007**, 9, 1293-1297. (in Eng).
- [22] Dergacheva M.B., Pen'kova N.V., Urazov K.A., Maeva K.A. Jelektrohimicheskie i fotojelektrohimicheskie reakcii tellura i svena pri vosstanovlenii na steklouglerodnom jelektrode. VII mezhdunarodnaja nauchno-prakticheskaja konferencija "Aktual'nye dostizhenija evropejskoj nauki". - Bolgarija, 17-25 ijunya **2011** g. S. 6-21. (in Russ).
- [23] Baban C., Rusu G.I., Prepelita P. *Optoelectronics and Advanced Materials*. **2005**, 7, 817-821. (in Eng).
- [24] Henriquez R., Badán A., Greza P., Mu'noza E., Vera J., Dalchiele E.A., Marotti R.E., Gómez H. *Electrochim. Acta*. **2011**, 56,4895-490. (in Eng).
- [25] Nitshe R., Bolsterli H. N., Lichtensteiger M. *J. Phys. Chem. Solids*. **1961**, P. 199. (in Eng).
- [26] Im S. H., Lee Y. H., Seok S. I. *Electrochim. Acta*. **2010**, 55, 5665-5669. (in Eng).
- [27] Elahi M., Ghobadi N. *Iranian Phys. Journ.* **2008**,1, 27-31. (in Eng).
- [28] Rabcinskij S.M., Ragojscha G.A., Strel'cov E.A. Katodnoe osazhdenie kadmija na poverhnost' polikristallicheskogo p-Se: sopostavlenie temnovogo i fotojelektrohimicheskogo processov // Sviridovskie chtenija. - Вып. 6. Minsk: Izd-vo BGU, **2010**. S. 83-91.(in Russ).
- [29] Brauns F.Je., Brauns D.A. *Himija lignina*. M. **1964**. 855p. (in Russ).

М.Б. Дергачева¹, Г.М. Хусурова¹, Д.С. Пузикова¹, Р.Р. Немкаева², В.И. Яскевич¹, К.А. Мить³

¹ Д. В Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты,
Кунаева 142, Алматы, 050010, Қазақстан;

² Әл- Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университет

«Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зерхана», Әл-Фараби,71, Алматы 050040, Қазақстан;

³ «Физика және Технология Институты», Ибрагимова,11 ,Алматы 050032, Қазақстан

CdSe ЖҰҚА ҚАБЫҚТАРЫН ЭЛЕКТРОТҰНДЫРУЫНА ПАВ-ТЫҢ ӘСЕРІ

Аннотация. Өткізуші қабат ретінде фтормен допирленген қалайы оксидінің жұқа қабаты жағылған [шыны/FTO] электроды табақшаларында күкірт қышқылды электролитте кадмий селенидінің нанокұрылымды қабатын электротұндыру жасалған. Тұндырылған фотосезімталды CdSe қабатының қасиетіне натрий лигносульфатын электролитке қосу оң әсер ететіндігі көрсетілген. Температураны жоғарлату тұндыру жылдамдығына және алынатын CdSe тұнбасының құрылымына оң әсер ететіндігі белгіленді. CdSe электротұндыру процесінің келесідей оптимальды параметрлері анықталды: температура 50⁰С, тұрақты потенциалды ұстау -0,7В (Ag/AgCl), тұндыру 20 минут ішінде.

Алынған қабаттардың құрамы және бетінің морфологиясы рентгендік приставкасы бар электронды сканирлеуші микроскопия (JSM-6610, JEOL) және атом электронды спектроскопия (JSPM 5200,JEOL) әдісімен зерттелген. Егер электротұндыру натрий лигносульфаты бар элетролитте 50⁰С температурада жасалса, онда беттің микрофотографиясы жабынның біртектілігінің бұзылусыз өсуін анықтайды, дөңгелектердің өлшемі 100-400 нм құрайды. Элементтік анализді негізге ала отырып тұндыратын қабаттардың стехиометриялық құрамыны жеттік деген қортынды жасалды (Se:Cd = 49,6:50,4). Тұнбаның фазалық құрамын анықтау үшін комбинационды шашырату әдісімен Раман спектрлері жазылды. CdSe қосылысына тиісті пиктер алынды. Тұндырылған CdSe қабаттарының анодты фототокты тіркейтін фотоэлектрохимиялық қылықтары зерттелген және жартылай өткізгіш *n*-типті өткізгіштікпен сипатталатыны және фотоанод ретінде қолдануға болатыны дәлелденді.

Зерттеулер жасалған CdSe қабатын тұндырудың әдісі жоғары фотоэлектрохимиялық белсенділікке ие, біртекті нанокристалды қабаттарды алуға және регенераторлық типтегі фотоэлектрохимиялық түрлендіруде қолдануға тиімді өткізгіштік типін басқаруға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: күн энергиясының материалдары, кадмий селениді, органикалық қоспалар, натрийдің лигносульфаты.

М.Б. Дергачева¹, Г.М. Хусурова¹, Д.С. Пузикова¹, Р.Р. Немкаева², В.И. Яскевич¹, К.А. Мить³

¹ Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Кунаева 142, Алматы, 050010, Казахстан;

² Казахский национальный университет им. аль-Фараби, «Национальная Лаборатория Нанотехнологий Открытого Типа», пр. аль-Фараби, 71, Алматы, 050040, Казахстан;

³ Институт физики и технологии, ул. Ибрагимова, Алматы 050032, Казахстан

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК CdSe

Аннотация: Выполнено электроосаждение наноструктурированных пленок селенида кадмия из сернокислого электролита на подложки [стекло/FTO] электроды, на которых в качестве проводящего слоя нанесен допированный фтором тонкий слой оксида олова. Показано положительное влияние добавок в электролит лигносульфаната натрия на свойства осаждаемых фоточувствительных пленок CdSe. Установлено, что повышение температуры положительно влияет на скорость осаждения и структуру получаемых осадков CdSe. Определены следующие оптимальные параметры процесса электроосаждения CdSe: температура 50⁰С, поддержание постоянного потенциала -0,7В (Ag/AgCl), осаждение в течение 20 минут.

Состав и морфология поверхности полученных пленок исследованы методом электронной сканирующей микроскопии (JSM-6610, JEOL) с рентгеновской приставкой и атомной электронной спектроскопии (JSPM 5200, JEOL). Микрофотографии поверхности подтверждают улучшение однородности покрытия без нарушения сплошности, размер зерна составляет 100-400 нм, если электроосаждение выполнено из электролита в присутствии лигносульфоната натрия при температуре 50⁰С. На основе элементного анализа сделан вывод, что достигнут стехиометрический состав осаждаемых пленок. (Se: Cd = 49,6:50,4). Методом спектроскопии комбинационного рассеяния были записаны Рамановские спектры для определения фазового состава осадка. Получены характерные пики соединения CdSe. Изучено фотоэлектрохимическое поведение осажденных пленок CdSe, при котором регистрируется анодный фототок, и подтверждено, что полупроводник характеризуется *n*-типом проводимости и может использоваться в виде фотоанода.

Исследования показали, что разработанная методика осаждения пленок CdSe позволяет получать равномерные нанокристаллические пленки с высокой фотоэлектрохимической активностью и регулируемым типом проводимости, перспективные для использования в фотоэлектрохимических преобразователях регенеративного типа.

Ключевые слова: материалы солнечной энергии, селенид кадмия, органические добавки, лигносульфанат натрия.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 21 – 27

**Z.A.Mansurov¹, M.I.Tulepov¹, Y.V.Kazakov¹, Sh.E.Gabdrashova¹,
D.A.Baiseitov¹, S.Tursynbek¹, Alan B.Dalton²**¹Al-Farabi Kazakh National University, 050040, Almaty, Kazakhstan²University of Surrey, Department of Physics, Guildford, Surrey GU27XH, United KingdomE-mail: esenjolovna_sh@mail.ru**PYROTECHNIC DELAY COMPOSITION BASED
ON MODIFIED COMPONENTS**

Abstract. Currently, the development of new energy-materials and methods to improve their effectiveness is an important direction in improving special technique. Heterogeneous metallized condensed systems are the basis of most pyrotechnic compositions used in science and technology, and thus improving the efficiency of such systems is the actual scientific and technical problem. One of the most effective ways of obtaining such systems may be an increase in the completeness of the use of components of pyrotechnic compositions by modifying their surface, such as surface modification of metallic fuels. Using the methods of mechano-chemical modification of heterogeneous condensed systems components can actively influence the process of combustion and improve their effectiveness and completeness of use. Delay pyrotechnic composition based on modified mixture consisting of a polymer and metal powder, ammonium nitrate, epoxy resins and barium chromate was developed. In developing the recipes composition is determined by the ratio between the oxidant and fuel, which achieves stable combustion at low speed. Barium chromate was taken as a inhibitor component and was added to composition for reducing burning rate. The mixture was molded and subjected for drying at temperature 25°C for 168 hours. Flash point of composition was determined by the contact method of determining temperature, it is 320°C. Developed delay composition has good properties.

Keywords: combustion, modification, polymer, delay composition.**З.А. Мансуров¹, М.И. Тулепов¹, Ю.В. Казаков¹, Ш.Е. Габдрашова¹,
Д.А. Байсейтов¹, С. Турсынбек¹, Алан Б. Дальтон²**¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040, Алматы, Казахстан;²Суррейский университет, Физический факультет, Гилдфорд, Суррей GU27XH, Великобритания**ПИРОТЕХНИЧЕСКИЙ ЗАМЕДЛИТЕЛЬНЫЙ СОСТАВ
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ**

Аннотация. В настоящее время разработка новых энергонасыщенных материалов и методов повышения их эффективности является важным направлением в совершенствовании специальной техники. Гетерогенные металлизированные конденсированные системы представляют собой основу большинства пиротехнических составов, используемых в науке и технике, и поэтому повышение эффективности таких систем представляет актуальную научно-техническую задачу. Одним из эффективных путей получения таких систем может являться увеличение полноты использования компонентов пиротехнических составов за счёт модификации их поверхности, в частности модификации поверхности металлических горючих. Используя методы механохимической модификации компонентов гетерогенных конденсированных систем, можно активно воздействовать на процесс их горения и повышать их эффективность и полноту использования. Был разработан пиротехнический замедлительный состав на основе модифицированной смеси, состоящий из полимера и порошка металла, аммиачной селитры, эпоксидной смолы и хромата бария. При разработке рецептур состава определялось такое соотношение между окислителем и горючим, при котором достигалось устойчивое горение с малой скоростью. В качестве замедлителя и для снижения

скорости горения в состав был введен хромат бария. Смесь формовали и подвергли сушке при температуре 25°C в течение 168 часов. Контактным методом определения температуры была выявлена температура вспышки состава, которая равна 320°C. Разработанный замедлительный состав обладает приемлемыми свойствами.

Ключевые слова: горение, модификация, полимер, замедлительный состав.

Модификация компонентов является одним из перспективных направлений, позволяющих создавать конкурентоспособную продукцию в области пиротехники и в сфере производства изделий оборонного и народно-хозяйственного значения. Также позволяет оказать существенное влияние на свойства компонентов и на характеристики композиций на их основе. Целенаправленно воздействуя на свойства компонентов, можно существенно улучшить характеристики композиций.

Принцип механического измельчения с механодеструкцией полимеров широко используется в настоящее время для переработки полимерных отходов с целью придания им второй жизни в новых полимерных изделиях [1-3]. Механодеструкция полимеров сопровождается обычно выделением летучих продуктов, регистрируемых хроматографическим и масс-спектрометрическими методами. Для механодеструкции некоторых полимеров характерны реакции передачи нейтрона и распада вторичных радикалов. При упругом деформировании полимера вероятность распада вторичных радикалов увеличивается, появляется возможность развития деструкции по цепному механизму [4-5].

Для улучшения свойств замедлительных составов применяются модифицированные полимерные композиты. Пиротехнические замедлительные составы предназначены для обеспечения временных задержек в пиротехнических средствах различного назначения, системах пировавтоматики ракетно-космической техники, боеприпасах, в промышленных средствах инициирования, электродетонаторах замедленного действия [6-10], также широко используются для снаряжения взрывательных устройств, для снаряжения замедлительных узлов средств инициирования при проведении взрывных работ в горнорудной и угледобывающей отраслях промышленности [11-16].

Экспериментальная часть

В настоящее время в качестве замедлительных составов с большими временами замедления широкое распространение получили составы на основе хроматов [17]. Нами исследовался состав, который содержит в качестве окислителя хромат бария, дополнительный окислитель порошкообразная аммиачная селитра, а в качестве горючего полиэтилентерефталат и магний, горючее связующее –эпоксидная смола.

Состав готовили на 100 грамм, формовали и подвергли сушке при температуре 25°C в течение 168 часов. Горение состава изучали в реакторе для сжигания при атмосферном давлении. Температуру горения определяли с помощью оптического пирометра.

Для проведения экспериментальных исследований образцы замедлительных составов запрессовывались в картонные патроны внутренним диаметром 2,6 см и высотой 10 см с помощью гидравлического пресс инструмента в несколько запрессовок для достижения равномерной плотности заряда.

Результаты и обсуждения

Модификация полимеров позволяет регулировать свойства изделий в самом широком спектре применений, получая изделия с комплексом свойств и качеством, необходимым потребителям, которые соответствуют современному мировому уровню [18].

В работе приведены результаты исследований по влиянию ТФМХМ смеси магниевого порошка с полиэтилентерефталатом. Механохимическая модификация осуществлялась в аппарате, способный оказывать на вещество или смесь веществ ударное или истирающее воздействие (шаровая мельница). Активация процессов химического взаимодействия поверхности модифицируемого компонента и модификатора происходила при попадании частиц этих веществ в зону действия мелющих тел или устройств. Положительным моментом этого процесса является то, что механическое воздействие сопровождается интенсивным перемешиванием. Механохимической обработке подвергали смеси магниевого порошка и полиэтилентерефталата.

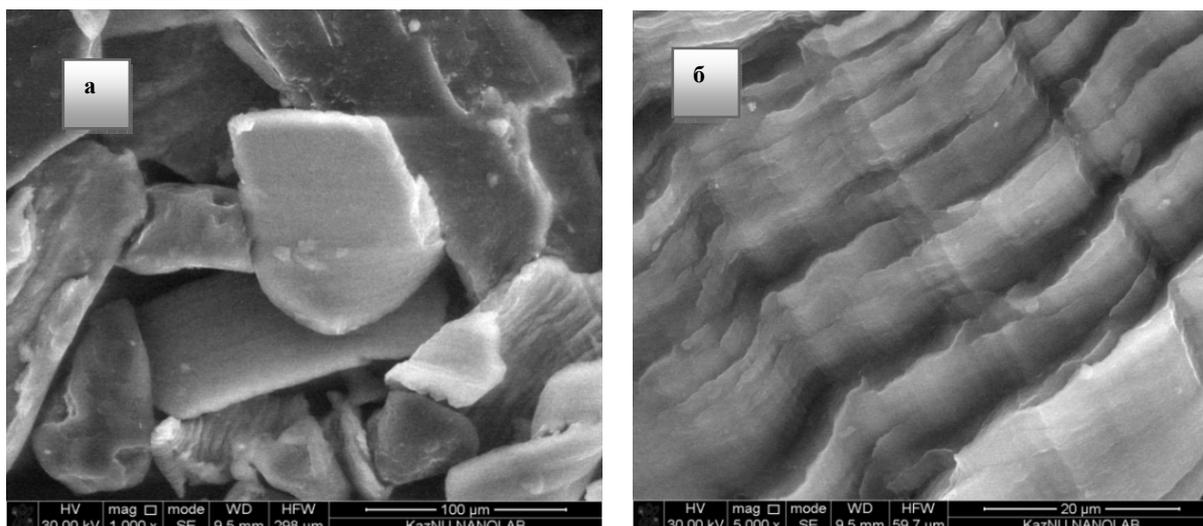


Рисунок 1 – Микрофотография частиц порошка магния, покрытых полимером

Проведенные микроскопические исследования показали, что после активации полимер находится на поверхности металла в виде пленки, как бы обволакивая его (рисунок 1).

Полученные модифицированные порошки уплотнялись до коэффициента уплотнения 0,9 в образцы диаметром 15 мм, у которых затем бронировали боковую и одну торцевую поверхности. Активность металла исследовали газовольметрическим методом, путем измерения объема выделившегося водорода при взаимодействии реагента с активным порошком металла. Содержание полимера определяли весовым методом после растворения модифицированной металлополимерной смеси в горячем растворе соляной кислоты с концентрацией 1:1.

Для сравнения были проведены исследования исходных смесей, то есть без механохимической модификации. В качестве основных критериев для оценки поведения системы были выбраны удельная поверхность и скорость горения, как характеристика, дающая достаточно объективную информацию о характере протекающих в системе процессов. Скорость горения образцов определяли по результатам фотометрирования. Результаты проведенных исследований приведены на рисунке 2.

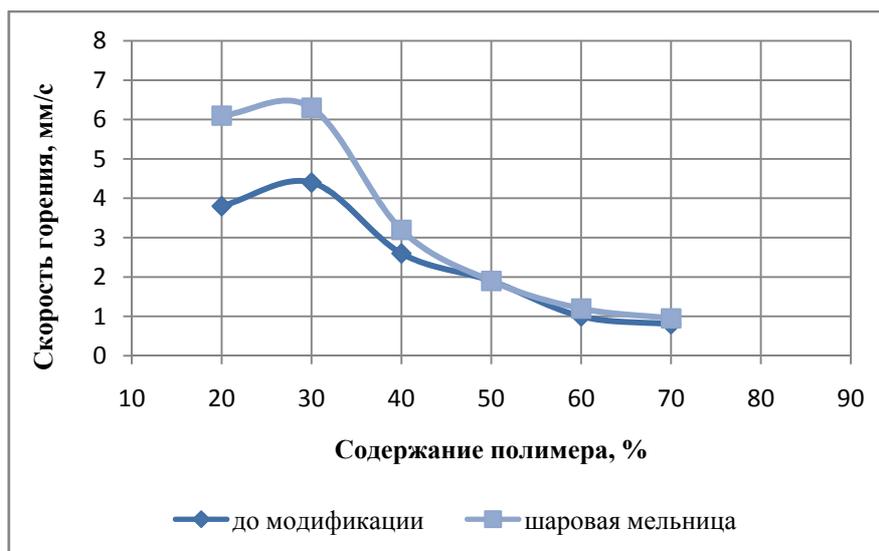


Рисунок 2 – Зависимость скорости горения от содержания полимера смеси магния с ПЭТ

Данные показывают, что скорость горения модифицированных смесей выше скорости горения не модифицированных смесей. Максимальное изменение скорости и концентрационных пределов происходит при обработке смеси магния и ПЭТ. Скорость горения в точке максимума возрастает в 0,8-1,2 раза, концентрационные пределы расширяются с 18-25% до 5-60% ПЭТ после виброобработки. На зависимости также видно, что максимумы скорости горения модифицированных смесей с ПЭТ сдвигаются относительно исходной смеси. Такой сдвиг можно объяснить тем, что в процессе модификации происходит некоторое изменение соотношения компонентов. Анализ показал, что после обработки смеси магния с 10% ПЭТ изменяется количество компонентов относительно исходной смеси.

Изменение содержания магния происходит в результате его окисления кислородом воздуха и продуктами механодеструкции полиэтилентерефталата. Известно, что термодеструкция полиэтилентерефталата [19] имеет место в температурном диапазоне 290 - 310°C. Деструкция происходит статистически вдоль полимерной цепи; основными летучими продуктами являются терефталевая кислота, уксусный альдегид и монооксид углерода. При 900°C генерируется большое число разнообразных углеводородов; в основном летучие продукты состоят из диоксида углерода, монооксида углерода и метана.

Помимо разрыва основной цепи макромолекул при механическом воздействии могут разрываться и химические поперечные связи в сетчатых полимерных структурах. Здесь механодеструкция приводит к образованию обрывков сетчатых структур, которые уже могут растворяться в растворителях полимеров [20].

Учитывая сходство термо и механодеструкции, можно предполагать, что уменьшение скорости горения модифицированных смесей на основе магния и ПЭТ при использовании вибрационной мельницы обусловлено окислением металлического горючего, т.е. продуктами механодеструкции при разрыве боковой цепи полимера. Можно предположить, что общий рост скорости горения является следствием сложных процессов протекающих при ТФМХМ, в частности, таких факторов, как уменьшение размера частиц (при малом содержании полимера), механодеструкцией полимера (уменьшение молекулярной массы), а также образованием «пленки» полимера на поверхности частиц магния (снижение диффузионного барьера при термическом превращении).

Таким образом, механохимическая обработка смесей магния и полиэтилентерефталата приводит в целом к увеличению скорости горения смесей и расширению концентрационных пределов их горючести.

Далее полученную смесь вводили в замедлительный состав на основе аммиачной селитры, эпоксидной смолы, хромата бария. При разработке рецептур состава определялось такое соотношение между окислителем и горючим, при котором достигалось устойчивое горение с малой скоростью и высокой точностью в замкнутом объеме. Соотношение компонентов состава сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Соотношение компонентов состава

Компонент	масс., %
Аммиачная селитра	20
Эпоксидная смола	30
Хромат бария	22
Mg	13
ПЭТ	15

На рисунке 3 приведена фотография процесса горения состава.



Рисунок 3 – Горение замедлительного состава

Горение состава сопровождалось ярким световым эффектом, реакция прошла энергично. Время горения составило 207 секунд. Температура процесса горения 2200°C.

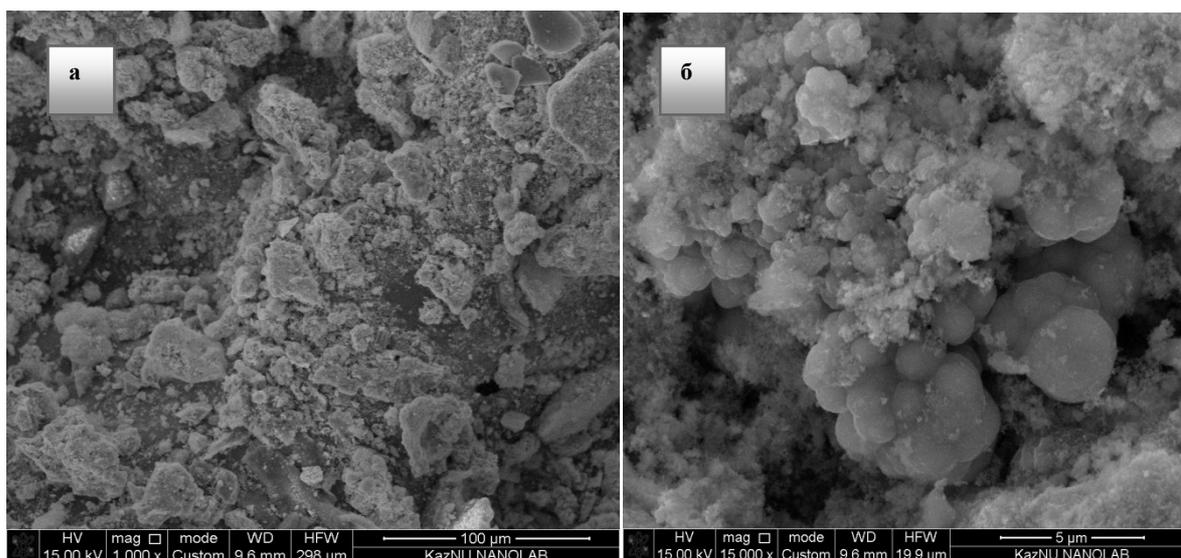


Рисунок 4 – Микрофотография замедлительного состава после горения

На рисунке 4 (а, б) видны поры и выпуклости на поверхности, повышение температуры вызывает термическое разложение органических веществ в смеси и, следовательно, количество пор и выпуклостей увеличивается.

Экспериментальные исследования подтвердили выбор в качестве горючего и одновременно связующего эпоксидную смолу являющегося реактопластом.

Контактным методом определения температуры была выявлена температура вспышки состава, которая равна 320°C.

Заключение

Нами выбран оптимальный состав на основе модифицированной смеси полиэтилен-терефталата и магния, аммиачной селитры, эпоксидной смолы и хромата бария, время горения которого составила 207 секунд на высоту 10 см. Горения состава высотой 1 м составила 2070 секунд. Газогенератор оснащенный этим замедлительным составом наиболее подходит для

применения обработки призабойной зоны нефтяных и урановых скважин. Данный состав обладает низкой чувствительностью к трению и удару, не требует специальных хранилищ и специальных машин для перевозки. Может готовиться на месте введения работ, безопасен в производстве и на всех стадиях обращения, обладает высокой физико-химической стабильностью.

Источник финансирования: МОН РК

Названия диссертации: Малогазовые пиротехнические составы для пиротехнических замедлителей и нагревателей

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Барамбойм Н.К. Механохимия полимеров - М.: Ростехиздат, 1961. – 252 с.
- [2] Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров: Учеб. для хим.-технол. вузов. — М.: Высш. шк., 1988. – 312 с.
- [3] Кауш Г. Разрушение полимеров: М.: Мир, 1981. – 440 с.
- [4] Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений — М.: Химия, 1971. — 364 с.
- [5] Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров: Учеб. пособие для вузов. — М.: Химия, 1989. — 432 с.
- [6] Шидловский А.А. Основы пиротехники: учеб. пособие - М.: Машиностроение, 1973. – 321 с.
- [7] Бабкин А.В., Велданов В.А., Грязнов Е.Ф. Средства поражения и боеприпасы: учеб. для вузов. - М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 984 с.
- [8] Полард Ф.Б., Арнольд Дж. Б. Вспомогательные системы ракетно-космической техники - М.: Мир, 1970. – 400 с.
- [9] Hardt A.P. Pyrotechnics. Post Falls. Idaho. USA: Pyrotechnica Publications, 2001. – 430 p.
- [10] Жуков Б.П. Энергетические конденсированные системы: Краткий энциклопедический словарь. - М.: Янус-К, 2000. – 596 с.
- [11] Замедлительный малогазовый состав: пат.2256638 Рос. Федерация. №2004105574/02; заявл.24.02.2004; опубл. 20.07.2005.
- [12] Замедлительный малогазовый состав: пат.2237646 Рос. Федерация. № 2003100267/02; заявл.04.01.2003; опубл. 10.10.2004.
- [13] Пиротехнический замедлительный состав: пат.2230725 Рос. Федерация. № 2002130433/02; заявл.12.11.2002; опубл. 20.06.2004.
- [14] Пиротехнический замедлительный состав: пат. 2184105 Рос. Федерация. № 2000120367/02; заявл.03.08.2000; опубл. 27.06.2002.
- [15] Пиротехнический замедлительный состав: пат. 2200141 Рос. Федерация. № 2001115438/02 ;заявл.08.06.2001; опубл. 10.03.2003.
- [16] Состав замедлительный: пат. 2193020 Рос. Федерация. № 2000115064/02; заявл.09.06.2000; опубл. 20.11.2002.
- [17] Тишунин И.В. Вспомогательные системы ракетно-космической техники. - М.: Мир, 1970. - 304 с.
- [18] Каргин В. А. Структура и механические свойства полимеров. Избр. труды. - М.: Наука, 1979. - 451 с.
- [19] Гороховский Г.А. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов - К.:«Наукова думка», 1972. – 152 с.
- [20] Мадякин Ф.П. Компоненты и продукты сгорания пиротехнических составов. Полимеры и олигомеры: учеб. пособие - Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 492 с.

REFERENCES

- [1] Baramboym N.K. Mechanochemistry of polymers. *M.: Rostehizdat, 1961, 252 p. (in Russ.)*.
- [2] Kuleznev V.N., Shershnev V.A. Chemistry and physics of polymers. *M.: Vish. shk, 1988, 312 p. (in Russ.)*.
- [3] Kaush G. The destruction of the polymers. *M.: Mir, 1981, 440 p. (in Russ.)*.
- [4] Baramboym N.K. Mechanochemistry macromolecular compounds *M.: Chemistry, 1971, 364 p. (in Russ.)*.
- [5] Tugov I.I., Kostrykina G.I. Chemistry and physics of polymers. *M.: Chemistry, 1989, 432 p. (in Russ.)*.
- [6] Shidlovskiy A.A. Basics of pyrotechnics *M.: Mashinostroenie, 1973, 321 p. (in Russ.)*.
- [7] Babkin A.V., Veldanov V.A., Gryaznov E.F. Ordnance and munitions. *M.: MGTU imeni N.E. Baumana, 2008, 984 p. (in Russ.)*.
- [8] Polard F.B., Arnol'd J.B. Utilities rocket and space technology *M.: Mir, 1970, 400 p. (in Russ.)*.
- [9] Hardt A.P. Pyrotechnics. Post Falls. Idaho. USA: Pyrotechnica Publications, 2001, 430 p.
- [10] Zhukov B.P. Energy condensed systems. *M.: Yanus-K, 2000, 596 p. (in Russ.)*.
- [11] Zamedlitel'nyi malogazovyi sostav. Patent RU2256638. №2004105574/02; 24.02.2004; 20.07.2005.
- [12] Zamedlitel'nyi malogazovyi sostav. Patent RU 2237646. № 2003100267/02; 04.01.2003; 10.10.2004.

- [13] Pyrotechnicheskiy zamedlitel'nyi sostav. Patent RU 2230725. № 2002130433/ 02; 12.11.2002;20.06.2004.
[14] Pyrotechnicheskiy zamedlitel'nyi sostav. Patent RU 2184105. №2000120367/ 02;03.08.2000; 27.06.2002.
[15] Pyrotechnicheskiy zamedlitel'nyi sostav. Patent RU 2200141. № 2001115438/ 02; 08.06.2001;10.03.2003.
[16] Sostav zamedlitel'nyi. Patent RU 2193020. № 2000115064/02; 09.06.2000; 20.11.2002.
[17] Tishunin I.V. Utilities rocket and space technology. *M.: Mir.* **1970**, 304 p. (in Russ.).
[18] Kargin V.A. Structure and mechanical properties of polymers. *M.: Nauka*, **1979**, 451 p. (in Russ.).
[19] Gorohovskiy G.A. The surface dispersion of dynamic contact polymers and metals. *K.: «Naukovadumka»*, **1972**, 152 p. (in Russ.).
[20] Madyakin F.P. The components and products of the combustion pyrotechnic compositions. *Kazan: Izdatel'stvo Kazan gos.tehnol. univ-ta*, **2008**, 492 p. (in Russ.).

**З.А. Мансуров¹, М.И. Тулепов¹, Ю.В. Казаков¹, Ш.Е.Габдрашова¹,
Д.А. Байсейтов¹, С.Турсынбек¹, Алан Б.Дальтон²**

¹әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, 050040, Алматы, Қазақстан;
²Суррей Университеті, Физикалық Факультет, Гилдфорд, СуррейGU27XH, Ұлыбритания

ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН КОМПОНЕНТТЕР НЕГІЗІНДЕГІ ПИРОТЕХНИКАЛЫҚ БАЯУЛАТҚЫШ ҚҰРАМ

Аннотация. Қазіргі уақытта жаңа энергияға қанық материалдарды алу және олардың тиімділігін арттыру тәсілдерін жасау арнайы техниканы жетілдіруде маңызды бағыттардың бірі болып табылады. Гетерогенді металдандырылған конденсирленген жүйелер ғылым мен техникада қолданылатын көптеген пиротехникалық құрамдардың негізі болып есептеледі, сондықтан осындай жүйелердің тиімділігін арттыру өзекті ғылыми-техникалық мәселе. Осындай жүйелерді алудың тиімді жолдарының бірі пиротехникалық құрамдар компоненттерінің қолданылу толықтылығын олардың бетін, соның ішінде металды жанғыш зат бетін түрлендіру арқылы арттыру болып табыла алады. Гетерогенді конденсирленген жүйелер компоненттерін механохимиялық модификация тәсілдерін қолдана отырып, олардың жану процесіне белсенді ықпал етуге және олардың тиімділігін және қолданылу толықтылығын арттыруға болады. Полимер және магний ұнтағынан тұратын түрлендірілген қоспа, аммиак селитрасы, эпоксид шайыры және барий хроматы негізінде пиротехникалық баяулатқыш құрам жасалынды. Құрам рецептурасын жасау барысында төмен жылдамдықта тұрақты жану процесіне алып келетін тотықтырғыш пен жанғыш зат ара қатынасы анықталынды. Баяулатқыш ретінде және жану жылдамдығын төмендету мақсатында құрамға барий хроматы қосылды. Қоспаға форма берілді және 25°C температурада 168 сағат бойы кептірілді. Құрамның жарқылдау температурасы температураны анықтаудың жанасу әдісімен анықталды, ол 320°C тең болды. Жасалынған баяулатқыш құрам қажетті қасиеттерге ие.

Түйін сөздер: жану, түрлендіру, полимер, баяулатқыш құрам.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 28 – 38

UDC 541.135

G.K. Bishimbayeva, D.S. Zhumabayeva

¹ The D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
g.bishimbayeva@ifce.kz, dzhs@mail.ru

**TECHNOLOGICAL METHODS OF RECEIVING NEW COMPONENTS
OF CATHODIC MATERIALS BY DIRECT SULPHURATION
OF INDUSTRIAL POLYMERS**

Abstract: This article is devoted to the review of methods of receiving new components of cathodic materials on the basis of industrial polymers by direct sulphuration. Approaches to synthesis of the polyinterfaced and polycondensed high-sulphurous oxidation-reduction polymers on the basis of a direct deep sulfurization of available polymers are considered (polyethylene, polystyrene, polyacetylene, polyaniline, etc.) element sulfur. Conditions of synthesis of polymers are described, influence of catalysts and additives is specified. The chemical composition of composites and correlation of the operated characteristics from an amount of sulfur in the received sample is considered. Methods of a cyclic voltammetry, TGA, studied electrochemical characteristics of the received cathodic materials.

Key words: active cathodic materials, sulphuration, polymers

УДК 541.135

Г.К. Бишимбаева, Д.С. Жумабаева

¹ -Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы

**ТЕХНОЛОГИЧНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ
КОМПОНЕНТОВ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРЯМЫМ
ОСЕРНЕНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Аннотация. Данная статья посвящена обзору методов получения новых компонентов катодных материалов на основе промышленных полимеров прямым осернением. Рассмотрены подходы к синтезу полисопряженных и поликонденсированных высокосернистых окислительно-восстановительных полимеров на основе прямой глубокой сульфуризации доступных полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, полианилина, и др.) элементной серой. Описаны условия синтеза полимеров, указано влияние катализаторов и добавок. Рассмотрен химический состав композитов и корреляция эксплуатируемых характеристик от количества серы в полученном образце. Методами циклической вольтамперометрии, ТГА, изучены электрохимические характеристики полученных катодных материалов.

Ключевые слова: активные катодные материалы, осернение, полимеры.

Введение

В последнее время во всем мире наблюдается тенденция к росту энергопотребления, что обусловлено стремительными темпами развития мировой экономики, ростом народонаселения, а также эволюцией образа жизни людей. Основным источником энергии в мире на сегодняшний день является так называемое ископаемое топливо: нефть, природный газ, торф и каменный уголь. Истощение запасов ископаемого топлива, монополизация отрасли, постоянно возрастающие цены

на энергоносители, а также серьезные последствия его использования, в частности, глобальное потепление, создали угрозу энергетической и экологической безопасности в мировом масштабе. На этом фоне насущной необходимостью становится освоение экологически безвредных, доступных и возобновляемых энергетических ресурсов. Возобновляемые источники энергии, такие как солнечная энергия, биомасса и энергия ветра становятся важной частью современного мира, обеспечивая гибкость и экологическое качество. Тем не менее, прерывистость возобновляемых источников энергии ограничивает их применение [1].

Индустрия химических источников тока с каждым днем приближается к решению проблем энергоснабжения. Сегодня химические источники электрической энергии обеспечивают питанием огромное количество технических устройств, которые применяются как в повседневной жизни общества (часы, фотоаппараты, фонари, игрушки, телефоны, компьютеры, автомобили и пр.), так и в промышленности, аэрокосмических, военных, а также медицинских целях. Мировой рынок химических источников тока растет из года в год и в настоящее время, по оценкам экспертов, составляет более 100 млрд. долларов США [1-2].

Литий-ионная технология – наиболее актуальная и передовая аккумуляторная технология в современном мире, на её развитие тратится больше средств, чем на все остальные вместе взятые. Объём средств, инвестированных в мире в научную работу по усовершенствованию литий-ионной технологии, исчисляется миллиардами долларов [3]. В результате этого литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) стали самыми мощными, энергоёмкими и долгоживущими вторичными источниками тока. Наряду с этим себестоимость их производства постоянно падает, проблемы с безопасностью применения успешно решаются. В настоящее время литированный оксид кобальта (LiCoO_2) является самым распространённым катодным активным материалом для коммерческих литий-ионных аккумуляторов [4]. Он характеризуется пологой зарядно-разрядной кривой, высокой эффективностью, циклируемостью, приемлемой ёмкостью, малым саморазрядом и простотой производства.

Помимо перечисленных достоинств спрос обеспечивается также тем, что материал является традиционным для коммерческих ЛИА. Около 90% выпускаемых ЛИА работают на этом материале. Однако литированный оксид кобальта также обладает рядом существенных недостатков: высокая цена сырья (кобальта) [5]; проблема безопасности: экзотермическая реакция взаимодействия делитированного оксида кобальта с электролитом [5]; высокий рабочий потенциал, ускоряющий разложение контактирующего электролита [6]; фазовые переходы при повышении напряжения или температуры, приводящие к необратимому снижению ёмкости [7]; невозможность обратимо извлечь все ионы лития [5]; токсичность кобальтсодержащих материалов [5].

Таким образом, необходимы альтернативные катодные материалы с высокой плотностью энергии и низкой стоимостью.

Это обуславливает широкое финансирование исследовательских работ с целью модификации LiCoO_2 (оптимизация морфологии [8], замещение части атомов кобальта на другие элементы [9-11], нанесение защитных покрытий [6-7,12]), а также постепенного перехода на другие материалы. По мере развития новых материалов доля литированного оксида кобальта в используемых активных материалах для положительного электрода падает.

Электрохимия серы и её соединений в апротонных электролитных системах представляет большой теоретический и практический интерес, так как на основе системы Li-S могут быть разработаны аккумуляторы с рекордной удельной энергией, в 1,5-3 раза превышающей удельную энергию литий-ионных аккумуляторов. Но, несмотря на привлекательность электрохимической системы Li-S, попытки создания коммерчески пригодных литий-серных аккумуляторов (ЛСА) до сих пор не увенчались успехом. Во многих исследованиях показано, что, действительно, лабораторные прототипы литий-серных аккумуляторов обладают достаточно высокой удельной энергией. Однако им присущи и весьма серьезные недостатки: быстрое снижение емкости в процессе длительного циклирования, высокая скорость саморазряда, заниженная, по сравнению с ожидаемой, практическая удельная энергия, большое изменение объема при интеркаляционных процессах, около 80% за счет сокращения от элементарной серы до Li_2S (плотность S - $2,03 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, в то время как плотность Li_2S составляет $1,66 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) [13-16]; и осаждение нерастворимого Li_2S на поверхности обоих катода и анода. Именно эти недостатки являются главным препятствием выхода на рынок литий-серных аккумуляторов [17-20].

Область применения электроактивных органических материалов простирается за пределы простой замены металлов и включает в себя использование их в качестве проводников, сверхпроводников, полупроводников, аккумуляторов, транзисторов, сенсоров, светоизлучательных диодов и родственных электрохромных материалов, что имеет большое коммерческое значение [21].

Новым направлением исследований в технологии полимерной серы является разработка электропроводящих, электрохимически активных композитов полимерной серы для их использования в современных литий-серных батареях [22-23].

Методы осернения промышленных полимеров

С целью получения новых высокосернистых редокс-полимеров – перспективных активных связующих для катодных композиций литий-серных аккумуляторов нового поколения – изучена реакция олигомеров простых виниловых эфиров (на примере наиболее доступного олиго-*n*-бутилвинилового эфира) с элементной серой [24].

Авторами предпринята попытка использовать олигомеры простых виниловых эфиров в качестве макрономеров для синтеза полисульфидных полимеров путем взаимодействия за счет концевых двойных связей олиговиниловых эфиров с элементной серой. Предполагалось, что при повышенной температуре сера будет играть роль не только инициатора дальнейшей полимеризации, но и осерняющего реагента, при этом не исключалось и применение дополнительного катализатора. Это предположение подтвердилось [24].

Реакция олиго-*n*-бутилвинилового эфира с элементной серой была изучена в интервале 145-300°C при различном соотношении реагентов (табл. 1).

Таблица 1 – Реакция олиго-*n*-бутилвинилового эфира с элементной серой (1 масс.% $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Содержание S в реакционной смеси, %	T, °C	Время, ч	Выход, %	S, %	Продукт (ММ)
25	145	3	95	4.4	Смола (7600)
55	145	7	87	7.2	Эластичный материал
30	145	7	93	4.9	Смола (8300)
55	145	3	92	5.0	Смола (8700)
80	175	7	81	45.5	Эластичный материал
80	210	9	75	50.7	Черный порошок
60	220	7	67	54.6	Черный порошок
70	175	9	84	48.4	Черный порошок
80	260	9	49	55.6	Черный порошок
80	235	5	58	53.1	Черный порошок
80	300	4	43	56.7	Черный порошок

Установлено [24], что олигомер *n*-бутилвинилового эфира (ОБВ, ММ = 2800) реагирует с серой в присутствии каталитических количеств $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При этом сера входит в структуру макромолекул и не удаляется при переосаждении образцов или отмывании горячим бензолом в аппарате Сокслета. С ростом содержания серы увеличивается ММ модифицированных полимеров, консистенция образующихся полимеров изменяется от коричневых густых растворимых смол до эластичных нерастворимых материалов, далее до черных порошков. Сульфуризация олиго-*n*-бутилвинилового эфира сопровождается его дегидрированием, выделением сероводорода и встраиванием серы в макромолекулу.

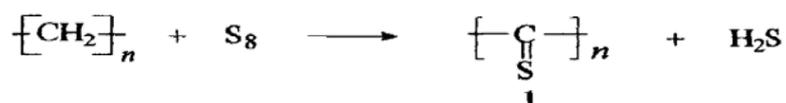
Методом циклической вольтамперометрии изучены их окислительно-восстановительные свойства и циклируемость в литиевых элементах дисковой конструкции. На циклической вольтамперограмме образца с содержанием серы 50.7% наблюдаются два катодных пика при потенциалах 2.36 и 2.00 В и один анодный при 2.5 В, характерных как для элементной серы, так и для полимеров с полисульфидными звеньями. Удельная разрядная емкость катода, содержащего этот полимер, составляет 395 и 299 мА·ч/г для 1 и 3 циклов соответственно. Эти электрохимические характеристики подтверждают перспективность применения

модифицированного серой олиго-н-бутилвинилового эфира в качестве активного катодного материала в литий-серных аккумуляторах нового поколения [24].

Учеными Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН [25] изучаются полимерные материалы для оптоэлектроники и литиевых аккумуляторов с высокой плотностью энергии, обладающие редокс-активностью и перспективные в качестве активных катодных материалов перезаряжаемых литиевых источников тока. Разработаны новые методы получения поликонденсированных тиофенов и родственных структур, обладающих редокс-активными свойствами, на основе осернения доступных полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, поливинилметилпиридина и др.) элементарной серой; созданы новые катодные материалы для литий-серных аккумуляторов.

Впервые осуществлена и систематически изучена реакция прямого осернения элементарной серой доступных полимеров и показано, что это может быть наиболее прямым путем к электроактивным и проводящим поликонденсированным тиофенам и родственным соединениям. В основу исследования положены известные факты о том, что элементарная сера при нагревании в присутствии катализатора или без него легко внедряется в связь С-Н различных органических соединений, давая наряду с сероводородом и сероуглеродом, в зависимости от условий реакции, полисульфиды, тиолы, тионы, сульфиды, тиофены, дитиолтионы, а также алкены, арены, асфальтены и др [26].

Реакция полиэтилена (ПЭ) с элементарной серой проводилась в интервале температур 160-365 °С при фиксированном соотношении S/ПЭ, равном 2 моля серы на каждую CH₂ группу в расчете на исчерпывающее осернение по уравнению:



Продолжительность реакции варьировалась от 0.5 до 6 ч. Исследовано влияние каталитических добавок, таких как 2-меркаптобензотиазол, дифенилгуанидин, дихлорид кобальта и дисульфид ванадила, которые позволили снизить продолжительность реакции и температуру (до 160-170 °С).

В результате получены черные, не растворимые в органических растворителях порошки с металлическим блеском и содержанием серы до 80%. На основе данных элементного анализа, ИК спектроскопии (включая фотоакустические ИК спектры), ЭПР спектров, электропроводности, ДСК-ТГА и циклической вольтамперометрии установлено, что полученные соединения содержат блоки полимерного сульфида углерода, его полиенполисульфидных таутомеров, лестничного поликонденсированного (тиено[3,2-*b*]тиофена) и родственных паркетных полинафтотиено-тиофеновых блоков.

Соотношение этих структур зависит от условий реакции. Выходы продуктов составляют 29-90%.

Согласно данным ТГА, продукты являются стабильными по сравнению с известными полимерами с высоким содержанием серы и при нагревании до ~560 °С за 1 ч теряют лишь ~15% своей массы.

По данным циклической вольтамперометрии электрохимическое восстановление полученных соединений происходит в две стадии при потенциалах 2.4 и 1.9 В (Li/Li⁺).

Удельные емкости разрядно — зарядных процессов коррелируют с содержанием серы в полимерах. Разрядные характеристики катодов на основе полученных материалов свидетельствуют об их способности к циклированию (емкость катода на основе осерненного ПЭ составляет 330 мАч/г) [25].

Известен способ осернения полиацетилена (ПА) [25], полученного дегидрохлорированием товарного суспензионного поливинилхлорида в сверхосновной системе NaOH – ДМСО, проведен элементарной серой в температурном диапазоне 120-300 °С.

Соотношение реагентов соответствовало 1-2 атомам серы на атом углерода. Реакция протекает гораздо легче, чем в случае полиэтилена: выделение сероводорода начинается уже при 120 °С (без использования катализатора). Выходы продуктов составляют 63-96%.

Полученные соединения представляют собой черные или темно-серые порошки с металлическим блеском, не растворимые в органических растворителях и содержащие 56-80% серы. Циклические вольтамперограммы полученных материалов указывают на их высокую редокс-активность и подтверждают наличие полисульфидных связей. Циклирование катодов на их основе в литиевых элементах в гальваностатическом режиме свидетельствуют о том, что увеличение содержания серы в полимере с 57 до 80% приводит к значительному росту емкости батареи [27].

Процесс осернения полистирола (ПС) проводили в интервале температур 190-370 °С в течение 2-4 ч при различном мольном соотношении ПС и серы с выделением сероводорода и образованием продуктов, содержащих 60-67% серы. Применение катализаторов (дифенилгуанидин или меркаптобензотиазол, 1 мас%) позволяет снизить время реакции до 1 ч. В результате реакции [25] получены черные, с металлическим блеском, не растворимые в органических растворителях порошки. Фотоакустические ИК спектры полимеров позволили исследователям увидеть, что молекулярная структура их поверхностного слоя отличается от структуры в массе и, главным образом, состоит из поликонденсированных бензотиофеновых блоков с пониженным содержанием связей S-S и C-S.

Циклические вольтамперограммы полученных поликонденсированных тиофенов имеют два пика восстановления при потенциалах 1.98 В и 2.38 В и один пик окисления при 2.4 В, положение, характер и интенсивность которых подтверждают наличие в полимерах редокс-активных полисульфидных связей. Разрядная емкость катода на основе полученного продукта составляет 330 мАч/г.

Осернение поли(5-винил-2-метилпиридина) (ПВМП) элементной серой проводилось при 140-320°C в течение 2-7 ч при различном мольном соотношении исходных реагентов с выделением сероводорода.

В результате получены черные, с металлическим блеском порошки, не растворимые в воде и органических растворителях, содержащие 16-45% серы, обладающие электропроводностью порядка 10^{-7} - 10^{-11} См/см.

Электрохимическое поведение дважды осерненного ПВМП подтверждает присутствие редокс-активных тиольных, тионовых и дисульфидных функций в образце: на циклических вольтамперограммах наблюдаются характерные пики восстановления при потенциалах 2.36, 2.12, 1.92 В и один пик окисления при 2.62 В. При циклировании катодов на основе осерненного ПВМП в литиевых элементах наблюдается корреляция значений разрядной емкости батареи от содержания серы в образце.

Таким образом, в результате комплексного исследования исследователями установлено [25], что осерненный ПВМП представляет собой сшитые изомерные поли(метилтиенопиридиновые) и поли(тиеноазепиновые) структуры, функционализированные тиольными, тионными, дисульфидными и полисульфидными группами.

Разработан общий метод синтеза поликонденсированных тиофенов и родственных структур, основанный на прямом осернении полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, поливинилметилпиридина) элементной серой [28-30].

Одним из активных катодных компонентов является полипиррол (ПП), представляющий собой проводящий полимер (в зависимости от его морфологии и методики синтеза) с высокой способностью поглощения, изучался как материал для катода в литий-серных батареях [31-33].

Было показано, что наряду с улучшением проводимости, ПП выступает в качестве агента равномерного распределения серы в композите [32]. Сан и др. [32] синтезировали нанопроволоку сера/ПП с разветвленной структурой с помощью термообработки. Лян и др. [33] сообщили, что сера проникает в трубчатые волокна ПП с помощью капиллярных сил в процессе совместного нагрева. Композит, содержащий 30% масс. серы сохранил удельную ёмкость около 650 мАч/г после 80 циклов. Хотя комбинация серы с полипирролом показала значительное улучшение электрохимических характеристик по сравнению с порошком серы, стадия термообработки в этих исследованиях усложняет процесс, увеличивает время и расход энергии. Более того, при термообработке композита уменьшается выход продукта за счет выпаривания [33].

Так что разработка новых методов получения композита сера – полипиррол без термической обработки является актуальной.

Результатом совместных работ казахстанских и канадских ученых [34] является получение и наноструктурированного композита сера - полипиррол с помощью одноступенчатого измельчения в шаровой мельнице, без термической обработки, а также исследование его физических и электрохимических свойств в качестве катода для литиевых вторичных батарей.

Полипиррол синтезировали, как описано в работе Ву и др. [35], с некоторыми изменениями в процедуре подготовки. Синтез был проведен в диапазоне температур от 0 до 5 °С. Конечный осадок ПП отделяли фильтрацией, тщательно промывали деионизованной водой и этанолом, а затем сушили в вакуумной печи в течение 12 ч при 70 °С.

ПП смешивали с серой (100 меш, размер частиц порошка) в массовом соотношении ПП: S = 1: 2, измельчали в течение 3 ч при 600 оборотах в минуту.

Электрохимические свойства композитных образцов исследовали с помощью ячеек монетного типа (CR2032). Ячейка была составлена из металлического анода - лития и полученного композита - катода, катодное и анодное пространство разделено микропористой полипропиленовой мембраной. Электролит приготовлен на основе солевого компонента литий бис(трифторметилсульфонил)имида и апротонного растворителя *диметилового эфира тетраэтиленгликоля*.

Составной катод был приготовлен путем смешивания 80% по массе S/ПП, 10% по массе поливинилиденфторид в качестве связующего и 10 % масс ацетиленовой сажи.

В случае составного катода S/ПП, сложные обратимые окислительно-восстановительные пики отчетливо наблюдаются около 2 и 2.5 В, что возможно благодаря многоступенчатой электрохимической реакции из S с Li^+ [36, 37].

Это приводит к высокой пропускной способности композита катод, который стабилизировался после 25 циклов около 600 мАч/г и сохранил о 500 мАч/г после 40 циклов. S/ПП композит состоял из разветвленной проводящей матрицы полипиррола, равномерно покрывающей серу, что позволило улучшить электрохимические характеристики составного катода в литиевой батарее через расширенный перенос заряда в электроде. Кроме того, разветвленная структура нанокompозита и высокая пористость матрицы может вместить механические напряжения, вызванные изменениями объема при процессе заряда-разряда, и препятствует растворению полисульфида. Композитный катод показал повышенную электрохимическую производительность и позволило обеспечить стабильное заикливание лития полуэлемента с высоким использованием серы выражается в высокой мощности разряда и кулоновской эффективности аккумуляторной батареи литий / S. Исследования импеданса показали рост сопротивления во время стадии заряда-разряда, что может быть вызвано, главным образом, агломерацией серы. Исследования, проведенные в данной работе, позволили получать высокопроизводительный двухкомпонентный сера/ПП композитный катод с трехмерной разветвленной структурой [34].

Результатом следующей совместной работы исследователей Китая, Канады и Казахстана [38] явился новый трехкомпонентный композит, состоящий из серы / полипиррола / многослойной углеродной нанотрубки (МУНТ), полученный путем полимеризации пиррольного мономера с нано-серой и водной суспензией МУНТ с последующей низкотемпературной термообработкой.

Постадийный процесс получения композита (а) и его схематичная модель (b) представлены на рисунке 1.

Полипиррол синтезируют из мономера пиррола путем химического окислительного синтеза [39] в присутствии FeCl_3 в качестве окислителя. 3,3 г водной суспензии МУНТ смешивают с 6 г суспензии нано-серы (10% по весу) и тщательно перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре. 0,2 г пиррола добавляют к суспензии сера – МУНТ и перемешивают в течение 0,5 ч. 15 мл 0,5 моль⁻¹ раствора FeCl_3 добавляли по каплям к суспензии. После этого смесь обрабатывали ультразвуком в течение 2 ч. Окончательное осаждение S / ПП / МУНТ проводили с помощью центрифуги, тщательно промывали деионизованной водой, а затем высушивали в вакуумной печи в течение 12ч при 70°С. И, наконец, приготовленную смесь нагревали до 150°С и выдерживали в течение 3 ч в атмосфере аргона. В полученном композите содержание серы составило 55.2%.

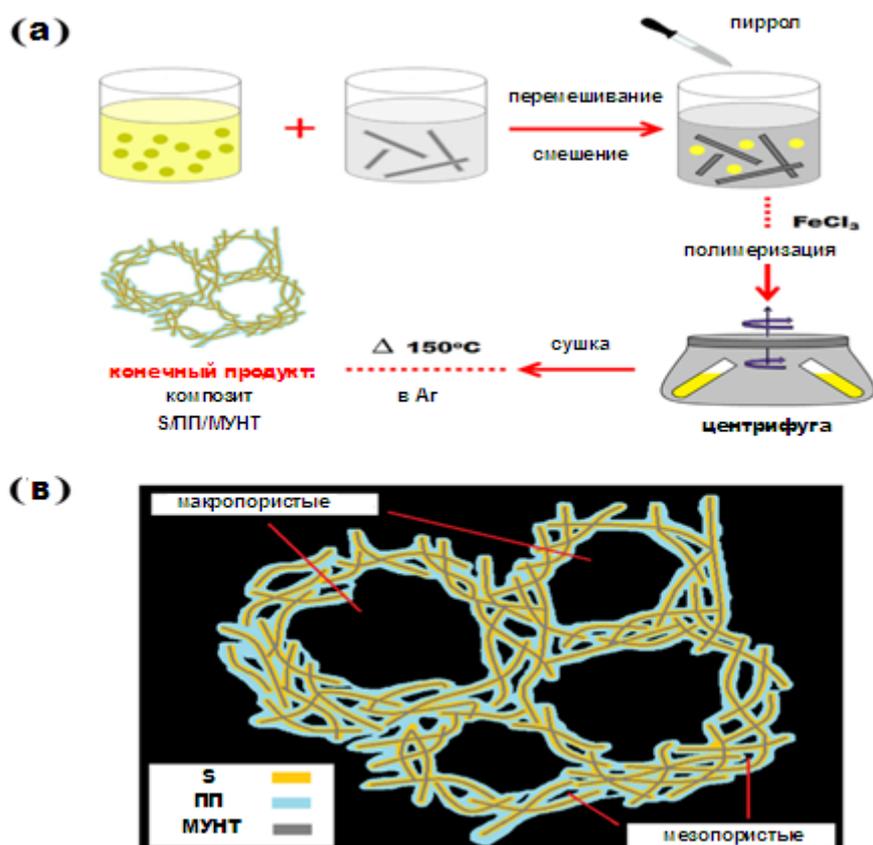


Рисунок 1 - Постадийный процесс получения композита (а) и его схематичная модель (б)

Электрохимические свойства композитных образцов исследовали с помощью ячеек монетного типа (CR2032). Ячейка составлена из металлического анода - лития и полученного композита - катода, катодное и анодное пространство разделено микропористой полипропиленовой мембраной. Электролит приготовлен на основе солевого компонента литий бис(трифторметилсульфонил)имида и *диметилового эфира тетраэтиленгликоля*.

Методом сканирующей электронной микроскопии была изучена структура полученного композита, частицы одинаковой дисперсности, что свидетельствует об однородности композита. В данном композите полипиррол с высокой адгезионной способностью к УМНТ действует в качестве связующего для соединения серы и МНТ матрицы, а также поглощает полисульфиды в свою пористую структуру, что в целом позитивно влияет на составную производительность в качестве катода в ячейке литий/сера. Полученный композитный катод показал высокую удельную ёмкость после 100 циклов 751 мАч/г.

Приготовленный сера/ПП /МУНТ композит состоит из высокоорганизованной структуры мезопор и макропор, взаимосвязанных друг с другом. Полученный композитный катод обладает высокой электрохимической активностью, электропроводностью и парамагнетизмом, являющиеся перспективными компонентами катодов перезаряжаемых литий-серных источников тока [38].

Неорганические керамические наполнители, такие как $\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ [40], Al_2O_3 [41-42], V_2O_5 [43], и TiO_2 [44] применяются для дальнейшего улучшения проводимости катода и для предотвращения проникновения полисульфидов в органические электролиты.

Было показано [45], что Al_2O_3 может эффективно «ловить» полисульфиды и повышать эффективность электрохимической ячейки литий/сера. Начальная разрядная ёмкость катода с добавлением оксида алюминия была 1171 мАч/г, а после 50 циклов составила 585 мАч/г при силе тока $0,25 \text{ mA/cm}^2$.

Синтез $\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ проводили с помощью метода высокотемпературного синтеза, как описано в предыдущей работе авторов [40]. Сера (100 меш размер частиц порошка), полианилина (20 мас.%

полианилина на саже) и $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ (подготовленный) или Al_2O_3 смешивают в массовом соотношении 4: 1: 0,25 в мокрой шаровой мельнице при 800 оборотах в минуту в течение 3 ч с этанолом в качестве диспергатора. Для получения бинарной системы сера / полианилин смешивали таким же образом, в массовом соотношении 4: 1.

Получившиеся композиты высушивают в воздушной вентилируемой печи в течение 2 ч при 60 °С для удаления оставшегося этанола; и, наконец, подвергают тепловой обработке в две стадии в течение 3 ч при 160 °С, а затем в течение 3 ч при 300 °С в атмосфере аргона в трубчатой печи.

Композиты на основе серы/полианилина (ПА) были приготовлены простым измельчением в шаровой мельнице с частицами Al_2O_3 и $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ в качестве добавки на основе оксидов металлов с последующей термической обработкой. Добавление $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ привело к уменьшению поляризации и улучшило характеристики. Для трехкомпонентного композита сера / ПА / $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$, начальная удельная ёмкость составила 1448 мАч/г и после 100 циклов равна ~ 900 мАч/г. Было показано, что добавление $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ к композиту сера / ПА улучшило кинетические и электрохимические характеристики ячейки. Добавление Al_2O_3 также улучшили электрохимические характеристики композита сера / ПА, обеспечивая начальную разрядную ёмкость 1392 мАч/г с удерживаемой ёмкостью 612 мАч/г после 100 циклов, что было ниже, чем для добавки $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$.

Эти результаты указывают на то, что оксиды металлов повысили электрохимические характеристики из осерненных электродов. Композиционные материалы с добавками оксидов металлов имели более однородную морфологию по сравнению с исходным сера / ПА катодом. Тем не менее, добавка оксида алюминия оказала меньшую эффективность на композит сера / ПА по сравнению с добавкой $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$. Полученные новые композиты на основе серы и полимеров обладают высокой редокс-активностью, термо- и хемостойкостью, полупроводниковыми свойствами, парамагнетизмом [46].

Группой исследователей разработан [47] общий подход к синтезу полисопряженных и поликонденсированных гетероароматических высокосернистых окислительно-восстановительных полимеров на основе прямой глубокой сульфуризации доступных полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, поливинил- метилпиридина, полидиалкилсилоксана) элементной серой. Полимеры содержат конденсированные политиофеновые, полинафтотиофеновые, полинафто- тиенотиофеновые и родственные структуры; и являются перспективными активными катодными материалами для современных перезаряжаемых литиевых источников тока. Предложен простой и эффективный метод синтеза новых редокс-полимеров, основанный на глубокой термодокаталитической сульфуризации поли-н-бутилвинилового эфира элементной серой в присутствии каталитических количеств $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, сопровождающейся дегидрированием полимера, встраиванием серы в полимерную цепь, с последующим формированием полиацетиленовых и политиенотиофеновых структур. Показано, что осерненные полимеры поли-н-бутилвинилового эфира улучшают рабочие характеристики катодных композиций литий-серных аккумуляторов нового поколения [48, 49].

Тенденции развития современных производств связаны с интенсификацией технологических процессов, оптимизацией их параметров, исключением ручного труда, возможно большей механизацией и автоматизацией производства. Это непосредственно относится и к производству современного поколения химических источников тока. Следствием автоматизации их производства является не только снижение себестоимости источников тока, но и повышение стабильности характеристик электродов и источников тока в целом при снижении брака, уменьшении потерь дорогостоящих материалов и улучшении экологических характеристик производства.

Но какими бы функциями и характеристиками не обладали современные химические источники тока, остается очень весомый недостаток - недостаточная ёмкость батарей для обеспечения продолжительной работы прибора в автономном режиме. Проблема создания химических источников тока, которые будут обеспечивать продолжительную работу приборов в автономном режиме, остается актуальной и позитивно решаемой. Над этой проблемой работают ученые всего мира [2]. Каждый год в научных лабораториях создаются более совершенные химические источники тока, которые успешно внедряются в промышленное производство.

Органические соединения, синтезируемые посредством экологически безвредных методик и способов, позиционируются рядом исследователей как основа эффективных электродных материалов, призванных в значительной мере снизить негативное воздействие, оказываемое химическими источниками электрической энергии на окружающую среду.

Таким образом, анализ литературы свидетельствует о наличии различных путей синтеза редокс-полимеров и широких возможностях по их реализации. Однако при всем их разнообразии актуальными остаются проблемы, связанные с вопросами экологичности синтезов, минимизирующих техногенную нагрузку на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2930–2946.
- [2] Опра Д. П. Органические полимерные катодные материалы для первичных литиевых источников тока: физико-химические исследования //автореферат дис.... кандидата хим. наук. – Т. 2. – №. 04.
- [3] Тарнопольский В. А. Некоторые тенденции усовершенствования катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов //Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т. 8. – №. 1. – С. 3-11.
- [4] Chung K., Yoon W., Lee H., McBreen J., Yang X., Oh S., Ryu W., Lee J., Cho W., Cho B. // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 163. P. 185.
- [5] Goodenough J. // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 174. P.449.
- [6] Опра Д. П. и др. Высокоэнергоемкие литиевые источники тока на основе гидролизного лигнина //Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2012. – №. 2 162.
- [7] Chen Z., Dahn J. // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49 P. 1079.
- [8] Tan S., Reddy M., Subba Rao G., Chowdari B. // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 147. P. 241.
- [9] Lee S. // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 163. P.274.
- [10] Ma M., Chernova N., Toby B., Zavalij P., Whittingham M. // *J. Power Sources*. 2007. Vol.165. P.517.
- [11] Gong Z., Liu H., Guo X., Zhang Z., Yang Y. // *J. Power Sources*. 2004. Vol.136. P.139.
- [12] Cho J., Kim Y., Park B. // *Chem. Mater.* 2000. N12. P. 3788.
- [13] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3018.
- [14] L. Chen, L.L. Shaw, *J. Power Sources* 267 (2014) 770.
- [15] X. Ji, L.F. Nazar, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9821.
- [16] D.-W. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, F. Li, H.-M. Cheng, I.R. Gentle, G.Q.M. Lu, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 9382.
- [17] Шакирова Н.В. Влияние природы электролитных систем на механизмы электрохимических процессов, протекающих на серном электроде: Дис. канд. хим. наук. Уфа. - 2008. - 170 с.
- [18] H. Kawamoto, *Science and Technology Trends* 36/July 20, 2011.
- [19] P. Bruce, S. Freunberger, *Nat. Mater.* 11 (2012) 19.
- [20] P.U. Munshi, J. Pichel, E.S. Kwei, P. Jaffray, *Invest. Res.* (2009) 41.
- [21] Ефанова В. В. Особенности твердофазного электрохимического и химического синтеза органических полупроводников р-типа для преобразователей энергии и информации / В. В. Ефанова, Н. И. Васильченко, А. М. Михайлова // Интеллектуальный потенциал высшей школы – железнодорожному транспорту: сб. науч. тр. / под ред. проф. В. Т. Гуськова. –Саратов: Научная книга, 2006. – Т. 1. – С. 29–33.
- [22] Chung, W.J, Griebel, J.J, Kim, E.T, Yoon, H.S, Simmonds, A.G, Pyun.; *Utilization of Elemental Sulfur as an Alternative Feedstock for Polymeric Materials: Synthesis, Processing & Electrochemistry*//*Journal "Nature Chemistry"* 2012
- [23] Sun, Z., Xiao, M., Wang, S., Han, D., Song, S., Chen, G., Meng, Y. ; *Sulfur-rich polymeric materials with semi-interpenetrating network structure as a novel lithium-sulfur cathode* //*Journal of Materials Chemistry*, Volume 2, Issue 24, 28 June 2014, Pages 9280-9286.
- [24] Татарнинова И.В. Новые полимеры некоторых производных ацетилена: дис. – Иркутск [Иркут. ин-т химии им. АЕ Фаворского СО РАН], 2007.
- [25] Коржова С. А. Новые поликонденсированные тиофены и родственные структуры: синтез и электрохимические свойства: дис. – Иркутск : [Иркут. ин-т химии им. АЕ Фаворского СО РАН], 2005.
- [26] Myachina G.F., Vasil'tsov A.M., Petrova O.V., Korzhova S.A., Mikhaleva A.I., Skotheim T.A., Mikhailik Yu.V., Trofimov B.A. Poly(vinylene polysulphide), Poly(thienothiophene) and Related Polymers from Polyacetylene and Elemental Sulfur // Abstracts: 20th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur. Flagstaff, Arizona, USA., 2002. - P. PR4.
- [27] Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Sokolyanskaya L.V., Nosyreva V.V., Myachina G.F., Korzhova S.A., Rodionova I.V., Vakul'skaya T.I., Skotheim T.A., and Mikhailik Yu.V. New Active Cathode Materials based on Sulfurized Polyethylene, Polystyrene and Poly(5-vinyl-2-methyl)pyridine // Abstracts: VI Bilateral Russian-German Symposium "Physics and Chemistry of advanced materials". - Novosibirsk, 2002. - P. 22.
- [28] Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Стоянов Е.С., Ковалев И.П. Сульфуризация полимеров. Сообщение 2. Политиенотиофен и родственные структуры из полиэтилена и элементной серы // Изв. АН. Сер. хим. - 2000. - № 5. - С. 865-871.
- [29] Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Вакульская Т.И., Клыба Л.В., Стоянов Е.С., Ковалев И.П., Михайлик Ю.В. Сульфуризация полимеров. Сообщение 4. Поли(4,5,6,7-

тетратионо-4,5,6,7-тетрагидробенотиофен-2,3-диил) и родственные структуры из полистирола и элементной серы // Изв. АН. Сер. хим. - 2001. - № 2. - С. 245-251.

[30] Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Носырева В.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Родионова И.В., Вакульская Т.И., Скотгейм Т.А., Михайлик Ю.В. Осерненный поли(5-винил-2-метилпиридин): синтез и электрохимические свойства // Электрохимическая энергетика. - 2001.-Т.1, №3.-С.26-32.

[31] J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S.H. Ng, G.X. Wang, Z.P. Guo, H.K. Liu, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4634–4638.

[32] M.M. Sun, S.C. Zhang, T. Jiang, L. Zhang, J.H. Yu, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1819–1822.

[33] X. Liang, Y. Liu, Z.Y. Wen, L.Z. Huang, X.Y. Wang, H. Zhang, *J. Power Sources* 196. (2011) 6951–6955.

[34] Y. Zhang et al. / *Journal of Power Sources* 208 (2012) 1–8.

[35] A. Wu, H. Kolla, S.K. Manohar, *Macromolecules* 38 (2005) 7873–78 D.

[36] Marmorstein, T.H. Yu, K.A. Striebel, F.R. McLarnon, J. Hou, E.J. Cairns, *J. Power Sources* 89 (2000) 219–226.

[37] D.H. Han, B.S. Kim, S.J. Choi, Y. Jung, J. Kwak, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 151. (2004) E283–E290.

[38] Y. Zhang et al. / *Electrochimica Acta* 143 (2014) 49–55.

[39] M.M. Chehimi, E. Abdeljalil, A study of the degradation and stability of polypyr-ole by inverse gas chromatography, X-ray photoelectron spectroscopy, and conductivity measurements, *Synth. Met.* 145 (2004) 15–22.

[40] X. Han, Y. Xu, X. Chen, Y.-C. Chen, N. Weadock, J. Wan, H. Zhu, Y. Liu, H. Li, G. Rubloff, C. Wang, L. Hu, *Nano Energy* 2 (2013) 1197.

[41] Z. Zhang, Y. Lai, Z. Zhang, K. Zhang, J. Li, *Electrochim. Acta* 129 (2014) 55.

[42] K. Dong, S. Wang, H. Zhang, J. Wu, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2079.

[43] Y.J. Choi, B.S. Jung, D.J. Lee, J.H. Jeong, K.W. Kim, H.J. Ahn, K.K. Cho, H.B. Gu, *Phys. Scr.* T129 (2007) 62.

[44] Y. Zhang, L. Wang, A. Zhang, Y. Song, X. Li, H. Feng, X. Wu, P. Du, *Solid State Ionics.* 181 (2010) 835.

[45] J. Jagur-Grodzinski, *Polym. Adv. Technol.* 13 (2002) 615.

[46] A. Yermukhambetova, et al., Examining the effect of nanosized Mg_{0.6}Ni_{0.4}O and Al₂O₃ additives on S/polyaniline cathodes for lithium–sulphur batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.10.032>

[47] Мячина Г.Ф. Электропроводящие, фоточувствительные и редокс-активные полимеры: дис. ... докт. хим. наук. – Иркутск, 2004. – 291 с.

[48] Морозова Л.В., Михалева А.И., Татарина И.В. и др. Взаимодействие полибутилвинилового эфира с элементной серой // Высокомолек. соед. Б. – 2004. – Т. 46, № 6. – С. 1088-1092.

[49] Trofimov B.A., Morozova L.V., Markova M.V. etc. Vinyl ethers with polysulfide and hydroxyl functions and polymers therefrom as binders for lithium-sulfur batteries // *Applied Polymer Science*. – 2006. – V. 101. – P. 4051-4055

REFERENCES

[1] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, **2008**, 2930–2946. (in Eng.).

[2] Opra D. P. Organicheskie polimernye katodnye materialy dlja pervichnyh litievych istochnikov toka: fiziko-himicheskie issledovanija //avtoreferat dis.... kandidata him. nauk. T. 2. №. 04. (In Russ).

[3] Tarnopol'skij V. A. *Jelektrohimicheskaja jenergetika*. **2008**, 8, 1, 3-11. (In Russ).

[4] Chung K., Yoon W., Lee H., McBreen J., Yang X., Oh S., Ryu W., Lee J., Cho W., Cho B. *J. Power Sources*. **2006**, 163, 185 (in Eng.).

[5] Goodenough J. *J. Power Sources*. **2007**, 174, 449 (in Eng.).

[6] Opra D. P. i dr. *Vestnik Dal'nevostochnogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk*. **2012**, 2, 162. (In Russ).

[7] Chen Z., Dahn J. // *Electrochim. Acta*. **2004**. Vol. 49 P. 1079 (in Eng.).

[8] Tan S., Reddy M., Subba Rao G., Chowdari B. *J. Power Sources*. **2005**, 147, 241(in Eng.).

[9] Lee S. *J. Power Sources*. **2006**, 163, 274(in Eng.).

[10] Ma M., Chernova N., Toby B., Zavalij P., Whittingham M. *J. Power Sources*. **2007**, 165, 517(in Eng.).

[11] Gong Z., Liu H., Guo X., Zhang Z., Yang Y. *J. Power Sources*. **2004**, 136, 139 (in Eng.).

[12] Cho J., Kim Y., Park B. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3788. (in Eng.).

[13] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* 42 (**2013**) 3018. (in Eng.).

[14] L. Chen, L.L. Shaw, *J. Power Sources* 267 (**2014**) 770 (in Eng.).

[15] X. Ji, L.F. Nazar, *J. Mater. Chem.* 20 (**2010**) 9821(in Eng.).

[16] D.-W. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, F. Li, H.-M. Cheng, I.R. Gentle, G.Q.M. Lu, *J. Mater. Chem. A* 1 (**2013**) 9382. (in Eng.).

[17] Shakirova N.V. Vlijanie prirody jelektrolitnyh sistem na mehanizmy jelektrohimicheskikh processov, protekajushhiih na sernom jelektrode: Dis. kand. him. nauk. Ufa. - **2008**. - 170 s. (In Russ).

[18] H. Kawamoto, *Science and Technology Trends* 36/July 20, **2011**. (in Eng.).

[19] P. Bruce, S. Freunberger, *Nat. Mater.* 11 (**2012**) 19 (in Eng.).

[20] P.U. Munshi, J. Pichel, E.S. Kwei, P. Jaffray, *Invest. Res.* (**2009**) 41. (in Eng.).

[21] V. V. Efanova, N. I. Vasil'chenko, A. M. Mihajlova // Intellektual'nyj potencial vysshej shkoly – zheleznodorozhnomu transportu: sb. nauch. tr. / pod red. prof. V. T. Gus'kova. *Saratov: Nauchnaja kniga*, **2006**, 1, 29–33. (In Russ).

[22] Chung, W.J, Griebel, J.J, Kim, E.T, Yoon, H.S, Simmonds, A.G, Pyun.; *Journal "Nature Chemistry"* **2012** (in Eng.).

[23] Sun, Z., Xiao, M., Wang, S., Han, D., Song, S., Chen, G., Meng, Y. *Journal of Materials Chemistry, Volume 2, Issue 24, 28 June 2014*, 9280-9286 (in Eng.).

- [24] Tatarinova I.V. Novye polimery nekotorykh proizvodnyh acetilena: dis. – Irkutsk [Irkut. in-t himii im. AE Favorskogo SO RAN], **2007**. (In Russ).
- [25] Korzhova S. A. Novye polikondensirovannye tiofeny i rodstvennye struktury: sintez i jelektrohimicheskie svoystva : dis. – Irkutsk : [Irkut. in-t himii im. AE Favorskogo SO RAN], **2005**. (In Russ).
- [26] Myachina G.F., Vasil'tsov A.M., Petrova O.V., Korzhova S.A., Mikhaleva A.I., Skotheim T.A., Mikhailik Yu.V., Trofimov B.A. *Abstracts: 20th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur. - Flagstaff, Arizona, USA., 2002*, PR4. (in Eng.).
- [27] Trofimov V.A., Mal'kina A.G., Sokolyanskaya L.V., Nosyreva V.V., Myachina G.F., Korzhova S.A., Rodionova I.V., Vakul'skaya T.I., Skotheim T.A., and Mikhailik Yu.V. *Abstracts: VI Bilateral Russian-German Symposium "Physics and Chemistry of advanced materials". - Novosibirsk, 2002*. 22(in Eng.).
- [28] Trofimov B.A., Skotgejm T.A., Mal'kina A.G., Sokoljanskaja L.V., Mjachina G.F., Korzhova S.A., Stojanov E.S., Kovalev I.P. *Izv. AN. Ser. him.* **2000**, 5, 865-871. (In Russ).
- [29] Trofimov B.A., Skotgejm T.A., Mal'kina A.G., Sokoljanskaja L.V., Mjachina G.F., Korzhova S.A., Vakul'skaja T.I., Klyba L.V., Stojanov E.S., Kovalev I.P., *Izv. AN. Ser. him.* **2001**, 2, 245-251.
- [30] Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Sokoljanskaja L.V., Nosyreva V.V., Mjachina G.F., Korzhova S.A., Rodionova I.V., Vakul'skaja T.I., Skotgejm T.A., Mihajlik Ju.V. *Jelektrohimicheskaja jenergetika.* **2001**, 1, 3, 26-32. (In Russ).
- [31] J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S.H. Ng, G.X. Wang, Z.P. Guo, H.K. Liu, *Electrochim. Acta* **51**. **2006**, 4634–4638 (in Eng.).
- [32] M.M. Sun, S.C. Zhang, T. Jiang, L. Zhang, J.H. Yu, *Electrochem. Commun.* **10** **2008**, 1819–1822(in Eng.).
- [33] X. Liang, Y. Liu, Z.Y. Wen, L.Z. Huang, X.Y. Wang, H. Zhang, *J. Power Sources* **196**. **2011**, 6951–6955(in Eng.).
- [34] Y. Zhang et al. *Journal of Power Sources* **208**. **2012**, 1–8 (in Eng.).
- [35] A. Wu, H. Kolla, S.K. Manohar, *Macromolecules* **38**, **2005**, 7873–78 D (in Eng.).
- [36] Marmorstein, T.H. Yu, K.A. Striebel, F.R. McLamon, J. Hou, E.J. Cairns, *J. Power Sources* **89**, **2000**, 219–226 (in Eng.).
- [37] D.H. Han, B.S. Kim, S.J. Choi, Y. Jung, J. Kwak, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **151**, **2004**, E283–E290. (in Eng.).
- [38] Y. Zhang et al. *Electrochimica Acta* **143**, **2014**, 49–55(in Eng.).
- [39] M.M. Chehimi, E. Abdeljalil, A study of the degradation and stability of polypyr-ole by inverse gas chromatography, X-ray photoelectron spectroscopy, and conductivity measurements, *Synth. Met.* **145**, **2004**, 15–22. (in Eng.).
- [40] X. Han, Y. Xu, X. Chen, Y.-C. Chen, N. Weadock, J. Wan, H. Zhu, Y. Liu, H. Li, G. Rubloff, C. Wang, L. Hu, *Nano Energy* **2**, **2013**, 1197 (in Eng.).
- [41] Z. Zhang, Y. Lai, Z. Zhang, K. Zhang, J. Li, *Electrochim. Acta* **129**, **2014**, 55(in Eng.).
- [42] K. Dong, S. Wang, H. Zhang, J. Wu, *Mater. Res. Bull.* **48**, **2013**, 2079(in Eng.).
- [43] Y.J. Choi, B.S. Jung, D.J. Lee, J.H. Jeong, K.W. Kim, H.J. Ahn, K.K. Cho, H.B. Gu, *Phys. Scr.* **T129**, **2007**, 62. (in Eng.).
- [44] Y. Zhang, L. Wang, A. Zhang, Y. Song, X. Li, H. Feng, X. Wu, P. Du, *Solid State Ionics* **181**, **2010**, 835 (in Eng.).
- [45] J. Jagur-Grodzinski, *Polym. Adv. Technol.* **13**, **2002**, 615(in Eng.).
- [46] A. Yermukhambetova, et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2015**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.10.032> (in Eng.).
- [47] Mjachina G.F. Jelektroprovodjashhie, fotochuvstvitel'nye i redoks-aktivnye polimery: dis. ... dokt. him. nauk. – Irkutsk, **2004**. – 291 p. (In Russ).
- [48] Morozova L.V., Mihaleva A.I., Tatarinova I.V. *Vysokomolek soed. B.* **2004**, 46, 6, S. 1088-1092. (In Russ).
- [49] Trofimov B.A., Morozova L.V., Markova M.V. etc. *Applied Polymer Science.* **2006**, 101, 4051-4055 (in Eng.).

Г.К. Бишимбаева, Д.С. Жумабаева

Д.В.Сокольский атындығы органикалық катализ және электрохимия институты

ӨНЕРКӘСІП ПОЛИМЕРЛЕРІН ТІКЕЛЕЙ КҮКІРТТЕНДІРУ АРҚЫЛЫ КАТОД МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ ЖАҢА КОМПОНЕНТЕРІН АЛУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ТИІМДІ ӘДІСТЕРІ

Аннотация. Бұл шолу катод материалдардың жаңа компонентерін өнеркәсіп полимерлерінің негізінде тікелей күкірттену алу әдістеріне арналады. Тікелей терең күкірттену негізінде политүйіндес және поликонденсациялық жоғарыкүкіртті тотығу-тотықсыздану полимерлерін (полиэтилен, полистирол, полиацетилен, полианилин және де басқа) элементті күкіртпен синтездеу тәсілдері қарастырылды. Синтез жағдайлары, катализатор мен қоспалардың әсері қарастырылды. Композиттердің химиялық құрамы мен синтезделген үлгідегі күкірт мөлшерінің әсері қаралды. Циклдік вольтамперометрия және ТГА әдістерімен алынған катод материалдарының электрохимиялық сипаттамалары зерттелді.

Түйін сөздер: актив катод материалдары, күкірттену, полимерлер.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 39 – 45

UDC 542.943.7:546.215

A.K. Zharmagambetova, A.S. Auyezkhanova, A.I. Jumekeyeva, N.Zh.Tumabayev

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

E-mail: a.assemgul@mail.ru**THE CATALYTIC PROPERTIES
OF THE BIMETALLIC PVPD-MODIFIED CATALYSTS
OF N-OCTANE OXIDATION UNDER MILD CONDITIONS**

Abstract. Polymer-modified complexes of manganese (II) and chromium (III), fixed on the surface of the alumina containing of 3% active phase under different ratios Mn-Cr of 1:1, 1:3, 3:1 were synthesized. The surface of the alumina was modified with water-soluble polymer - polyvinylpyrrolidone (PVPD). The obtained supported polymer-metal complexes were investigated in the process of H₂O₂ decomposition and partial oxidation of n-octane with hydrogen peroxide under mild conditions. During the decomposition of hydrogen peroxide in the presence of the synthesized catalysts to determine their initial activity it has been shown that the systems are active in the reaction and are promising for use in the oxidation reaction of relatively inert n-octane at a temperature of 40 °C and atmospheric pressure. The high values of the rate of hydrogen peroxide decomposition and conversion of the substrate have been achieved on PVPD-containing complex of manganese (II) and chromium (III), fixed on the alumina oxide with Mn-Cr ratio 3:1. Conversion of the substrate is 42.6%. The process selectivity to ketones - 73.2%.

The surface of the developed optimal catalytic system have been studied with scanning electron microscopy (SEM). The data of the SEM confirmed fixing polymer on the surface of the support. When fixing the active phase surface changes on the alumina modified with polyvinylpyrrolidone are observed.

Key words: polymer-metal complexes, polymer, bimetal catalysts, oxidation, n-octane.

УДК 542.943.7:546.215

А.К. Жармагамбетова, А.С. Ауезханова, А.И. Джумекеева, Н.Ж. Тумабаев

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

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПВПД-МОДИФИЦИРОВАННЫХ
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ
Н-ОКТАНА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ**

Аннотация. Синтезированы полимер-модифицированные комплексы марганца (II) и хрома (III), закрепленные на поверхности оксида алюминия с содержанием активной фазы 3% при различном соотношении Mn-Cr 1:1, 1:3, 3:1. Поверхность оксида алюминия модифицировали водорастворимым полимером – поливинилпирролидоном (ПВПД). Полученные нанесенные полимерметаллические комплексы были исследованы в процессах разложения H₂O₂ и парциального окисления пероксидом водорода n-октана в мягких условиях. В ходе проведения разложения пероксида водорода в присутствии синтезированных катализаторов с целью определения их первоначальной активности было показано, что системы проявляют активность в реакции и являются перспективными для применения их в реакции окисления относительно инертного n-октана при температуре 40 °C и атмосферном давлении. Высокие значения скорости разложения пероксида водорода и конверсии субстрата достигнуты на ПВПД-содержащем комплексе

марганца (II) и хрома (III), закрепленном на оксиде алюминия, с соотношением Mn-Cr 3:1 и составляет 42,6%. Селективность процесса по кетонам – 73,2%.

Поверхность оптимальной разработанной каталитической системы была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Данные СЭМ подтверждают закрепление полимером поверхности носителя. При нанесении активной фазы наблюдаются поверхностные изменения на оксиде алюминия, модифицированного поливинилпирролидоном.

Ключевые слова: полимерметаллические комплексы, полимер, биметаллические катализаторы, окисление, n-октан.

Введение

Селективная активация C-H одинарных связей химически инертных алканов является сложной областью исследований, которая вызывает пристальный интерес со стороны мировой химической промышленности из-за огромного экономического потенциала [1-13]. Окисление алканов в продукты с добавленной стоимостью (спиртов, карбоновых кислот и алкенов) в контролируемых каталитических условиях может предложить большие экономические выгоды для фармацевтической и тонкой химической промышленности [14]. Однако, хорошо известные химические катализаторы этого процесса имеют различные недостатки, в том числе трудности восстановления, высокая стоимость, плохая стабильность при умеренных температурах, что часто приводит к широкому спектру побочных продуктов [15]. Решение некоторых из этих проблем путем разработки дешевых, эффективных и относительно стабильных каталитических систем окисления, которые сочетают в себе преимущества как гомогенного, так и гетерогенного катализа остается предметом интенсивных исследований [16, 17]. Реакции окисления алканов из-за их высокой инертности, как правило, осуществляются в присутствии металлсодержащих катализаторов [1, 5-8], требуют повышенные температуры и давления, наличие сильно кислой среды реакции [18-20].

В связи с этим разработка активных и селективных катализаторов для оксифункционализации алканов до ценных кислородсодержащих соединений при относительно мягких условиях проведения реакции является актуальной задачей.

В настоящей работе приводятся результаты исследования каталитических свойств нанесенных на оксид алюминия ПВПД-стабилизированных биметаллических катализаторов жидкофазного окисления n-октана пероксидом водорода в мягких условиях.

Экспериментальная часть

В качестве активной фазы для получения нанесенных на неорганический носитель полимерметаллических комплексов были использованы ионы Mn и Cr. Исходные соли $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. В качестве полимер-модификатора был взят водорастворимый полимер – поливинилпирроллидон (ПВПД). Полученные комплексы были нанесены на оксид алюминия.

Нанесенные полимер-стабилизированные биметаллические катализаторы готовили методом адсорбции из расчета содержания активной фазы 3% и различном соотношении металлов Mn-Cr 1:1, 1:3, 3:1. Методика приготовления включает три основные стадии: а) закрепление полимера на Al_2O_3 . Прикапыванием водный раствор полимера добавляли в маточный раствор носителя и перемешивали в течение 2 часов; б) осаждение Mn и Cr на поверхности композита полимер/ Al_2O_3 . В маточный раствор полимермодифицированного носителя прикапыванием добавляли сначала водный раствор соли марганца и перемешивали в течение 3 часов. Затем прикапывали раствор соли хрома и также перемешивали в течение 3 часов; в) промывка и сушка. Полученную полную композиционную систему оставляли в маточном растворе для полного осаждения. Трехкратно промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре.

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

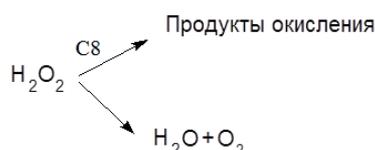
В реактор последовательно добавляли ацетонитрил (1,2 мл), катализатор (0,03 г), субстрат (1,8 mole/l), а затем пероксид водорода ($[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ mole/l). Температура реакции 40°C, давление

атмосферное. Продолжительность реакции окисления н-октана 360 мин., разложения пероксида водорода 300 мин.

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.

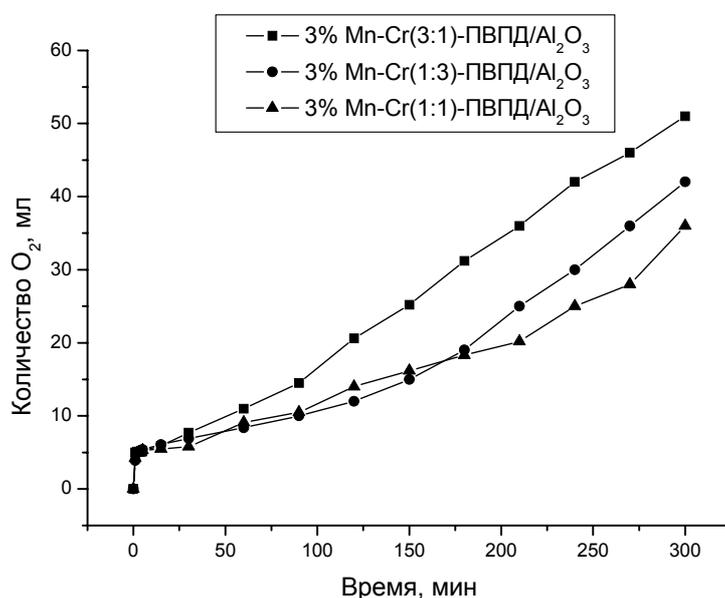
Результаты и обсуждение

Окисление октана пероксидом водорода включает две параллельные конкурирующие реакции: а) каталитическое окисление углеводорода активированным кислородом с образованием целевых продуктов; б) стехиометрическое разложение H_2O_2 на воду и неактивный молекулярный кислород, который выходит из системы в виде газа:



Для определения первоначальной активности разработанные биметаллические системы (3% Mn-Cr(1:1)-ПВПД/ Al_2O_3 , 3% Mn-Cr(3:1)-ПВПД/ Al_2O_3 и 3% Mn-Cr(1:3)-ПВПД/ Al_2O_3) были протестированы в реакции разложения пероксида водорода.

На рисунках 1 и 2 представлены данные по количеству кислорода, выделившегося при разложении H_2O_2 и зависимости скорости выделения кислорода от времени реакций разложения пероксида водорода в присутствии вышеперечисленных каталитических систем.



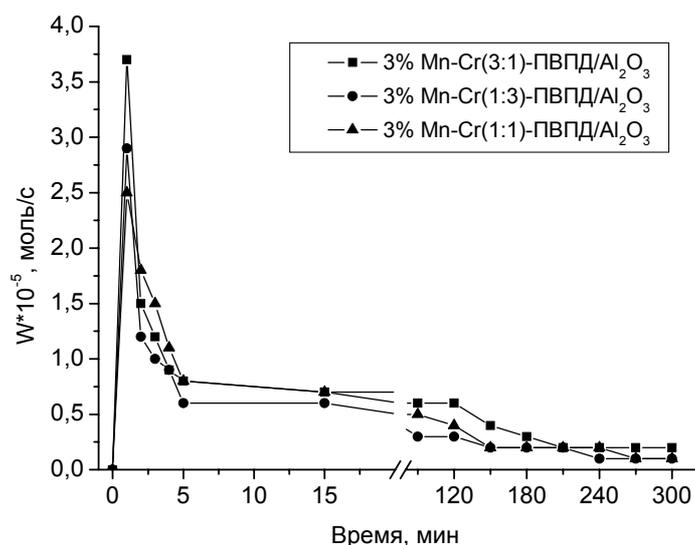
Условия опытов: $m_{\text{кат}} = 0,03\text{г}$; субстрат – 0,3мл; $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2 \text{ моль/л}$; CH_3CN – 1,2мл; $T = 40^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ атм}$, время реакции – 300 мин

Рисунок 1 – Количество кислорода, выделившегося при разложении пероксида водорода в присутствии синтезированных катализаторов

Из эксперимента следует (рисунки 1), что в идентичных условиях количество выделившегося кислорода при разложении пероксида водорода составляет в присутствии 3% Mn-Cr(1:1)-ПВПД/ Al_2O_3 , Mn-Cr(1:3)-ПВПД/ Al_2O_3 и 3% Mn-Cr(3:1)-ПВПД/ Al_2O_3 каталитических систем 36мл, 42мл и 51мл, соответственно.

Скорость разложения пероксида водорода на 3% Mn-Cr(3:1)-ПВПД/Al₂O₃ выше, чем на нанесенном биметаллических катализаторах с соотношением активной фазы Mn-Cr 1:3 и 1:1 и составляет $3,7 \cdot 10^{-5}$ моль/с.

Таким образом, анализ полученных результатов по изучению пероксидазной активности нанесенных ПВПД-содержащих катализаторов показал, что оптимальной системой разложения пероксида водорода, в присутствии которого наблюдается наибольшее количество выделенного кислорода и высокая скорость реакции, является 3% нанесенный на оксид алюминия ПВПД-стабилизированный катализатор с соотношением активной фазы Mn-Cr 3:1.



Условия опытов: $m_{\text{кат}} = 0,03\text{г}$; субстрат – 0,3мл; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л; $\text{CH}_3\text{CN} - 1,2\text{мл}$; $T = 40^\circ\text{C}$; $P = 1$ атм, время реакции – 300 мин

Рисунок 2 – Скорость выделения кислорода при разложении пероксида водорода на синтезированных катализаторах

В ходе испытания синтезированных 3% Mn-Cr(1:1)-ПВПД/Al₂O₃, 3% Mn-Cr(3:1)-ПВПД/Al₂O₃ и 3% Mn-Cr(1:3)-ПВПД/Al₂O₃ каталитических систем в реакции жидкофазного окисления н-октана пероксидом водорода также было показано, что оптимальным является 3%-ый биметаллический катализатор с соотношением Mn:Cr равным 3:1.

Конверсия н-октана в присутствии вышеуказанного катализатора составила 42,6%. Селективность процесса по сумме кетонов – 73,2% (таблица 1).

Таблица 1 – Окисление н-октана на 3%-ых биметаллических катализаторах с соотношением Mn:Cr равным 3:1 и 1:3

Условия опыта: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $\text{CH}_3\text{CN} - 1,2$ мл, $m_{\text{кат}} = 0,03\text{г}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, 360 мин

Катализатор	Продукты реакции, %		Конверсия, %	S _{кетоны} , %
	∑кетоны	∑спирты		
3% Mn-Cr(1:1)-ПВПД/Al ₂ O ₃	8,7	2,7	11,4	76,2
3% Mn-Cr(3:1)-ПВПД/Al ₂ O ₃	31,2	11,4	42,6	73,2
3% Mn-Cr(1:3)-ПВПД/Al ₂ O ₃	20,8	11,3	32,1	64,8

Применение сканирующей электронной микроскопии позволило выявить изменения поверхности катализатора при нанесении полимерного лиганда и активной фазы.

При нанесении полимера на оксид алюминия обнаружены фрагменты ПВПД, представленные в виде неровных структур. Видно, что поверхность носителя покрыта полимерными пленками (рисунок 3). На микрофотографиях Mn-Cr биметаллических катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, протектированных полимером, обнаружено большое скопление аморфных образований, которые представляются в виде полимер-металлического комплекса, покрывающего поверхность носителя (рисунок 4).

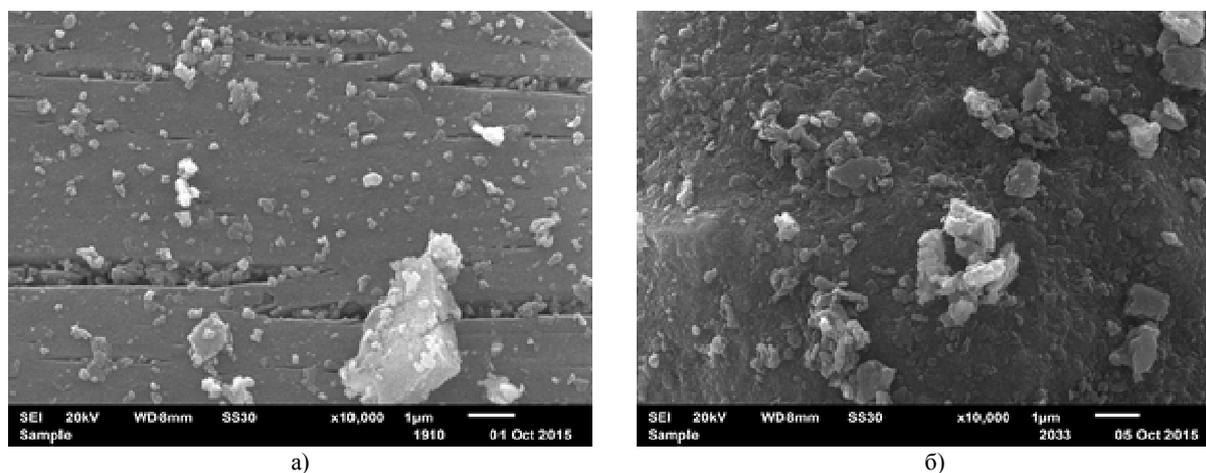
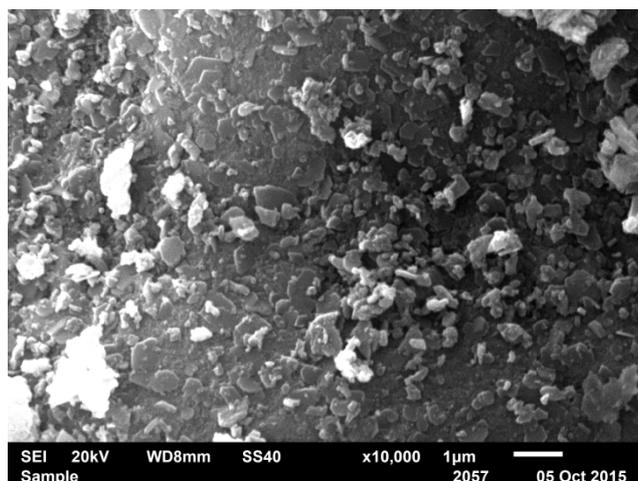


Рисунок 3 – Микрофотографии (СЭМ) оксида алюминия до (а) и после (б) нанесения ПВПД



Выводы

Таким образом, синтезированные биметаллические полимерсодержащие катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, проявляют активность в реакциях разложения H_2O_2 и жидкофазного окисления инертного н-октана пероксидом водорода в мягких условиях (40°C, атмосферное давление). Оптимальным является 3% биметаллический ПВПД-стабилизированный катализатор с соотношением Mn:Cr равным 3:1. Степень превращения н-октана на 3% Mn-Cr(3:1)-ПВПД/Al₂O₃ системе составляет 42,6%, селективность процесса по выходу кетонов – 73,2%.

Данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о поверхностных изменениях оксида алюминия после нанесения полимерного лиганда и активной фазы.

Работа выполнена в рамках научного гранта «Разработка процессов получения продукции газонефтехимии на основе реакций окисления» (0330/ГФ4).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. Sivaramakrishna, P. Suman, E.V. Goud, S. Janardan, C. Sravani, C.S. Yadav, H.S. Clayton. Recent progress in oxidation of n-alkanes by heterogeneous catalysis, «Res. Rev. Mater. Sci. Chem.», 2015, 1, pp. 75-103.
- [2] Jay A. Labinger, John E. Bercaw. Understanding and exploiting C–H bond activation, «Nature», vol. 417, 2002, pp. 507-514.
- [3] Fokin A. A., Schreiner P. R. Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insights into the activation step from experiment and theory, «Chem. Rev.», vol. 102, 2002, pp. 1551-1593.
- [4] R.H. Crabtree. Organometallic alkane CH activation, «Journal of Organometallic Chemistry», vol. 689, 2004, pp. 4083-4091.
- [5] M.V. Kirillova, Y.N. Kozlov, L.S. Shul'pina, O.Y. Lyakin, A.M. Kirillov, E. P. Talsi, A. J.L. Pombeiro, G. B. Shul'pin. Remarkably fast oxidation of alkanes by hydrogen peroxide catalyzed by a tetracopper (II) triethanolamine complex: Promoting effects of acid co-catalysts and water, kinetic and mechanistic features, «Journal of Catalysis», vol. 268, 2009, pp. 26-38.
- [6] M. S. Khan, A. Haque, M. K. Al-Sutia, P.R. Raithby. Recent advances in the application of group-10 transition metal based catalysts in C–H activation and functionalization, «Journal of Organometallic Chemistry», vol. 793, 2015, pp. 114-133.
- [7] D. Balcells, O. Eisenstein. Theoretical Studies on the Reaction Mechanism of Metal-Assisted C single bond H Activation, «Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering», vol. 9, 2013, pp. 695-726.
- [8] A.F. Shestakov, N.F. Goldshleger. Catalysts for C-H functionalization: Platinum, gold and even nanodiamonds, «Journal of Organometallic Chemistry», vol. 793, 2015, pp. 17-33.
- [9] Y. Zhou, J. Long, Y. Li. Ni-based catalysts derived from a metal-organic framework for selective oxidation of alkanes, «Chinese Journal of Catalysis», vol. 37, 6, 2016, pp. 955-962.
- [10] K. Machado, P.B. Tavaresa, C. Freire, G.S. Mishra. Single site anchored novel pentacoordinate Schiff-base Co(II) complexes over SBA-15 for selective oxidation (O₂) of n-alkanes and kinetic study, «Polyhedron», vol. 69, 2014, pp. 119-126.
- [11] Gopal S. Mishra, A. Kumar, P.B. Tavares. Single site anchored novel Cu (II) catalysts for selective liquid–gas phase O₂ oxidation of n-alkanes, «Journal of Molecular Catalysis A: Chemical», vol. 357, 2012, pp. 125-132.
- [12] R.H. Crabtree. Alkane C-H activation and functionalization with homogeneous transition metal catalysts: a century of progress - a new millennium in prospect, «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», vol. 17, 2001, pp. 2437-2450.
- [13] E. Peris, R.H. Crabtree. New Routes to Carbene Complexes for Thermally and Oxidatively Robust Homogeneous Catalysts, «C. R. Chim.» vol. 6, 2003, pp. 33-37.
- [14] J. Brazdil. Strategies for the Selective Catalytic Oxidation of Alkanes, «Top. Catal.», vol. 38, 2008, pp. 289-294.
- [15] M. Sun, J. Zhang, P. Putaj, V. Caps, F. Lefebvre, J. Pelletier, J.-M. Basset. Catalytic oxidation of light alkanes (C1-C4) by heteropoly compounds, «Chem. Rev.», vol. 114, 2014, pp. 981-1019.
- [16] J. Dupont, G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira. Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions, «J. Am. Chem. Soc.», vol. 124, 2002, pp. 4228-4229.
- [17] J. Muzart. Ionic Liquids as Solvents for Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, «Advanced Synthesis & Catalysis», vol. 348, 3, 2006, pp. 275-295.
- [18] Lee J.W., Shin J.Y., Chun Y.S., Jang H.B., Song C.E., Lee S.G. Toward understanding the origin of positive effects of ionic liquids on catalysis: formation of more reactive catalysts and stabilization of reactive intermediates and transition states in ionic liquids, «Acc Chem Res.», vol. 43, 2010, pp. 985-994.
- [19] J.S. Wilkes. Properties of ionic liquid solvents for catalysis, «Journal of Molecular Catalysis A: Chemical», vol. 214, 2004, pp. 11-17.
- [20] T. Welton. Ionic liquids in catalysis, «Coordination Chemistry Reviews», vol. 248, 2004, pp. 2459-2477.

REFERENCES

- [1] A. Sivaramakrishna, P. Suman, E.V. Goud, S. Janardan, C. Sravani, C.S. Yadav, H.S. Clayton. *Res. Rev. Mater. Sci. Chem.*, **2015**, 1, 75-103 (in Eng.).
- [2] Jay A. Labinger, John E. Bercaw. *Nature*, **2002**, 417, 507-514 (in Eng.).
- [3] Fokin A. A., Schreiner P. R. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1551-1593 (in Eng.).
- [4] R.H. Crabtree. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2004**, 689, 4083-4091 (in Eng.).
- [5] M.V. Kirillova, Y.N. Kozlov, L.S. Shul'pina, O.Y. Lyakin, A.M. Kirillov, E. P. Talsi, A. J.L. Pombeiro, G. B. Shul'pin. *Journal of Catalysis*, **2009**, 268, 26-38 (in Eng.).
- [6] M. S. Khan, A. Haque, M. K. Al-Sutia, P.R. Raithby. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 793, 114-133 (in Eng.).
- [7] D. Balcells, O. Eisenstein. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, **2013**, 9, 695-726 (in Eng.).
- [8] A.F. Shestakov, N.F. Goldshleger. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 793, 17-33 (in Eng.).
- [9] Y. Zhou, J. Long, Y. Li. *Chinese Journal of Catalysis*, **2016**, 37, 6, 955-962 (in Eng.).
- [10] K. Machado, P.B. Tavaresa, C. Freire, G.S. Mishra. *Polyhedron*, **2014**, 69, 119-126 (in Eng.).
- [11] Gopal S. Mishra, A. Kumar, P.B. Tavares. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2012**, 357, 125-132 (in Eng.).
- [12] R.H. Crabtree. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 17, 2437-2450 (in Eng.).
- [13] E. Peris, R.H. Crabtree. *C. R. Chim.*, **2003**, 6, 33-37 (in Eng.).
- [14] J. Brazdil. *Top. Catal.*, **2008**, 38, 289-294 (in Eng.).
- [15] M. Sun, J. Zhang, P. Putaj, V. Caps, F. Lefebvre, J. Pelletier, J.-M. Basset. *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 981-1019 (in Eng.).

- [16] J. Dupont, G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4228-4229 (in Eng.).
- [17] J. Muzart. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2006**, 348, 3, 275-295 (in Eng.).
- [18] Lee J.W., Shin J.Y., Chun Y.S., Jang H.B., Song C.E., Lee S.G. *Acc Chem Res.*, **2010**, 43, 985-994 (in Eng.).
- [19] J.S Wilkes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 214, 11-17 (in Eng.).
- [20] T.Welton. *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, 248, 2459-2477 (in Eng.).

А.К. Жармагамбетова, А.С. Ауезханова, А.И. Джумекеева, Н.Ж. Тумабаев

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

ПВПД-МЕН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН БИМЕТАЛДЫ КАТАЛИЗАТОРДЫҢ Н-ОКТАНДЫ ЖҰМСАҚ ЖАҒДАЙДА ТОТЫҚТЫРУДАҒЫ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аннотация. Белсенді фаза мөлшері 3% болатын әр түрлі қатынаста Mn-Cr 1:1, 1:3, 3:1 алюминий оксидінің бетіне тұрақтанған марганец (II) және хром (III) полимер-түрлендірілген комплекстер синтезделді. Алюминий оксидінің бетін суда еритін полимер – поливинилпирролидонмен (ПВПД) түрлендірілді. Алынған тұрақтанған полимерметалды комплекстер H₂O₂ ыдырату және жұмсақ жағдайда н-октанды жартылай тотықтыру процесінде сыналды. Бастапқы белсенділігін анықтау мақсатында синтезделген катализаторлар қатысында сутектің асқын тотығын ыдырату барысында жүйелер белсенділік көрсетеді және 40°C температура және атмосфералық қысымда инертті н-октанға қатысты тотықтыру реакциясында қолдану үшін келешекті болып табылады. Сутектің асқын тотығын ыдырату жылдамдығы және субстрат конверсиясының жоғары мәніне алюминий оксидінде бекітілген Mn-Cr 3:1 қатынастағы ПВПД-құрамды марганец (II) және хром (III) комплексінде қол жеткізілді және ол 42,6% құрайды. Кетон бойынша процестің талғампаздығы – 73,2%.

Жасалған оңтайлы каталитикалық жүйенің беттік қабаты сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) әдісімен зерттелді. СЭМ нәтижелері тасымалдағыштың беттік қабатына полимердің бекітілгенін растайды. Белсенді фазаны отырғызу кезінде поливинилпирролидонмен түрлендірілген алюминий оксидінде беттік өзгерістер байқалды.

Түйін сөздер: полимерметалды комплекстер, полимер, биметалды катализаторлар, тотықтыру, н-октан.

Сведения об авторах

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

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

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

Тумабаев Нурмухамет Жашанович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 8(727)2916972

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 46 – 54

UDK 541.128.665

B.T. Tuktin, E.K Zhandarov, L.B. Shapovalova, A.S. Tenizbaeva

Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry DV Sokolsky, Almaty, Kazakhstan

E-mail: ioce.kz@gmail.com

**THE HYDROPROCESSING OF DIFFERENT OIL FRACTIONS
ON MODIFIED ALUMINA CATALYSTS**

Abstract: This paper presents the results of a study of hydroprocessing gasoline and diesel oil fractions in the group of multicomponent catalysts KGO. The research of hydrotreating process of straight-run gasoline and diesel oil fractions in flowing a high-pressure with a bed reactor at temperatures 320-400⁰C, a pressure of 3.0 -4.0 MPa and feed space velocity 2 h⁻¹. It was shown that the developed new modified zeolite catalysts of KGO- groups are highly active in the hydrotreating gasolin fractions and diesel fractions. They carry out the different processeis (hydrodesulfurization, hydroisomerization, hydrocracking) simultaneously and allow to obtain low-sulfur, high-octane gasoline and low-sulfur waxy diesel fuel complying with European standards/ Catalyst KGO-6 has most high hydrodesulphurization activity during the processing of the diesel fraction hydrotreating. The residual sulfur content was 0.0536% in the optimum conditions. At the same catalyst obtained diesel fuel with the lowest pour point equal to minus 58,9⁰C. The KGO-5 catalyst has highest catalyst activity in hydrotreating of gasoline fraction. The characteristics of gasoline after hydrotreating on the catalyst KGO-5 are: a sulfur content is 0.0014% at 350⁰C, and at 400⁰C sulfur is not detected. The octane number of gasoline is 83.1. The original gasolin fraction contain 0.037% of sulfur the octane number is 77.7.

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

УДК 541.128.665

Б. Т. Туктин, Е.К. Жандаров, Л.Б. Шаповалова, А.С. Тенизбаева

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

E-mail: ioce.kz@gmail.com

**ГИДРОПЕРЕРАБОТКА РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ НА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Аннотация: В данной работе приведены результаты исследования гидропереработки бензиновой и дизельных фракций нефти на поликомпонентных катализаторах группы КГО. Исследование процессов гидропереработки бензиновой и дизельной фракций нефти проводили в проточной со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400⁰C, давлении 3,0 -4,0 МПа. Установлено, что разработанные новые модифицированные цеолитсодержащие катализаторы гидропереработки нефтяных фракции группы КГО проявляют высокую активность при переработке бензиновых и дизельных фракций, которые в одну стадию проводят гидроочистку, гидроизомеризацию, гидрокрекинг и позволяют получать малосернистый, высокооктановый бензин и малосернистое низкозастывающее дизельное топливо, соответствующие Евростандартам. Наиболее высокой гидрообессеривающей активностью при переработке дизельной фракции обладает катализатор КГО-6. Остаточное содержание серы в оптимальных условиях гидропереработки составляет 0,0536%. На этом же катализаторе получено малосернистое дизельное топливо с наиболее низкой температурой застывания, равной минус 58,9⁰C. При гидропереработке бензиновой

фракции наиболее высокой гидрообессеривающая активность характерна для катализатора КГО -5: в бензине, гидрооблагороженном на катализаторе КГО-5 при 350⁰С содержание серы - 0,0014%, а при 400⁰С сера не обнаружена. Октановое число облагороженного бензина равно 83,1 (И.М.) и 68,9 (М.М.). В исходной бензиновой фракции содержание серы — 0,037%, октановое число по исследовательскому методу равно 77,7; октановое число по моторному методу – 58,3.

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

В последнее время, в связи с вовлечением в переработку высокосернистой нефти и углублением ее переработка возросли требования, предъявляемые к катализаторам гидроочистки бензиновых и дизельных фракций нефти. Согласно международным стандартам, требуется существенное ограничение содержания серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов в моторных топливах. Существующие промышленные катализаторы гидропереработки нефтяных фракций в Казахстане и странах СНГ не удовлетворяют возросшим требованиям к качеству моторных топлив. Наблюдается постоянная тенденция ужесточения экологических характеристик автомобильных бензинов. Согласно международным стандартам, требуется существенное ограничение содержания серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов в моторных топливах. В нефтеперерабатывающей промышленности для получения высококачественных моторных топлив все более широко применяются процессы гидроочистки и гидроизомеризации [1-14].

В настоящее время имеет место тенденция ужесточения требований к составу моторных топлив, недостаточно высокое качество которых является одной из причин загрязнения окружающей среды, поэтому основное внимание многих нефтеперерабатывающих заводов сосредоточено на увеличении глубины гидрообессеривания. В связи с этим, для производства качественных моторных топлив на современном этапе большое значение приобретают каталитические процессы глубокой гидропереработки нефтяных фракций. Создание новых катализаторов и технологий глубокой переработки углеводородного сырья Казахстана является актуальной и важной научно-практической задачей. В Казахстане и других странах СНГ существующие катализаторы и технологии процессов гидропереработки нефтяных фракций не удовлетворяют современным требованиям к качеству выпускаемых моторных топлив. Для улучшения качества бензина и дизельного топлива, удешевления их производства актуальной и приоритетной задачей является создание нового поколения высокоэффективных катализаторов и одностадийных технологий переработки нефтяных фракций [1-22].

В данной работе приведены результаты исследования каталитического гидрооблагораживания прямогонной бензиновой и дизельных фракций на новых алюмоникель(кобальт)молибденовых катализаторах, нанесенных на Al₂O₃ и модифицированных добавками цеолита ZSM-5, фосфора и РЗЭ (катализаторы КГО).

Экспериментальная часть

Были разработаны и приготовлены новые цеолитсодержащие алюмооксидные катализаторы КГО, модифицированные введением металлов с переменной валентностью и фосфора.

.Катализаторы готовили одновременной пропиткой смеси гидроксида алюминия с высококремнеземным цеолитом HZSM-5 водорастворимыми солями никеля, молибдена, редкоземельного элемента (М), кобальта, а также фосфорной кислотой. После пропитки образцы катализаторов формовали и сушили при 150⁰С в течении 5 часов, далее прокаливали при 550⁰С в течении 5 часов

Активность синтезированных катализаторов изучали в процессах гидропереработки бензиновой и дизельной фракции нефти. Гидропереработку бензиновой и дизельной фракций нефти проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400⁰С, объемной скорости подачи сырья 2 час⁻¹, давлении 4,0 МПа. Углеводородный состав продуктов реакции определяли на хроматографах «Хроматэк-Кристалл» и «Хром-5».

Анализ содержания серы в исходном сырье и продуктах проводился в ТОО «Oilser International» (г. Алматы). Определение температуры застывания и помутнения проводились на приборе ЛАЗ М2.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты, полученные при гидропереработке бензиновой фракции нефти на катализаторе КГО-5 ($\text{CoO-MoO}_3\text{-M-P-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM}$) в интервале 320-400°C. Углеводородный состав исходной бензиновой фракции: содержание парафинов — 33,4 %, изоалканов — 26,3 %, ароматических углеводородов — 5,6 %, нафтенов — 31,0%, олефинов - 3,7%, содержание серы — 0,037%, октановое число по исследовательскому методу равно 77,7; октановое число по моторному методу – 58,3.

Сравнение состава исходного бензина и образующихся продуктов гидропереработки на катализаторе КГО-5 при 350°C показывает, что содержание изоалканов возрастает от 26,3 до 36,3, ароматических углеводородов — от 5,6 до 15,3%. Одновременно происходит снижение количества парафинов от 33,4 до 20,9% и нафтеновых углеводородов от 31,0 до 24,1%. Наблюдается существенное уменьшение содержания серы от 0,037 до 0,0014%. Октановое число по исследовательскому методу бензина на катализаторе КГО-5 повысилось: по исследовательскому методу – от 77,7 до 83,4, по моторному – от 53,8 до 68,1. Выход гидрооблагороженного бензина составил 66,0%.

Таблица 1– Влияние температуры на процесс гидропереработки бензиновой фракции нефти на катализаторе КГО-5 при $P=4,0\text{МПа}$, $V=2,0\text{ ч}^{-1}$

Основные показатели процесса	Температура, °C			
	320°C	350°C	380°C	400°C
Выход газовой фазы, %	25,0	34,0	42,0	50,0
Выход жидкой фазы, %	75,0	66,0	58,0	50,0
Состав жидкой фазы, %				
Алканы $\text{C}_5\text{-C}_6$	24,9	20,9	24,0	14,4
Изо-алканы	29,9	36,3	34,1	31,1
Олефины	3,4	3,4	3,8	4,0
Ароматические углеводороды	12,1	15,3	18,5	29,8
Нафтеновые углеводороды	29,7	24,1	19,6	20,7
Содержание серы, %	-	0,0014	-	отсутств.
Октановое число по исследовательскому методу	84,6	83,4	83,4	83,1
Октановое число по моторному методу	65,5	68,1	68,6	68,9

С ростом температуры от 350 до 400°C содержание изоалканов снижается от 36,3 до 31,1% (400 °C). Выход нафтеновых углеводородов в этих условиях меняется от 24,3- 20,7%, количество ароматических углеводородов растет от 15,3 до 18,8%. Содержание олефинов в катализате практически не меняется 3,4-4,0%.

Октановое число обогороженного бензина, полученного при 400°C, составляет 83,1 (И.М.) и 68,9 (М.М.). Следует отметить, что в бензине, гидрооблагороженном на катализаторе КГО-5 при 350°C содержание серы - 0,0014%, а при 400 °C сера не обнаружена, что свидетельствует о высокой гидрообессеривающей активности этого катализатора.

В таблице 2 представлены результаты, полученные при гидропереработке бензиновой фракции на катализаторе КГО-6, в состав которого введен никель вместо кобальта. Исследования гидропереработки бензиновой фракции нефти с использованием катализатора КГО-6 показали, что с увеличением температуры от 320 до 400°C выход жидкого катализата: меняется от 70,0 до 50,0 %. В отличие от катализатора КГО-5, содержание изо-алканов в продуктах переработки бензиновой фракции нефти на КГО-6 в интервале 320 - 400°C несколько выше, в интервале 320 - 400°C колеблется от 41,9 до 24,6,0%, олефинов – от 8,5 до 6,7%. Наблюдается повышение выхода ароматических углеводородов от 12,6 до 19,6%. а выход нафтеновых углеводородов снижается от 26,5 до 21,8%. Количество олефинов в катализате находится в пределах 3,7-4,2%. Октановое число обогороженного при 400 °C бензина максимально и составляет 83,7 (И.М.) и 69,7 (М.М.).

Таблица 2 – Влияние температуры на процесс гидропереработки бензиновой фракции нефти на катализаторе КГО-6 при P=4,0МПа, V=2,0 ч⁻¹

Основные показатели процесса	Температура, °С			
	320°С	350°С	380°С	400°С
Выход газовой фазы, %	30,0	35,0	42,5	50,0
Выход жидкой фазы, %	70,0	65,0	57,5	50,0
Состав жидкой фазы, %				
Алканы C ₅ -C ₆	18,9	19,6	19,2	19,1
Изо-алканы	38,3	37,8	36,7	35,7
Олефины	3,7	4,2	3,7	3,9
Ароматические углеводороды	12,6	12,6	18,1	19,5
Нафтеновые углеводороды	26,5	25,8	22,3	21,8
Содержание серы, %				
Содержание серы, %	-	0,0022	-	-
Октановое число по исследовательскому методу	79,6	81,5	82,7	83,7
Октановое число по моторному методу	64,8	65,8	67,4	69,7

При гидропереработке бензиновой фракции в этих условиях содержание серы в конечном продукте снижается с 0,037% (исходный бензин) до 0,0022%.

Исследован процесс гидропереработки бензиновой фракции на катализаторе CoO-WO₃-M-P-Al₂O₃-ZSM (КГО-7). Из данных таблицы 3, видно, что этот катализатор обладает меньшей крекирующей активности в области 320- 400°С (таблица 3) по сравнению с КГО-5 и КГО-6: выход газовой фазы не превышает 16,5- 30,0%. При 400°С выход облагороженного бензина равен 70,0%.

Таблица 3 – Влияние температуры на процесс гидропереработки бензиновой фракции нефти на катализаторе КГО-7 при P=4,0МПа, V=2,0 ч⁻¹

Основные показатели процесса	Температура, °С			
	320°С	350°С	380°С	400°С
Выход газовой фазы, %	16,5	25,0	27,5	30,0
Выход жидкой фазы, %	83,5	75,0	72,5	70,0
Состав жидкой фазы, %				
Алканы C ₅ -C ₆	25,4	23,1	23,7	19,3
Изо-алканы	34,4	35,3	34,3	34,5
Олефины	3,9	4,3	4,6	4,8
Ароматические углеводороды	8,9	11,6	12,2	17,4
Нафтеновые углеводороды	27,4	25,7	25,2	24,0
Содержание серы, %				
Содержание серы, %	-	0,0091		0,0046
Октановое число по исследовательскому методу	79,4	80,3	78,8	79,8
Октановое число по моторному методу	63,0	64,5	63,1	64,5

При гидропереработке бензиновой фракции на катализаторе КГО-7 в интервале температур 320 - 400°С максимальное содержание изоалканов в получаемом катализате наблюдается при 350 °С и равно 35,3%. Следует отметить, количество изо-алканов мало зависит от температуры процесса и равно 34,3-35,8%, что выше, чем в исходной бензиновой фракции. В исследуемом интервале температур количество ароматических углеводородов растет от 8,9 до 17,4%, тогда как выход нафтеновых углеводородов уменьшается от 27,4 до 24,0%. Содержание олефинов незначительно увеличивается по сравнению с исходным – от 3,7 до 4,8%. Выход жидкой фазы с ростом температуры от 320 до 400 °С уменьшается от 83,5 до 70,0%. Октановое число облагороженного бензина равно 80,9 (И.М.) и 65,6 (М.М.). Содержание серы в катализате с ростом температуры до 350°С снизилось по сравнению с исходным от с 0,037 до 0,0091, а при 400°С - до 0,0046%.

При гидропереработке бензиновой фракции нефти на катализаторе

NiO-WO₃-M -P-Al₂O₃-ZSM (КГО-4) с ростом температуры от 320 до 400°C содержание изоалканов растет с 26,3% (исходный), достигая максимального значения 41,9% при 380°C, незначительно снижаясь при 400°C (таблица 4).

Таблица 4 - Влияние температуры на процесс гидропереработки бензиновой фракции нефти на катализаторе КГО-4 при P=4,0МПа, V=2,0 ч⁻¹

Основные показатели процесса	Температура, °C			
	320°C	350°C	380°C	400°C
Выход газовой фазы, %	36,5	40,0	53,0	50
Выход жидкой фазы, %	63,5	60,0	47,0	50
Состав жидкой фазы, %				
Алканы C ₅ -C ₆	23,9	10,9	16,6	19,2
Изо-алканы	38,9	40,3	41,9	39,8
Олефины	4,7	5,2	4,4	5,0
Ароматические углеводороды	8,6	19,1	20,2	11,6
Нафтеновые углеводороды	23,9	24,5	16,9	24,4
Содержание серы, %				
Октановое число по исследовательскому методу	82,2	81,8	84,3	81,0
Октановое. число по моторному методу	67,1	66,8	69,9	65,9

В этих условиях выход ароматических углеводородов возрастает до 20,2, % (380°C). Количество олефинов в катализате составляет 4,4-5,0%. Октановое число облагороженного бензина, полученного при 380°C, максимально – 84,3 (И.М.) и 69,9 (М.М.). Выход жидкого катализата – 47,0-63,5%. Содержание серы в катализате после гидропереработки снизилось с 0,037 до 0,0239 %.

Модифицированные цеолитсодержащие катализаторы КГО также были испытаны в процессе гидропереработки дизельных фракций нефти.

Следует отметить, что в связи с ужесточением допустимых норм содержания серы в дизельном топливе основное внимание многих нефтеперерабатывающих заводов сосредоточено на увеличении глубины гидрообессеривания. Для получения малосернистого экологически чистого дизельного топлива разрабатываются технологии и катализаторы глубокого гидрообессеривания для удаления атомов серы, содержащихся в сложных углеводородных молекулах. При переходе на стандарт Евро-5 по содержанию серы от 50 до 10 ppm требуется переработка малореакционноспособных полиалкилдибензотиофенов.

В таблице 5 представлены результаты исследования гидропереработки двух образцов дизельной фракции нефти на катализаторе КГО-5 (CoO-MoO₃-PЗЭ-P-Al₂O₃-ZSM).

Таблица 5- Гидропереработка дизельной фракции нефти на катализаторе КГО -5

Температура процесса, °C	Содержание серы, %	Температура застывания, °C	Температура помутнения, °C	Выход, %
Исходная дизельная фракция (образец 1) (образец 2)**	0,560	-18,3	-11,3	-
	0,141	-28,6	27,8	-
320(обр.1)	0,326	-33,8	-28,5	100
350(обр.1)	0,281	-36,1	-32,0	97,5
380(обр.1)	0,266	-37,6	-36,1	95,0
380(обр.2) **	0,0524	-42,5	41,3	97,0
400(обр.1)	0,229	-36,2	-34,6	95,0

Температура застывания образца 1 исходного сырья составляла минус 18,3°C, температура помутнения – минус 11, 3°C, температура помутнения – до минус 11, 3°C, содержание серы -

0,560%. После переработки исходной дизельной фракции при $T=320-350^{\circ}\text{C}$ температура застывания снизилась до минус 33,8-36,1 $^{\circ}\text{C}$, температура помутнения – минус 28, 5-32,0 $^{\circ}\text{C}$, содержание серы – до 0,326-0,281%. Выход облагороженной фракции составляет 97,5-100,0%. Дальнейшее повышение температуры процесса мало влияет на температуры застывания и помутнения. В интервале 320-400 $^{\circ}\text{C}$ температура застывания дизельной фракции (образец 1) после ее гидропереработки на катализаторе снизилась на 15,5-19,3 $^{\circ}\text{C}$ по сравнению с исходным сырьем: от минус 18,3 до минус 33,8-37,6 $^{\circ}\text{C}$. Температура помутнения в этих условиях меняется от минус 11,3 до минус 28,5 - 36,1 $^{\circ}\text{C}$. Выход гидрооблагороженного дизельного топлива составляет 95,0-100,0% . Содержание серы после гидропереработки дизельной фракции при 380-400 $^{\circ}\text{C}$ на катализаторе КГО-5 понижается от 0,560 до 0,266- 0,229% (таблица 6). Установлено, что повышать температуру выше 400 $^{\circ}\text{C}$ не целесообразно в связи с появлением в продуктах реакции в результате гидрокрекинга легкокипящих углеводородов, что приводит к снижению выхода целевого продукта.

Следует отметить, что при гидропереработке на катализаторе КГО-5 при 380 $^{\circ}\text{C}$ дизельной фракции образца 2, содержащего 0,141 % серы, ее количество понижается до 0,0524%, температуры застывания и помутнения – минус 42, 5-41,3 $^{\circ}\text{C}$,

Было проведено испытание катализаторов КГО-7, КГО-4 и КГО -6 при гидропереработке образца 1 дизельной фракции нефти.

При гидропереработке дизельной фракции нефти на катализаторе КГО- 7 ($\text{CoO-WO}_3\text{-PЗЭ-P-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM}$) в интервале 320-400 $^{\circ}\text{C}$ увеличивается степень гидрообессеривания и снижается температура застывания топлива. Так, при содержании серы в исходной дизельной фракции 0,560% в результате гидропереработки ее на катализаторе КГО-7 при 320 $^{\circ}\text{C}$ ее количество уменьшается до 0,337%, а при 400 $^{\circ}\text{C}$ - до 0,313%. В этих условиях температура застывания понижается от минус 17,3 $^{\circ}\text{C}$ до минус 27,9 $^{\circ}\text{C}$. Температура помутнения получаемого топлива меняется от минус 11,3 до минус 27,9 $^{\circ}\text{C}$. Выход гидрооблагороженного дизельного топлива составляет 93,0-100,0% . (таблица 6).

Таблица 6 - Гидропереработка дизельной фракции нефти на катализаторе КГО-7

Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	Содержание серы, %	Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	Выход, %
Исходная дизельная фракция	0,560	-18,3	-11,3	-
320	0,337	-25,5	-17,9	100
350	-	-30,3	-23,9	100
380	-	-32,9	-27,3	96,0
400	0,313	-37,3	-27,9	93,0

Анализ результатов , полученных при гидропереработке дизельной фракции на катализаторах КГО- 5 и КГО-7 , показывает , что замен молибдена на вольфрам приводит к небольшому снижению температуры застывания дизельного топлива, например, при 400 $^{\circ}\text{C}$ минус 34,6 $^{\circ}\text{C}$ и 37,7 $^{\circ}\text{C}$ соответственно, но снижается степень очистки от серосодержащих соединений: количество остаточной серы равно 0,229 и 0, 313% соответственно (таблицы 5 и 6).

Таблица 7 - Гидропереработка дизельной фракции нефти на катализаторе КГО-4.

Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	Содержание серы, %	Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	Выход, %
Исходная дизельная фракция	0,560	-18,3	-11,3	-
320	-	-30,2	-21,9	100
350	-	-35,1	-25,0	99,6
380	-	-38,1	-27,2	98,5
400	0,102	-38,8	-28,2	96,1

Катализатор КГО-4 (NiO-WO₃-PЗЭ-P-Al₂O₃-ZSM), также испытан в процессе гидропереработки образца-1 дизельной фракции нефти (таблица 7). Температура застывания дизельной фракции после ее гидропереработки на катализаторе КГО-4 при 400⁰С снизилась до минус 38,8⁰С, тогда как в исходном сырье температура застывания равна минус 18,3⁰С.

Температура помутнения в этих условиях меняется от минус 11,3 до минус 28,8 °С. Выход гидрооблагороженного дизельного топлива составляет 96,1-100,0%. При этом содержание серы снижается от 0,560% в исходной фракции до 0,102%.

Проведены испытания катализатора КГО-6 в процессе гидропереработки дизельной фракции нефти (таблица 8).

Таблица 8 - Гидропереработка дизельной фракции нефти на катализаторе КГО-6

Температура процесса, °С	Содержание серы, %	Температура застывания, °С	Температура застывания, °С	Выход, %
Исходная дизельная фракция	0,560	-18,3	-11,3	-
320	-	-35,9	-30,7	100
350	-	-51,3	-51,0	92,5
380	-	-54,9	-48,1	91,0
400	0,0536	-58,9	-57,7	90,0

Температура застывания дизельной фракции после ее гидропереработки на катализаторе КГО-6 при 320⁰С снизилась от минус 18,3 до минус 35,9⁰С. При повышении температуры процесса до 400 °С температура застывания снижается до минус 58,9⁰С. Температура помутнения в этих условиях падает от минус 11,3 до минус 30,7 - 57,7 °С. Выход гидрооблагороженного дизельного топлива составляет 90,0-100,0%. Содержание серы снижается по сравнению с исходной дизельной фракцией от 0,560% до 0,0536%.

Следует отметить, что с утяжелением фракционного состава перерабатываемого сырья увеличивается доля трудноудаляемых сернистых соединений [1,6,7]. Вследствие этого, более высокая активность катализаторов при гидрообессеривании бензиновой фракции по сравнению с дизельной фракцией обусловлена преобладанием меркаптанов, дисульфидов бензиновой фракции нефти, тогда как в дизельной фракции сера, в основном, находится в виде сульфидов, тиофенов и бензотиофенов.

Анализ полученных результатов показывает, что наиболее высокой гидрообессеривающей активностью при переработке дизельной фракции обладает катализатор КГО-6. Остаточное содержание серы в продуктах реакции гидрообессеривания дизельной фракции на этом катализаторе в оптимальных условиях составляет 0,0536%, что соответствует современным Европейским нормам. На этом же катализаторе получено малосернистое дизельное топливо с наиболее низкой температурой застывания, равной минус 58,9⁰С.

При гидропереработке бензиновой фракции наиболее высокой гидрообессеривающей активностью характерна для катализатора КГО -5: в бензине, гидрооблагороженном на катализаторе КГО-5 при 350⁰С содержание серы - 0,0014%, а при 400⁰С сера не обнаружена. Октановое число облагороженного бензина равно 83,1 (И.М.) и 68,9 (М.М.). В исходной бензиновой фракции содержание серы — 0,037%, октановое число по исследовательскому методу равно 77,7; октановое число по моторному методу – 58,3

Таким образом, разработанные новые модифицированные цеолитсодержащие катализаторы гидропереработки нефтяных фракции группы КГО проявляют высокую активность при переработке бензиновых и дизельных фракций, которые в одну стадию проводят гидроочистку, гидроизомеризацию, гидрокрекинг и позволяют получать малосернистый, высокооктановый бензин и малосернистое низкокзастывающее дизельное топливо, соответствующие Евростандартам.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. - М.: Химия, 1987. - 224 с.

- [2] Toru Takatsuka, Shin-ichi Inoue, Yukitaka Wada. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil // *Catalysis Today*. - 1997. - Vol. 39. - P. 69-75.
- [3] Озеренко А.А., Заманов В.В. Нано-технология глубокой переработки нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2007. - № 3. - С. 28-32.
- [4] Рустанов М.И., Абад-Заде Х.И., Пириев Н.Н., Гадтров Г.Х., Мухтарова Г.С., Ибрагимов Р.Г. Разработка технологии и комплексной схемы для получения экологически чистого бензина и дизельного топлива из казахстанской нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. - № 10. - С. 8-13.
- [5] Егоров О.И., Чигаркина О.А., Баймуханов А.С. Нефтегазовый комплекс Казахстана: проблемы развития и эффективного функционирования. - Алматы, 2003. - 536 с.
- [6] Барсуков О.В., Талисман Б.Л., Насиров Р.К. О перспективных катализаторах гидроочистки нефтяных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996, № 9, с.14-21.
- [7] Неведов Б.К. Технологии и катализаторы глубокой гидроочистки моторных топлив для обеспечения требований нового стандарта Евро-4 // Катализ в промышленности. 2003. №2. С.2027
- [8] Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л. Новые катализаторы гидрооблагораживания нефтяных фракций и опыт их эксплуатации // Катализ в промышленности. - 2003. - № 2. - С.30-36.
- [9] Кашин О.Н., Ермоленко А.Д., Фирсова Т.Г., Рудин М.Г. Проблемы производства высококачественных бензинов и дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2005. - № 5. - С. 32-38.
- [10] Зуйков А.В., Чернышева Е.А., Хавкин В.А., Особенности гидрирование полициклических ароматических углеводородов в условиях получения низкосернистого дизельного топлива процессом гидроочистки // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2012. - № 5 С. 23-27.
- [11] Файрузов Д.Х., Файрузов Р.Х., Ситдикова А.В., Баулин О.А., Рахимов М.Н. Производства сверхмалосернистого дизельного топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. - № 6 С. 12-18.
- [12] Кашин О.Н., Ермоленко А.Д. Проблемы производства высококачественных бензинов и дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2005. - № 5. - С.32-38.
- [13] Оноиченко С.Н., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Современные и перспективные топлива и автомобильные бензины // Химия и технология топлив и масел. - 2003. - № 6. - С. 3-6.
- [14] Коновальчиков О.Д., Мелик-Ахназаров Т.Х., Хавкин В.А. и др. Полифункциональные цеолитсодержащие катализаторы для процессов нефтепереработки // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2000. - № 9. - С.12-16.
- [15] Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Логинова Л.Н., Шарихина М.А., Жилкина Е.О., Еремина Ю.В. каталитическое гидрооблагораживание нефтяных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах // Нефтехимия. - 2004. - Т. 44. - № 4. - С.274-277.
- [16] Барсуков О.В., Талисман Б.Л., Насиров Р.К. О перспективных катализаторах гидроочистки нефтяных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996, № 9, с.14-21.
- [17] Файрузов Д.Х., Файрузов Р.Х., Ситдикова А.В., Баулин О.А., Рахимов М.Н. Производства сверхмалосернистого дизельного топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. - № 6 С. 12-18
- [18] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Жандаров Е.К., Жеделхан М.Ж. Гидро- и безводородное облагораживание прямогонной бензиновой фракции на катализаторе КГИ-12 // Нефтехимия и нефтепереработка. - 2014. - № 10. - С.37-39
- [19] Batailla F., Lemberston J.L. Advantages and Disadvantages of Acidic Solids as Supports of Hydrotreating Catalysts // Abstracts. Europacat-V. - Limerick, 2001. - Book 1. - 10 p.
- [20] Алиев Р.Р., Елишин А.И., Резниченко И.Д. Проблемы и критерии выбора катализаторов для гидроочистки нефтяных фракций // Химия и технология топлив и масел. - 2001. - № 12. - С. 16-18.
- [21] Величина Л.М., Госсен Л.П. Области применения новых катализаторов ресурсосберегающих и экологически чистых технологий в нефтепереработке и нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2005. - № 3 - С. 31-37.
- [22] Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. - Новосибирск: Наука, 1982.

REFERENCES

- [1] Radchenko E.D., Nefedov B.K., Aliev R.R. Industrial catalysts gidrogenizotsionnyh oil refining processes. M. Chemistry, 1987. . 224p (in Russ).
- [2] Toru Takatsuka, Shin-ichi Inoue, Yukitaka Wada. *Catalysis Today*. 1997, 39, 69-75 (in Eng).
- [3] Ozerenko AA, Zamanov V.V. *Refining and Petrochemicals*. 2007, 3, 28-32 (in Russ).
- [4] Rustanov M.I., Abad-zade H.I., Piriev N.N., Gadtrov G.H., Mukhtarov G.S., Ibragimov R.G. *Refining and Petrochemicals*. 2009, 10, 8-13 (in Russ).
- [5] OI Egorov, OA Chigarkina, Baimukanov AS Oil and gas complex of Kazakhstan: problems of development and effective functioning. Almaty, 2003, 536 (in Russ).
- [6] Barsukov O.V., Talisman B.L., Nasirov R.K. *Refining and Petrochemicals*. 1996, 9, 14-21 (in Russ).
- [7] Nefedov B.K. *Catalysis in industry*. 2003, 2, 2027 (in Russ).
- [8] Smirnov V.K., Irisova K.N., Talisman E.L. *Catalysis in industry*. 2003, 2, 30-36 (in Russ).
- [9] Kashin O.N., Ermolenko A.D., Firsova T.G., Rudin M.G. *Refining and Petrochemicals*. 2005, 5, 32-38 (in Russ).
- [10] Zuikov A.V., Chernyshev E.A., Khavkin V.A. *Refining and Petrochemicals*. 2012, 5, 23-27 (in Russ).
- [11] Fairouz D.H., Fairuz A.D., Sitdikova A.V., Baulin O.A., Rahimov M.N. *Refining and Petrochemicals*. 2009, 6, 12-18 (in Russ).
- [12] Kashin O.N., Ermolenko A.D. // *Refining and Petrochemicals*. 2005, 5, 32-38 (in Russ).
- [13] Onoychenko S.N., Yemelyanov V.E., Krylov I.F. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 2003, 6, 3-6 (in Russ).
- [14] Konovalchik O.D., Melik-Ahnazarov T.H., Khavkin V.A. and others. *Refining and Petrochemicals*. 2000, 9, 12-16 (in Russ).

- [15] Tomina N.N., Pimerzin A.A., Loginova L.N., Sharikhin M.A., Zhilkin E.O., Eremina A.Y. *Petrochemicals*. **2004**, 44, 4,274-277 (in Russ).
- [16] Barsukov O.V., Talisman B.L., Nasirov R.K. *Refining and Petrochemicals*. **1996**, 9, 14-21 (in Russ).
- [17] Fairuz D.H., Fairouz A.D., Sitdikova A.V., Baulin O.A., Rahimov M.N. *Refining and Petrochemicals*. **2009**, 6, 12-18 (in Russ).
- [18] Tuktin B., Shapovalova L.B., Zhandarov E.K., Zhedelhan M.J. *Refining and Petrochemicals*. **2014**, 10, 37-39 (in Russ).
- [19] Batailla F., Lemberston J.L. *Abstracts. Europacat-V. Limerick*, **2001**, Book 1. 10 p (in Eng).
- [20] Aliev R.R., Elishin A.I., Reznichenko I.D. *Chemistry and technology of fuels and oils*. **2001**, 12, 16-18 (in Russ).
- [21] Velichkina L.M., Gossen L.P. *Refining and Petrochemicals*. **2005**, 3, 31-37 (in Russ).
- [22] Jonah K.G. Multifunctional catalysis on zeolites. Novosibirsk: Nauka, **1982**, 234p (in Russ).

Б. Т. Туктин, Е.К. Жандаров, Л.Б. Шаповалова, А.С.Тенизбаева

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

МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ЦЕОЛИТҚҰРАМДЫ АДЮМОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА МҰНАЙ ФРАКЦИЯЛАРЫН ГИДРОӨНДЕУ

Аннотация: бұл жұмыста мұнайдың бензин және дизель фракцияларын КГО тобындағы поликомпонентті катализаторларда каталитикалық гидроөндеудің зерттеу нәтижелер көрсетілген. Мұнайдың бензин және дизель фракцияларын гидроөндеу процестерін зерттеулер стационарлы катализатор қабаты бар ағымды қондырғыда 320 - 400⁰С температурасында және 3,0 - 4,0 МПа қысымында жүзеге асырылды. Мұнай фракцияларын гидроөндейтін жаңа дайындалған КГО тобындағы цеолитқұрамды катализаторларда бензин және дизель фракцияларын өндегенде бір кезеңде гидротазалау, гидроизомеризация және гидрокрекингілеуді жүргізе отыра жоғары активтілік көрсетіп, Евростандарттарға сәйкес келетін күкірті аз жоғары октанды бензин мен күкірті аз төмен температурада қататын дизель отынын алуға мүмкіндік беретіні анықталған. Дизель отынын өндеуде жоғары гидрокүкіртсіздендіру активтілігіне КГО-6 катализаторы ие. Тиімді жағдайлардағы күкірттің қалған мөлшері - 0,0536% құрады. Осы катализаторда қату температурасы минус 58,9⁰С-қа тең күкірті аз дизель отыны алынды. Бензин фракциясын гидроөндеуде жоғары гидрокүкіртсіздендіру активтілік КГО-5 катализаторына тән: КГО-5 катализаторында гидрожақсартылған бензинде 350⁰С-та күкірт мөлшері - 0,0014%, ал 400⁰С-та катализатта күкірт жоқ. Сапасы жақсартылған бензиннің октандық саны 83,1 (З.Ә.) және 68,9-ға (М.Ә.) тең. Бастапқы бензин фракциясында күкірттің мөлшері – 0,037 %, октан саны зерттеу әдісі бойынша 77,7; октан саны моторлық әдіс бойынша 58,3-ке тең болды.

Түйін сөздер: катализатор, гидроөндеу, гидротазалау, бензин, дизель отыны, күкірт.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 55 – 64

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

A.Nalibayeva¹, L.R.Sassykova^{1,2}, G.N.Kotova¹, I.O.Bogdanova¹¹ JCC «D. V. Sokol'skii Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan;² al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstane-mail: larissa.rav@mail.ru**SYNTHESIS AND TESTING OF THE STABLE TO POISONS ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS ON THE METAL BLOCKS FOR REDUCTION OF NITROGEN OXIDE BY HYDROCARBONS**

Abstract. The aim of work was development of the catalysts supported on metal block carriers for cleaning of exhaust gas of motor transport, in particular for decrease in content of nitrogen oxides. Stability of the carrier and active phase of the catalysts supported on the metal blocks to poisons : to SO₂, oxygen, water vapour, is investigated. Into structure of the secondary carrier zeolites : ZSM-5 (module-30), NaY, KB-1, HY, zeokar were entered. For poisons resistance of catalysts was also entered into the composition of the carrier or the modified natural clinoptilolite of Shankanaysky field (5%) or H-form of NAY zeolite. The composition of active metal was modified by Pt, Co, Ni, Mn, Fe - both individually and in mixtures. For catalysts based on Fe, supported on zeolites of different types, the greatest degree of NO_x conversion (100% at 500 ° C) is achieved on the carrier with addition of H form of NaY zeolite. The composition of active metal was modified by Pt, Co, Ni, Mn, Fe - both individually and in mixtures. For catalysts based on Fe, supported on zeolites of different types, the greatest degree of NO_x conversion (100% at 500°C) is achieved on the carrier with addition of H form of NaY zeolite. The experiments were carried out to study the possibility of NO interaction with the soot deposited on the catalysts block. It is found that the inhibition effect of the reaction of SO₂ occurs both in the presence of oxygen and in the absence thereof. The introduction in the content of a secondary carrier of Shankanay deposit clinoptilolite increases the stability of the catalyst to poisoning by poisons. The Ni-Mn catalyst with an additive of 0,1%(weight.) of Pt is the most resistant to oxygen influence. In the presence of water vapor extent of transformation of nitrogen oxide on the catalysts which aren't promoted by Pt decreases to zero whereas the catalysts promoted by 0,1% of Pt (weight.) kept higher activity during 50 h experiment.

Keywords: catalyst, zeolite, nitrogen oxide, exhaust gases, motor transport, catalyst poisons

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

А.М.Налибаева¹, Л.Р.Сасыкова^{1,2}, Г.Н.Котова¹, И.О.Богданова¹¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан;²Казахский Национальный Университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан,**СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ К ЯДАМ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОКАХ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ**

Аннотация. Целью работы являлась разработка катализаторов, нанесенных на металлические блочные носители, для очистки выхлопных газов автотранспорта, в частности, для снижения содержания оксидов азота. Исследована устойчивость носителя и активной фазы катализаторов, нанесенных на металлические блоки, к ядам: к SO₂, кислороду, водяным парам. В состав вторичного носителя вводили цеолиты: ZSM-

5(модуль-30), NaY, KB-1, HY, цеокар. Для устойчивости катализаторов к ядам в состав носителя вводили также или модифицированный природный клиноптиллолит Шанканайского месторождения (5%) или H-формы цеолита NaY. Состав активного металла модифицировали Pt, Co, Ni, Mn, Fe - как в отдельности, так и в смесях. Для катализаторов на основе Fe, нанесенного на цеолиты разного вида, наибольшая степень превращения NO_x (100% при 500°C) достигается на носителе с добавкой H-формы цеолита NaY. Проведены опыты по исследованию возможности взаимодействия NO с сажей, нанесенной на блочные катализаторы. Установлено, что эффект торможения реакции SO₂ проявляется как в присутствии кислорода, так и в его отсутствии. Введение в состав вторичного носителя клиноптиллолита Шанканайского месторождения увеличивает устойчивость катализаторов к отравлению ядами. Наиболее устойчив к воздействию кислорода Ni-Mn катализатор с добавкой 0,1% Pt (вес.). В присутствии водяных паров степень превращения оксида азота на катализаторах, не промотированных Pt, снижается до нуля, тогда как катализаторы, промотированные 0,1 % Pt (вес.) сохраняли более высокую активность в течение 50 ч. эксперимента.

Ключевые слова: катализатор, цеолит, оксид азота, выхлопные газы, автотранспорт, каталитические яды.

Введение. Оксиды азота присутствуют в составе выхлопных газов в виде окиси и двуокиси азота. Образуются они в результате реакции между атмосферным азотом и кислородом или водяным паром при высоком давлении (28-35 атм.) и температуре 540-650°C во время каждого сжатия в цилиндрах. Топливо непосредственно в этой реакции не участвует. Оксиды азота очень ядовиты. В наиболее типичных случаях отравление оксидами азота начинается легким кашлем, который через некоторое время проходит. При относительно высоких концентрациях раздражение дыхательных путей увеличивается: наблюдается сильный кашель, иногда головная боль, рвота и т.д. При отравлении двуокисью азота характерен отек легких с последующей бронхопневмонией. При некоторых условиях погоды возможна фотохимическая реакция, способствующая образованию из оксидов азота веществ, разъедающих слизистую оболочку глаз, а также растения и даже резину. Оксиды азота по действию на человеческий организм являются наиболее токсичными компонентами выхлопных газов, и их обезвреживание путем каталитического разложения или восстановления приобретает особенное значение [1-4].

Загрязнение атмосферы выхлопными газами, содержащими оксиды азота (NO_x, NO, NO₂) является в настоящее время глобальной проблемой. Идеальным катализатором для снижения уровня NO_x в богатых кислородом средах до норм стандартов мог бы быть катализатор разложения NO₂ на N₂ и O₂. Но на сегодняшний день таких катализаторов не существует, поэтому альтернативой является добавление автомобильного топлива к выхлопным газам и каталитическое восстановление NO_x по реакции :



Этот тип реакции открыт в конце 70-начале 80-х годов XX-века и изучается весьма интенсивно применительно к очистке выхлопных газов от оксидов азота. В качестве катализаторов восстановления NO_x используются минералы, шпинели, силикаты, оксид алюминия и различного рода цеолиты с введенными в них методом ионного обмена или нанесением на поверхность переходными, редкоземельными или благородными металлами. Однако до настоящего времени все ещё не получено достаточно активного и стабильного катализатора. Существование прочного катализатора восстановления NO_x с помощью углеводородов, образующихся в двигателе автомобиля при температуре выше, позволило бы резко снизить вредность выбросов дизельных, а также бензиновых двигателей, работающих на бедных топливных смесях. Снижение содержания оксидов азота, выбрасываемых в атмосферу в составе топочных газов электростанциями и промышленными предприятиями и выхлопных газов автотранспорта - один из важных и актуальных аспектов в решении экологической проблемы загрязнения окружающей среды [5-7]. Наиболее эффективный метод извлечения оксидов азота из продуктов горения различных видов топлива, промышленных отходов, выхлопных газов автотранспорта является процесс восстановления оксидов азота до инертного газообразного азота посредством реакции с редуцирующим агентом с использованием технологии селективного каталитического восстановления (СКВ) [8,9]. В таком процессе возможно восстановление оксидов азота до 88-90% и более. Охрана окружающей среды от промышленных и транспортных загрязнений ежедневно ставит перед человечеством требования к улучшению методов синтеза катализаторов нейтрализации и очистки газовых выбросов от вредных примесей. Наиболее эффективным

средством очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания автомобилей является каталитический способ. В качестве катализаторов окисления CO, углеводородов и разложения оксидов азота, в основном, используются благородные металлы на носителях, которые обладают высокой каталитической активностью, термостойкостью к ядам. Монолитные блоки - наиболее подходящие носители катализаторов, используемых для решения экологических проблем благодаря их техническим характеристикам : развитой поверхности, низкому перепаду давления, высокой термической и механической устойчивости, легкости расположения в реакторе и возможности использования их в роли подложки для вторичного носителя катализатора [10]. Природные цеолиты (мордениты, клиноптилолиты) проявляют заметную активность в процессах селективного восстановления оксидов азота низшими углеводородами. Декатионирование этих минералов значительно увеличивает их удельную поверхность, изменяет кислотные свойства, значительно повышает активность [11]. Производство высокоэффективных катализаторов и применение их для снижения токсичных выбросов позволит значительно улучшить состояние воздуха. Таким образом, разработка физико-химических основ и создание новых эффективных и стабильных катализаторов для очистки выхлопных газов является актуальной проблемой в области катализа для охраны окружающей среды. В ходе каталитической реакции катализатор может быть отравлен, даже если реактивная система содержит лишь незначительную концентрации яда. Специалистами интенсивно изучается отравляющее влияние каталитических ядов на свойства катализаторов : водяного пара и SO₂ [12]. Отравления серой - это один из наиболее важных факторов в уменьшении каталитической активности катализатора. Целью работы являлось приготовление катализаторов на металлических блочных носителях и изучение их активности в реакции восстановления оксида азота углеводородом (пропаном), в процессах полного окисления NO_x, CO, C₃H₈ и реакции NO_x+C₃H₆+O₂. Определение устойчивости носителя и активной фазы катализаторов, к каталитическим ядам: SO₂, кислороду и водяным парам, в процессах очистки выхлопных газов.

Экспериментальная часть

В работе использовали катализаторы на металлических блоках. Синтез катализаторов проводили по методике, разработанной авторами настоящей статьи [13-17]. Использовали жаростойкую фольгу толщиной 50 мкм, которую гофрировали. На гладкий лист фольги накладывали лист гофрированной фольги, затем листы сворачивали в блок и соединяли контактной сваркой на концах. На приготовленные таким образом блочные металлические носители с сотовой структурой каналов наносился вторичный носитель, который представлял из себя суспензию из солей алюминия с различными добавками. Далее после стадий сушки и прокаливания проводилось нанесение активных компонентов катализатора на металлический блок. Нанесенные соли металлов разлагались с образованием оксидов металлов на поверхности блочных носителей. На рисунке 1 показаны образцы катализаторов на металлических блоках.



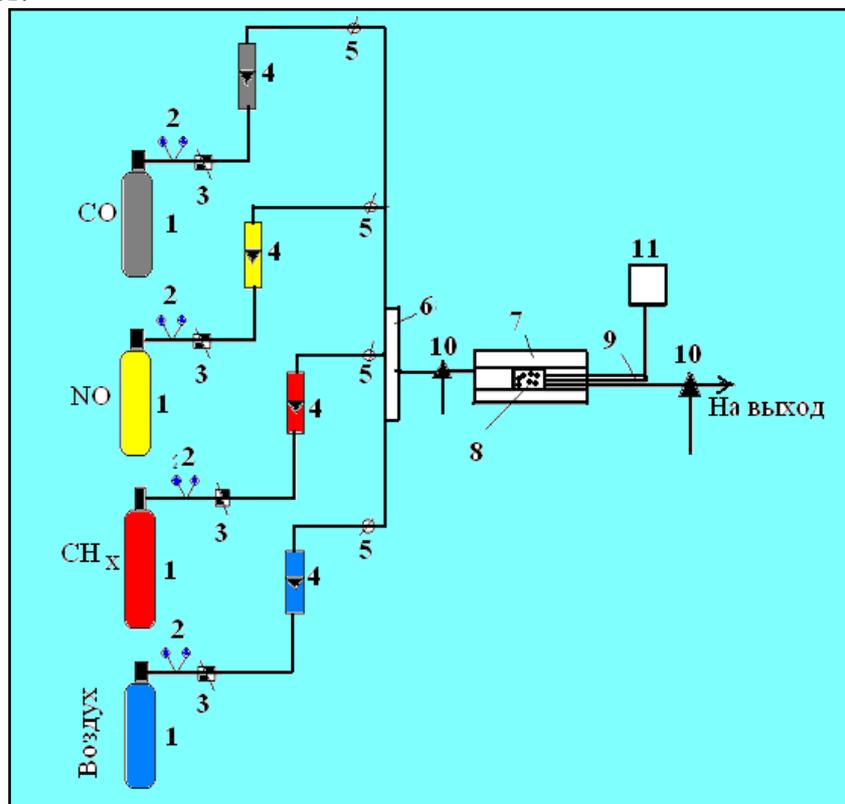
Рисунок 1 - Катализаторы на металлических блочных носителях: а- поперечное сечение полноразмерного образца для испытаний в реальных условиях эксплуатации, б- общий вид образцов для лабораторных испытаний

При селективном восстановлении NO углеводородами в присутствии кислорода одним из важных факторов, определяющих активность, являются кислотные свойства катализаторов [18]. Учитывая этот фактор, во вторичный носитель металлического блока вводили добавки цеолитов,

таких как ZSM-5(модуль-30), NaY, KB-1, HY, цеокар, которые влияют на кислотные свойства носителя. Для придания катализаторам устойчивости к ядам, в частности, к сере, в состав носителя вводили также или модифицированный природный клиноптиллолит Шанканайского месторождения (5%) или высококремнеземный цеолит ZSM-5, или H-формы цеолита NaY. Химический состав исходной клиноптиллолит-содержащей породы (% вес): SiO₂-65; Al₂O₃-6; Fe₂O₃-4; Na₂O₃-0,3; K₂O₃-0,5. Для улучшения состава вторичного носителя и наносимой на носитель активной фазы катализатора варьировались природа металлов, их концентрация на носителе, исходные соединения, из которых получали активную фазу катализатора (нитраты, ацетаты, гетерополисоединения), а также условия проведения каталитической реакции. При приготовлении модифицированного клиноптиллолита для декатионирования и деалюминирования исходный образец обрабатывали растворами 0,25-5,0 н серной кислоты в течение 3 часов при температуре 100°С и соотношении твердой и жидкой фаз 1:10, затем отмывали дистиллированной водой и добавляли 0,2 н раствор хлористого аммония. Далее образцы прокаливали при температуре 550°С в течение 4 часов в атмосфере воздуха. Проводили также обработку цеолита NaY водяным паром с целью определения изменений в каркасе цеолита, его состав и состояние элементов, а также активность в реакции восстановления оксида азота углеводородами.

В состав катализаторов в качестве легирующих добавок вводили платину, кобальт, никель, марганец, железо, а также их смеси. Содержание активных металлов варьировали в пределах 0,05-2,0 % вес. Поверхность катализаторов по БЭТ составляла 4,8 м²/г-15м²/г.

Целью работы являлась разработка катализаторов, нанесенных на металлические блочные носители, для очистки выхлопных газов автотранспорта, в частности, для снижения содержания оксидов азота. Исследование устойчивости носителя и активной фазы катализаторов, нанесенных на металлические блоки, к ядам: к SO₂, кислороду, водяным парам, в процессах очистки выхлопных газов.



1- Газовый баллон; 2- Манометр; 3- Вентиль тонкого регулирования; 4-Ротаметр;
5- Кран; 6- Смеситель; 7- Система обогрева; 8- Катализатор; 9- Термопара;
10- Отборники проб до и после катализатора; 11 – ИРТ.

Рисунок 2- Проточная каталитическая установка с трубчатым реактором интегрального типа

Реакция восстановления оксида азота углеводородами изучалась в проточной установке (рис.2) при атмосферном давлении. Установка состоит из баллонов (1), содержащих исследуемые газы (углеводороды, оксид углерода, оксид азота, азот). В систему подается воздух, газы подаются из баллонов, через вентили тонкой регулировки (3) поступают на ротаметры (4), откалиброванные индивидуально под каждый газ и предназначенные для регулировки скорости подачи газа, который затем подается в смеситель (6), где газы перемешиваются и поступают в кварцевый реактор (7) диаметром 10 мм. Реактор обогревается трубчатой печью, температура в котором измеряется хромель-алюмелевой термопарой (9). Температура в реакторе регулируется прибором ИРТ (11), откалиброванным по э.д.с. термопары.

Порядок проведения эксперимента был следующий. Перед испытанием образец катализатора выдерживали в реакторе в течение 30 мин. в потоке реакционной смеси при 500°C. После этого температуру газа снижали до заданных значений и определяли степень превращения NO и углеводорода. Фиксировали также возможное образование CO в ходе реакции. Об активности катализаторов судили по степени превращения NO и углеводорода.

Оксид азота (NO) получали в водных растворах по реакции :

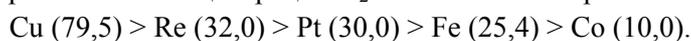


Анализ углеводородов и оксида углерода до и после реактора проводился на хроматографах 3700, "Кристалл-2000", ЦВЕТ-500 с пламенно-ионизационным детектором. Анализ оксидов азота проводился на газоанализаторах ОПТОГАЗ-500.3 и ГИАМ-14.

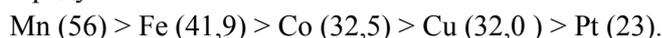
Результаты и их обсуждение

Проводилась работа по подбору и оптимизации составов и определение активных блочных металлических катализаторов в процессе селективного восстановления низких концентраций оксидов азота (0,02 - 0,04 об. %) углеводородами (пропиленом, пропан - бутаном) в большом избытке кислорода (0,3 - 10 % об).

Для катализаторов на основе Fe, нанесенного на цеолиты разного вида, наибольшая степень превращения NO_x (100% при 500°C) достигается на носителе с добавкой H-формы цеолита NaY. По степени превращения NO_x (%) катализаторы с носителем, модифицированным добавкой H-формы цеолита NaY, при 350°C и концентрации O₂ - 3 % об. можно расположить в ряд :



В аналогичных условиях активность этих же металлов (степень превращения NO_x (α_{NO}, %) на носителе Al₂O₃ снижается в ряду:



Полученные результаты свидетельствуют о том, что каталитическая активность изученных металлов в этой реакции не является простой функцией кислотности носителя.

Как известно, сажа и оксиды азота (NO)_x являются побочными продуктами горения на воздухе любого углеродсодержащего материала, загрязняющего атмосферу, способны к химическому взаимодействию друг с другом и окружающей средой. Основными продуктами взаимодействия сажи с NO₂ является CO₂ и NO :



В связи с этим были проведены опыты, в которых исследовалась возможность взаимодействия NO с сажой, нанесенной на блочные катализаторы. Сажа была отобрана при помощи фильтра из выхлопных газов автобусов и нанесена на поверхность блока из спиртовой суспензии с последующей сушкой при 40°C. Катализатор с нанесенной на него сажой испытывали в среде NO + Ag и NO + O₂ + Ag при температурах 100 - 500°C и V_{об} = 25·10³ ч⁻¹.

Данные ИКС подтверждают наличие в саже выхлопных газов остатков органических и серосодержащих соединений. При взаимодействии катализатора с газовой смесью NO + Ag с повышением температуры от 100 до 500°C наблюдалось уменьшение содержания NO от 195 ppm до 113 ppm, вероятно, за счет взаимодействия NO с нанесенной сажой. В продуктах реакции присутствовали также следовые количества оксида углерода, образующегося при окислении углерода в присутствии недостаточного количества кислорода. При прохождении газовой смеси, содержащей NO+O₂+Ag через углеродсодержащий металлический блок, с повышением

температуры от 100 до 300°C наблюдалось превышение количества NO над исходным (от 260 ppm исходной смеси до 293 ppm при 100 - 300°C), а затем с увеличением температуры от 300 до 500°C-снижение содержания NO. Наблюдавшееся превышение, по-видимому, связано с тем, что образовавшийся диоксид азота (NO₂) в смеси с NO при прохождении через катализатор с сажей при 100 - 300°C сначала восстанавливается до NO, в результате чего и наблюдается превышение содержания NO над исходным количеством, а при дальнейшем росте температуры от 300 до 500°C происходит восстановление до N₂.

В работе изучена активность свежеприготовленного и отработанного в присутствии SO₂ (после длительных испытаний в течение 50 часов) катализаторов в процессе СКВ. Методом РФЭС установлено, что в спектрах отработанного катализатора имеются интенсивные полосы, характерные для 2-р-электронов серы, концентрация которой сопоставима с концентрацией активного металла [19, 20]. РФЭС-исследования подтвердили, что причиной снижения активности платиносодержащих катализаторов в процессе очистки продуктов сгорания топлива является накопление сернистых соединений. Эффект снижения реакции превращения SO₂ проявляется как в присутствии кислорода, так и в его отсутствии. Максимальную активность в реакции показали предварительно обработанные кислотой образцы катализаторов. Эти образцы катализаторов оказались более устойчивыми к воздействию диоксида серы. Активность предварительно обработанных кислотами образцов катализаторов в присутствии SO₂ в реакционной смеси даже немного выше, чем в его отсутствие. В таблице 1 приведены данные о кислотных свойствах образцов клиноптилоллита, полученные методом термопрограммированной десорбции аммиака. Обработка образца более разбавленной кислотой (0,25-0,5 н) приводит к увеличению концентрации сильных кислотных центров, при этом увеличивается активность этих образцов в СКВ-процессе.

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

Таблица 1-Свойства природного клиноптилоллита, обработанного серной кислотой с различной концентрацией

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

Таблица 2 – Изменение активности Н-формы природного клиноптилоллита в СКВ-процессе при различных условиях модифицирования

№ образца	Концентрация серной кислоты	Степень деалюминирования, %	Степень превращения NO, % (деалюминированные образцы)	Степень превращения NO % (активированные образцы)
1	6,0	38,5	12,5	25,0
2	2,0	31,1	30,0	43,0
3	1,0	23,2	38,0	42,0
4	0,5	13,7	46,0	70,0
5	0,25	5,9	-	62,0

Максимальную активность показали Н-формы природного клиноптилоллита, при обработке которых применяли 0,25-0,5 н растворы серной кислоты. Вероятно, существует зависимость между концентрацией H₂SO₄, используемой для обработки катализаторов, и активностью полученного катализатора в процессе (табл.2). Активность Н-формы образцов природного клиноптилоллита,

при модифицировании которого использовали растворы серной кислоты различной концентрации, прямо пропорционально увеличивает активность катализатора с уменьшением концентрации серной кислоты. При модифицировании вторичного носителя клиноптиллолитом H-формы Fe- и Co-содержащими компонентами установлено постоянство активности этих катализаторов в реакционных смесях с SO₂ при восстановлении NO.

Методами ИКС, РФА и спектрально - эмиссионным изучено влияние обработки цеолита NaY водяным паром на изменения в каркасе цеолита, его состав и состояние элементов. Исследования методом РФА показали, что исходная форма цеолита NaY содержит аморфную составляющую и сформированный каркас, что проявляется в не высоких интенсивностях пиков и аморфной гала с ближним порядком (3.51Å). Относительная степень кристалличности составила по интенсивности рефлексов (3.79Å) (3.32 Å), 50% сформированный каркас и 50% аморфная часть. Параметры кристаллической решетки рассчитывали по характерным рефлексам цеолита NaY (3.79 Å) (3.32 Å). С увеличением степени деалюминирования при T=300°C элементарная ячейка увеличивается с 24,8205Å до 24,9067Å, при T=300°C и 5 ч. деалюминирования происходит уменьшение элементарной ячейки до 24,8790 Å. При T=600°C при варьировании времени деалюминирования параметры возрастают от 24,8205 Å до 24,9107 Å за 2 часа, затем происходит уменьшение элементарной ячейки до 24,8608 Å. По - видимому, деалюминирование образца вызывает изменения в структуре цеолита вследствие протекания процессов - выхода алюминия из решетки с образованием структурного дефекта и «залечивания» дефекта кремнием. Вышедший из каркаса алюминий может присутствовать в цеолите в виде гидроксилсодержащих катионов, компенсирующих заряд решетки, а также нейтральных внеструктурных соединений в виде полимерных гидроксо - и оксоалюминиевых ассоциатов. С увеличением продолжительности деалюминирования протекает гидролиз части связей каркасного алюминия в составе мостиковых группировок Si-O-Al (мостиковый алюминий) с образованием концевых гидроксильных групп Si-OH и Al-OH без выхода алюминия из каркаса, а также образование внеструктурных соединений алюминия. В процессе деалюминирования в ИК-спектрах наблюдаются характерные изменения: полоса поглощения двойных шестичленных колец смещается к 595 см⁻¹, при этом относительная интенсивность полосы уменьшается. Количество атомов алюминия в элементарной ячейке каркаса и параметр элементарной ячейки (a₀) определяли по положению полосы симметричных валентных колебаний связей T-O (где T=Si, Al) в области ν=745 см⁻¹. Слабое плечо полосы поглощения 695 см⁻¹ деалюминированного цеолита NaY образцов 2;3;6;7 трансформируется и сдвигается в низкочастотную область. Максимум полосы симметричных внешних колебаний связей Si-O и Al-O смещается к частоте 850 см⁻¹. Это смещение сопровождается ростом относительной интенсивности полосы при некотором сужении. Соотношение интенсивностей полос косвенно свидетельствует о невысокой степени кристалличности образцов. При деалюминировании NaY, обладающего удельной поверхностью 154,14, наблюдается уменьшение удельной поверхности. При деалюминировании при T=600°C в течение 1,0 или 2,0 (3,0) часов в образцах происходит уменьшение удельной поверхности с 154,14 до 54,90 м²/г, при увеличении времени деалюминирования (4,5 ч.) удельная поверхность возрастает до 86,45 м²/г. В образцах, деалюминированных паром, характер распределения кристаллитов алюминия сохраняется, т. е. Поверхностные слои остаются обогащенные кремнием. Различие в содержании кремния и алюминия на поверхности и в объёме несколько увеличивается с возрастанием времени деалюминирования. При этом образуются большие полости внутри кристалла цеолита, что приводит к возникновению бидисперсной структуры. Полученные в работе результаты физико-химических исследований катализаторов и носителей согласуются с литературными данными [18-20].

В работе также исследовано влияние кислорода на активность и устойчивость катализаторов. В присутствии 3% кислорода на катализаторах наблюдается резкое возрастание активности при повышении от 200° к 300°C, особенно заметное для Co+Mn и Ni+Mn. Повышение содержания кислорода до 10% снижает эффективность катализаторов. Влияние кислорода заметно проявилось в интервале температур 250-300°C (таблица 3). Наиболее устойчив к воздействию кислорода - Ni-Mn-катализатор, промотированный 0,1 вес. % Pt.

Таблица 3 – Степень превращения оксида азота пропан-бутановой смесью при различных температурах и концентрациях кислорода

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

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

Таблица 4 – Изменение активности катализаторов, обработанных водяным паром и в отсутствие водяного пара, в реакции восстановления оксида азота пропиленом при 5% содержании кислорода

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

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

Выводы

Разработаны катализаторы, нанесенные на металлические блочные носители, для очистки выхлопных газов автотранспорта, в частности, для снижения содержания оксидов азота. Исследована устойчивость носителя и активной фазы катализаторов, нанесенных на металлические блоки, к ядам: к SO₂, кислороду, водяным парам. В состав вторичного носителя вводили цеолиты: ZSM-5(модуль-30), NaY, KB-1, HY, цеокар. Для устойчивости катализаторов к ядам в состав носителя вводили также или модифицированный природный клиноптиллолит Шанканайского месторождения (5%) или H-формы цеолита NaY. Установлено, что для катализаторов на основе Fe, нанесенного на цеолиты разного вида, наибольшая степень превращения NO_x (100% при 500°C) достигается на носителе с добавкой H-формы цеолита NaY. Проведены опыты по исследованию возможности взаимодействия NO с сажей, нанесенной на блочные катализаторы. Данные РФЭС свежеприготовленного и отработанного (после длительных

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

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review) // *Appl.Catalysis*. 7. –1983. – P.249-282.
- [2] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [3] Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // *Природа*. -2001. - №1. - С.20-29.
- [4] Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Промышленно-транспортная экология. – М.: Высшая школа, 2001. – 273 с.
- [5] Калыгин В.Г. Промышленная экология. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. – 239 с.
- [6] Инженерная экология / Под ред. В. Т. Медведева. – М.: Гардарики, 2002. – 687 с.
- [7] Ахатов А. Г. Экология и международное право. *Ecology&International Law*.- М.: АСТ-ПРЕСС, 1996. - 512 с.
- [8] Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. - 112с.
- [9] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [10] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Synthesis of platinum nanoparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide // *Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.-2003.- Vol.221,№.1-3.-P.131-134.
- [11] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [12] Lucena P., Vadillo J.M., Joseana J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry//*J.Appl.Spectrosc.*, 2001, V.55, №3, P.267-272.
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T. The high effective catalysts for neutralization of the exhaust gases of motor transport // *ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals*, 23-26 Sept.2012, Tlemcen, Algeria.- P. 121
- [14] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// «Catalysis:Fundamentals and Application» Novosibirsk 4–8 July 2007, Abstracts, V.II.- P.532-534.
- [15] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. Development of the block catalysts of new generation for cleaning of exhaust gases of motor transport.// 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 71-17 July 2012. Abstract.- PP-03- 456.
- [16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The catalysts for synthesis of dimethyl ether - new ecologically pure fuel The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)**Taipei, Taiwan**, October 13-17, 2013, P2-177, Abstracts P. 255.
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. The effective catalytic systems on the base of colloid platinum metals for oxidation of CO, methane and decomposition of nitrogen oxides // *Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources*. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014. -P.181-187.
- [18] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification // *Microporous and Mesoporous Mater. : Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials*. - 2002. –Vol.55, № 2. -P. 217-230.
- [19] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. Cold start vehicle emission control using trapping and catalyst technology. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456.
- [20] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. Surface Raman spectroscopic study of NO transformation over Pd-based catalysts//*Phys.Chem.Chem.Phys*,2003, 5, №20, P.4402-4406.

REFERENCES

- [1] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review), *Appl.Catalysis*, 7, **1983**, 249-282. (In Eng.)
- [2] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. *Environmental Protection Agency*, 8 April 15, **2001**, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [3] Inozemtsev V.L. *Priroda*, **2001**, 1, 20-29 (InRuss.).

- [4] Lukanin V.N., Trofimenko Y.V. Industrial and transport ecology. M.: Visshay shkola, 2001, 273 p. (In Russ.)
- [5] Kalygin V.G. Industrial ecology. M.: MNEPU, 2000, 239 p. (In Russ.)
- [6] Medvedev V.T. Engineering ecology. M.: Gardariki, 2002, 687 p. (In Russ.)
- [7] Akhatov A.G. Ecology and International law. M.: AST-PRESS, 1996, 512 (In Russ.).
- [8] Vystrobets E.A. International cooperation in the field of environment and natural resources. M.: Izdatelstvo MNEPU, 2000, 112 (In Russ.)
- [9] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.)
- [10] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 221,1-3, 131-134(In Eng.).
- [11] Gryaznov V., Serov Ju., 12th Int.Congress on Catalysis, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, 2000, P.1583-1588. (In Eng.)
- [12] Lucena P., Vadillo J.M., Joserna J.J., J.Appl.Spectrosc., 2001, 55, 3, 267-272 (In Eng.)
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T. ISCS 2012, Internrn.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, Tlemcen, Algeria, 2012,121(In Eng.)
- [14] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., Catalysis:Fundamentals and Application, Novosibirsk, 2007, Abstracts, II,532-534 (In Eng.)
- [15] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V., 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 2012, PP.03,456 (In Eng.)
- [16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), Taipei, Taiwan, 2013, P2-177, 255(In Eng.)
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S., Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources, Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014,181-187 (In Eng.)
- [18] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. Microporous and Mesoporous Mater.: Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials, 2002, 55, 2, 217-230 (In Eng.)
- [19] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R., Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456 (In Eng.)
- [20] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P., Phys.Chem., 2003, 5, 20, 4402-4406 (In Eng.)

А.М.Налибаева¹, Л.Р.Сасыкова^{1,2}, Г.Н.Котова¹, И.О.Богданова¹

¹ Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан,

² әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

АЗОТ ОКСИДІН КӨМІРСУТЕКТЕРМЕН ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН УЛАРҒА ТӨЗІМДІ ЖӘНЕ ҚҰРАМЫНДА ЦЕОЛИТ БАР МЕТАЛЛ БЛОКТАРЫНДАҒЫ КАТАЛИЗАТОРЛАДЫҢ СИНТЕЗІ МЕН СЫНАҚТАМАСЫ

Аннотация. Жұмыстың мақсаты: автокөліктердің пайдаланылған газдарын тазартуға, соның ішінде, құрамындағы азот оксидінің мөлшерін кемітуге арналған металл блокты тасымалдаушыға отырғызылған катализаторды әзірлеу. Металл блоктарына отырғызылған катализатор тасымалдаушысы мен активтік фазаның төзімділігі мына уларға зерттелді: SO₂ газына, оттекке, су буына. Екіншілік тасымалдаушының құрамына енгізілген цеолиттер: ZSM-5(модуль-30), NaY, KB-1, HY, цеокар. Катализатордың уларға төзімділігін арттыру мақсатында тасымалдағыш құрамына біресе түрлендірілген табиғи Шанханайлық клиноптилолит (5%), біресе H-формалы NaY цеолит енгізілді. Бөлек те, қоспада да активтік металдың (Pt, Co, Ni, Mn, Fe) құрамы модификацияланды. Цеолиттің әр түріне түсірілген темірдің (Fe) негізіндегі катализаторлар үшін NO_x (500°C-та 100%) ең жоғары өзгеру дәрежесі тасымалдағышқа H-формалы NaY цеолиттің қосуы арқылы қол жеткізілді. Блоктық катализаторларға түсірілген күйе мен NO-ның әрекеттесу мүмкіндіктерін зерттеу бойынша тәжірибелер жүргізілді. SO₂ реакциясының тежелу әсері оттектен бар кезде де, жоқ кезде де байқалатыны анықталды. Екіншілік тасымалдағыш құрамына Шанханайлық клиноптилолиттің енгізілуі катализатордың улануына қарсы төзімділігін арттырды. Оттектің әсіріне неғұрлым төзімді катализатор – Ni-Mn-тің 0,1% Pt (салм.) қоспасы. Су буының қатысуында Pt-мен промоутерленбеген катализаторлардағы азот оксидінің өзгеру дәрежесі нөлге дейін төмендеді, ал өз кезегінде 0,1 % Pt (салм.) промоутерленген катализатор өзінің жоғары активтілігін 50 сағ. бойы сақтады.

Түйін сөздер: катализатор, цеолит, азот оксиді, пайдаланылған (автокөліктерден бөлінетін зиянды) газдар, автокөлік, каталитикалық улар.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 65 – 73

M.B. Dergacheva, G.M. Khussurova, K.A. Urazov

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

Email: m_dergacheva@mail.ru, gulnur_k@bk.ru, u_kazhm@mail.ru

THE INVESTIGATION OF COPPER ELECTRODEPOSITION FROM ELECTROLYTES ON BASE SULFUR AND SULFOSALICYLIC ACIDS BY QUARTZ MICROGRAVIMETRY AND VOLTAMETRY METHODS

Abstract. It was studied the electrodeposition of copper on gold and carbon electrodes in electrolytes based on sulfuric or sulfosalicylic acids simultaneously by cyclic voltammetry (CV) and quartz microbalance. During microgravimetry investigation it was established the dependence of the change in mass of the electrode from potential at the linear change imposed potential from 0 to -600mV, and in the opposite direction to +400 mV (Ag/AgCl). Two peaks of recovery current experimentally detected by $E_1 = -200$ mV and $E_2 = -400$ mV. The first stage corresponds to UPD-process on Au-electrode and the second - the deposition of copper (II). This effect is observed in both sulfuric and sulfosalicylic acids at Au electrode. The accumulation of precipitate on the electrode, proportional to reducing the frequency of its oscillations, is much higher in the sulfosalicylic acid. Unlike CV relationships obtained on a gold electrode it was shown that there was only one peak of reduction current on the carbon electrode $E_{max} = -250$ mV. The peak of current in more negative potentials was absent. The amount of copper on the electrode depends on the concentration of the copper ions (II) in the electrolyte and interval sweep of potential. Comparison values of $d\Delta m/dQ$ electrodes with theoretically calculated was made it possible to conclude about preferential recovery of bivalent copper ions.

Key words: electrodeposition, copper, voltammetry, quartz microgravimetry.

УДК 541.13

М.Б. Дергачева, Г.М. Хусурова, К.А. Уразов

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СЕРНОЙ И СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ МЕТОДАМИ КВАРЦЕВОГО МИКРОБАЛАНСА И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Аннотация. Исследовано электроосаждение меди на золотом и углеродном электродах в электролитах на основе серной или сульфосалициловой кислот одновременно методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и кварцевого микробаланса. В ходе микрогравиметрического исследования установлена зависимость изменения массы электрода от потенциала при линейном изменении налагаемого потенциала от 0 до -600мВ и в обратном направлении до +400мВ (Ag/AgCl). Экспериментально обнаружены два пика тока восстановления при $E_1 = -200$ мВ и $E_2 = -400$ мВ. Первый отвечает подпотенциальному восстановлению меди на Au-электроде (UPD-процесс) без существенного изменения массы электрода, второй - осаждению меди (II). Этот эффект наблюдается как в серной, так и в сульфосалициловой кислоте на Au электроде. Накопление осадка на электроде заметно выше в сульфосалициловой кислоте. В отличие от ЦВА зависимостей, полученных на золотом электроде, показано, что на углеродном электроде наблюдается только один пик тока восстановления с E_{max} пика = - 250мВ. Количество меди на электроде зависит от концентрации ионов меди (II) в электролите и интервала развертки потенциала. Сопоставление величины

$d\Delta m/dQ$ электродов с теоретически рассчитанной позволило сделать заключение о преимущественном восстановлении ионов двухвалентной меди.

Ключевые слова: электроосаждение, медь, вольтамперометрия, кварцевая микрогравиметрия.

Введение

Особенностям процесса электроосаждения и растворения меди в кислых электролитах посвящено много работ [1-8], в которых поведение меди изучается методами вольтамперометрии различных модификаций. Несмотря на большое количество исследований электроосаждения меди, полученную информацию о закономерностях этого процесса нельзя считать полной. Сопоставление результатов различных исследований часто оказывается затруднительным. При описании кинетики и механизма электродных реакций многовалентных металлов используют различные модели процесса переноса электронов в системе электрод-электролит, априори предполагая возможность образования ионов низшей валентности [7]. Прямое определение образования промежуточных соединений $Cu(I)$, на возможное появление которых указывают многие авторы [3,9,10], не удается с помощью обычных методов в отсутствие комплексообразующих агентов.

Электрохимический кварцевый микробаланс – перспективный прибор для изучения процессов осаждения и растворения металлов, осложненных образованием промежуточных соединений, позволяет определить изменение массы электрода непосредственно в электрохимическом процессе с точностью до наногرامмов. Кварцевый резонатор, включенный в электрическую цепь, образует колебательный контур, изменение резонансной частоты (Δf) которого пропорционально изменению массы осадка (Δm). В сочетании с вольтамперометрией, кварцевый микробаланс позволяет сделать заключения о механизме и кинетике процессов, протекающих в электрохимической системе.

Цель данной работы - сопоставление электрохимического поведения меди (II) на золотом и углеродном электродах методом циклической вольтамперометрии и методом кварцевого микробаланса в одном эксперименте и в различных электролитах на основе серной и сульфосалициловой кислот.

Экспериментальная часть

Измерения были проведены с помощью кварцевого микробаланса QCM-10M и потенциостата Interface 1000 (Gamry instruments) в трехэлектродной тefлоновой ячейке с насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения $Ag/AgCl$ (нас. KCl), противоэлектрод – Pt-проволока. Рабочим электродом служил кварцевый кристалл (резонансная частота кристалла 10МГц), покрытый пленкой золота или углерода. Площадь электрода ($S=0,205cm^2$). Програмное обеспечение позволяло одновременно регистрировать изменение тока, потенциала, количества электричества и сдвиг частоты колебаний (Δf) электрода во времени. Циклические вольтамперные (ЦВА) и Δf -E- зависимости получали при линейном изменении потенциала в потенциодинамическом режиме. Осаждение меди на пленочном золотом электроде проводилось из растворов, содержащих - 10 мМ или 5мМ $CuSO_4$, на фоне 1М H_2SO_4 (pH=0,75) и 0,2 М сульфосалициловой кислоты (pH=1,75), приготовленных из реактивов квалификации «ч.д.а» и дистиллированной воды при комнатной температуре в режиме 2-х кратного циклирования при скорости развертки потенциала 50 мВ/с и 20 мВ/с.

Результаты и обсуждение

Золотой электрод является одним из подходящих электродов для электрохимических исследований, т.к. обладает широкой областью потенциалов от +1,0В до -1,0В в серной и сульфосалициловой кислоте, в которых вплоть до выделения водорода не обнаруживаются посторонние электрохимические процессы. Для анализа электроосаждения меди на электроде использовали комбинацию циклической амперометрии и кварцевого микробаланса.

Электрохимический микробаланс облегчает определение потенциальной зоны, в которой поток зарядов связан с изменением массы электрода и подтверждает характер электродного процесса (например адсорбция, подпотенциальное восстановление или восстановление при перенапряжении). Связь между изменением частоты колебаний электрода (Δf) и изменением массы описывается уравнением Саурбрэя [11]:

$$\Delta f = -\frac{2f^2}{A(\mu\rho)^{1/2}}\Delta m \quad (1)$$

где Δf – изменение частоты колебаний кварцевого кристалла (электрода), Hz; f^0 -резонансное колебание кварцевого кристалла, Hz; Δm - изменение массы, г.; A -площадь кварцевого кристалла, cm^2 ; μ – модуль сдвига кварцевого кристалла, GPa; ρ – плотность кварца, г/см^3 .

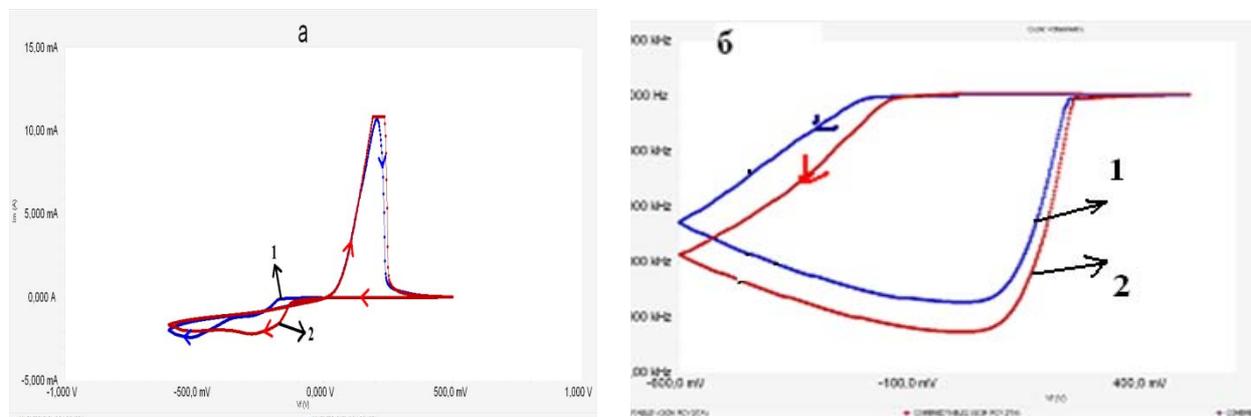
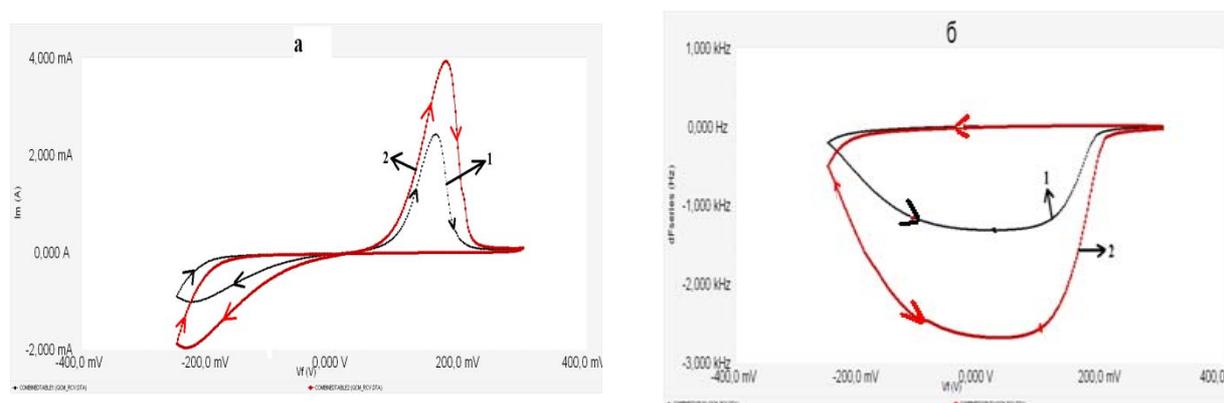


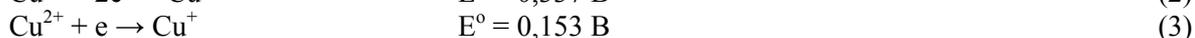
Рисунок 1- ЦВА золотого электрода(а) и изменение частоты колебаний Au электрода (б) в растворе 10мМ CuSO_4 + 1М H_2SO_4 , 1,2- циклы сканирования



Линейное изменение потенциала от 0мВ до до -250мВ и обратно до +250мВ в растворе 10мМ CuSO_4 + 1М H_2SO_4 на золотом кварцевом электроде; 1,2- циклы сканирования

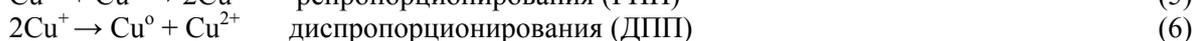
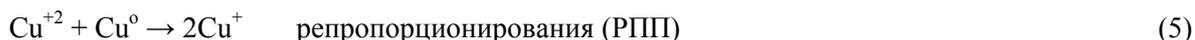
Рисунок 2- Циклические вольтамперные кривые (а) и –изменение частоты колебаний Au электрода (б)

Основные электрохимические реакции, которые протекают при восстановлении меди в сернокислом электролите отвечают уравнениям (2-4).



В сернокислых растворах устойчивые формы одновалентных ионов меди обычно не наблюдаются [12]. Стадийный механизм процесса разряда – ионизации меди наиболее наглядно проявляется на вольтамперной кривой в виде двух пиков катодного тока в электролитах, способных связать ионы одновалентной меди в комплексные соединения [12-14].

Интерес к процессу начальной стадии электрокристаллизации меди на инородных подложках [3,15] вызвал необходимость исследования количества электричества, которое тратится на перезарядку ионов по реакции (3) и непосредственное осаждение меди. Необходимо учесть, что константы скорости разряда одновалентной меди и перезарядки ионов существенно различаются. Процессы с участием одновалентной меди хорошо изучены [10-15]. Они помимо перечисленных реакций (2-4) включают, также реакции: (5,6).



Подтверждено, что ионы одновалентной меди в сернокислых растворах находятся в свободном недимеризованном состоянии. При изменении концентрации серной кислоты концентрация одновалентных ионов изменяется незначительно. Репропорционирование (РПП) меди в сернокислых растворах смещено влево. Равновесная концентрация ионов Cu^+ в сернокислых растворах, содержащих $(0,36-0,72)\text{M Cu}^{2+} + 1,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ при 55°C составляет $(1,38-2,11) \cdot 10^{-3}\text{M}$ [10,12]. Константа равновесия реакции диспропорционирования (ДПП) ионов Cu^+ в этих растворах определена, как $(1,88-1,61)10^5 \text{ M}^{-1}$. Эти данные подтверждают, что количество одновалентных ионов меди в сернокислом растворе CuSO_4 может быть невелико.

Анализ полученных экспериментальных ЦВА (рис. 1а) показал, что при линейном изменении потенциала от 0 мВ до -600 мВ и обратно до +500 мВ со скоростью 50 мВ/с восстановление меди на Au –электроде в растворе, содержащем 10 мМ CuSO_4 и 1М H_2SO_4 , характеризуется появлением двух областей тока восстановления и одного анодного пика тока. Анализ потенциалов восстановления и окисления свидетельствует, что процесс восстановления-окисления меди на золотом электроде протекает необратимо.

В первом цикле ЦВА зависимости (рис. 1а) отчетливо виден первый пик тока восстановления в области потенциалов -100÷ -200 мВ и второй при потенциалах отрицательнее -400 мВ. На втором цикле наблюдается один пик тока восстановления с максимумом тока при -250 мВ. Анодный пик тока окисления только один, с максимумом при потенциале +250 мВ.

Анализ результатов по уменьшению колебаний электрода подтверждает, что накопление осадка меди начинается только при потенциале -250мВ, о чем свидетельствует увеличение массы электрода (m) (рисунок 1б), пропорциональное уменьшению резонансной частоты колебаний электрода (f). На зависимости $\Delta f - E$ можно выделить несколько участков с различными наклонами. Первый участок соответствует увеличению катодного потенциала от 0 до - 250мВ, на котором частота колебаний и масса электрода практически не изменяются. Второй участок от -270 мВ до - 600В демонстрирует быстрое увеличение количества меди на электроде и соответственно уменьшение резонансной частоты колебаний электрода. Третий участок соответствует обратному направлению линейного изменения потенциала от - 600 до +500 мВ, на котором продолжается увеличение количества меди на электроде. После достижения потенциала +500 мВ и увеличения анодных токов растворения электрод резко теряет массу меди за счет процесса окисления и частота колебаний электрода возрастает.

Увеличение массы электрода за счет выделившейся меди может происходить по реакциям (2) или (4). Образование ионов одновалентной меди по реакции (3) может протекать без изменения массы электрода. Согласно рис.1а в первом цикле ЦВА в области потенциалов от 0 до -200 мВ наблюдается небольшой пик тока, который может соответствовать реакции (3), без увеличения массы электрода (рис.1б). Последующее увеличение массы осадка может быть связано с восстановлением в условиях нестационарной диффузии присутствующих в приэлектродном слое ионов одновалентной меди. Когда их концентрация в приэлектродном слое падает до нуля, то рост массы на предельном токе до потенциала -500 мВ может определяться доставкой из объема раствора двухвалентных ионов меди и их разрядом по реакции (2) как описано в работе [2]. Это подтверждается ростом массы электрода и может быть проверено путем сопоставления выделившегося количества меди с электрохимическим эквивалентом. Однако, на втором цикле (рис1а,б) не наблюдается первого пика тока восстановления($E = -250\text{мВ}$) и роста осадка в области его потенциалов. Для проверки высказанного предположения о возможности восстановления по уравнениям (2-4) были выполнены эксперименты с электроосаждением меди при линейном изменении потенциала в узком интервале потенциалов от 0 до -250 мВ.

ЦВА при тех же концентрациях и скорости развертки показывает ясно выраженный катодный ток в области потенциалов первого пика восстановления (рисунок 2,а). Однако количество осадка на электроде увеличивается только после обратного изменения потенциала от -250 до +50 мВ. Наблюдаемый пик тока восстановления и отсутствие увеличения массы электрода в области потенциалов от 0 до - 250 мВ в ряде работ объясняют процессом формирования адатомных слоев меди на Au электроде при потенциалах положительнее равновесных (underpotential deposition) -

процесс UPD, который предшествует нуклеации и росту зародышей новой фазы и может незначительно увеличивать вес электрода в области потенциалов от 0 до – 250 мВ [16,17]. Второй цикл электроосаждения без обновления поверхности электрода (рисунки 1а и 2а) показывает увеличение токов на вольтамперной кривой и увеличение количества осадка на электроде. Во втором цикле восстановления наблюдается небольшой сдвиг максимального потенциала пика в положительную сторону.

Были выполнены эксперименты с уменьшенной концентрацией CuSO_4 (5мМ) в электролите. При этом наблюдается резкое уменьшение токов восстановления (рисунок 3а) и уменьшение резонансной частоты колебаний электрода, связанное с уменьшением количества осадка на электроде. Величина пиков тока при первом и втором циклах развертки потенциала отличается на меньшую величину, чем при высокой концентрации меди (10 мМ) в электролите. Появление плеча тока на анодной части ЦВА (рисунок 3а) может свидетельствовать об окислении части меди, более прочно связанной с золотым электродом.

Был выполнен расчет количества меди, выделившейся на электроде для сопоставления с электрохимическим эквивалентом меди (таблица 1).

Для того чтобы рассчитать массу осадка использовали формулу Сауэрбрея в виде уравнения (9) [11].

$$\Delta f = C_f \Delta m, \quad (9)$$

где Δf -изменение резонансной частоты, Гц; C_f – фактор чувствительности используемого кристалла. Для использованного в данном исследовании прибора, при 10МГц кварцевого кристалла, величина C_f составляет 232 Гц·см²/мкг при комнатной температуре.

Таблица 1 – Расчетное количество меди, выделившейся на электроде, в области потенциалов, определенной согласно рисункам (2,4,6)

№ рисунка. Область потенциалов E_0 - E_k мВ	Изменение колебаний электрода Δf , Гц	Увеличение массы электрода Δm , мкг/см ²	Количество электричества, Q, мКл.	Экспер.количество вещества/мКулон $\Delta m/Q \times 0,205$, мкг/мКл	Электро-химический эквивалент меди мкг/мКл
Au электрод / 10 мМ CuSO_4 +1М H_2SO_4					
Рис.2 0 ÷ -250 Au	1100	4,7	2,53	0,39	(Cu^{2+}) 0,318
Au электрод / 10 мМ CuSO_4 + 0,2М сульфосалициловая кислота					
Рис.4 0 ÷ -200 Au	100	0,4	1,04	0,088	
Рис.4 0 ÷ - 600 Au	1950	8,4	3,95	0,436	(Cu^{2+}) 0,318 (Cu^{1+}) 0,636
С- электрод/10 мМ CuSO_4 + 0,2М сульфосалициловая кислота					
Рис.6 0 ÷ -500 С	5 000	21,5	11,8	0,369	(Cu^{2+}) 0,318

Из данных таблицы следует, что при восстановлении меди на золотом электроде в электролите 10 мМ CuSO_4 +1М H_2SO_4 по данным рисунка 2 в первые 5 секунд может происходить перезарядка ионов 2х валентной меди до одновалентной. Количество выделившейся меди (0,39 мкг/мКл) несколько превышает теоретически рассчитанный электрохимический эквивалент для восстановления ионов Cu^{2+} . Это позволяет предположить восстановление одновалентной меди, образовавшейся в приэлектродном пространстве за счет перезарядки по уравнению (3).

Сделанные заключения были проверены в электролите на основе сульфосалициловой кислоты. Типичный вид циклических вольтамперных зависимостей для процесса осаждения меди в растворе 10мМ CuSO_4 +0,2М сульфосалициловой кислоты представлен на рисунке 4, а.

Параллельно с записью ЦВА фиксировалась зависимость изменения частоты колебаний и веса электрода от потенциала с помощью кварцевого микробаланса.

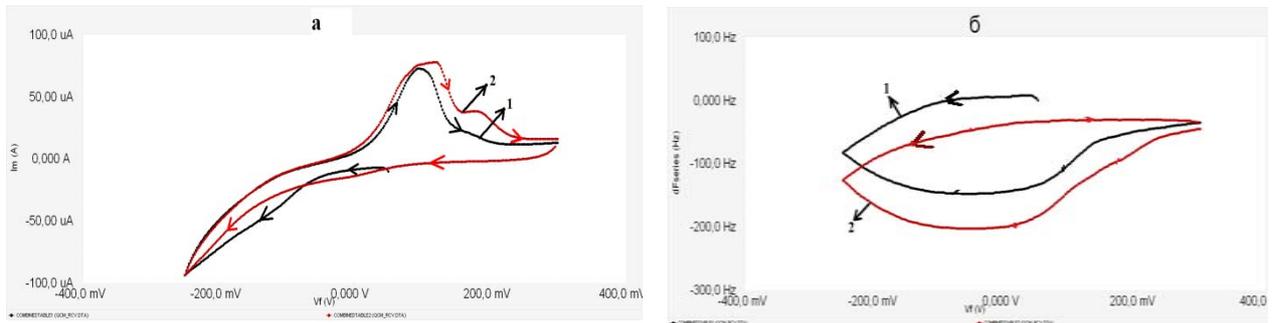


Рисунок 3 – ЦВА золотого электрода (а) и изменение частоты колебания в растворе 5мМ CuSO₄ + 1 М H₂SO₄. v = 50 мВ/с

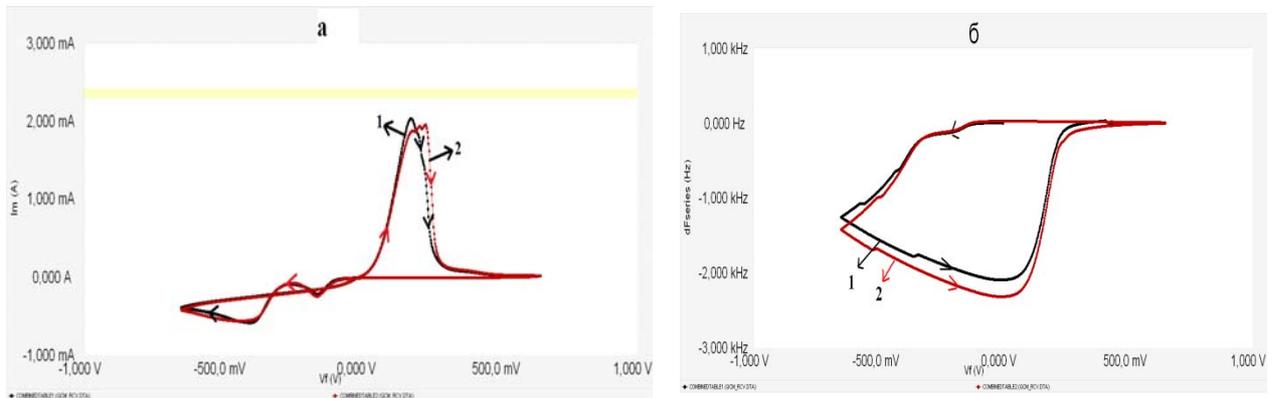


Рисунок 4 – ЦВА золотого электрода (а) и изменение частоты колебания электрода в растворе 10 мМ CuSO₄ + 0,2 М сульфосалициловой кислоты. v= 50 мВ/с

Как видно из рисунка 4а, на катодной части вольтамперной кривой также наблюдается два пика тока восстановления меди на золотом электроде, потенциалы максимумов которых совпадают с рисунками 3а и 4а. Первый пик катодного тока наблюдается при -200 мВ и сопровождается незначительным увеличением массы электрода (рис. 4б). Количество меди, которая выделилась в области потенциалов 0 -200 мВ, очень мало, составляет 0,088 мкг/мкл (табл. 1) и не может быть сопоставлено с электрохимическим эквивалентом одновалентной меди. Толщина осадка, покрывающего электрод (с учетом удельного веса меди = 8,9 г/см³), составила 0,48 нм.

При дальнейшем увеличении отрицательного потенциала наблюдается резкое увеличение массы электрода, которое происходит при тех же потенциалах, что и в серной кислоте (Рис. 4 и 1). Расчетное количество выделившейся меди (табл.1) несколько выше, чем электрохимический эквивалент двух валентной меди, но намного ниже, чем требуется, если в процессе восстановления участвуют только ионы одно валентной меди.

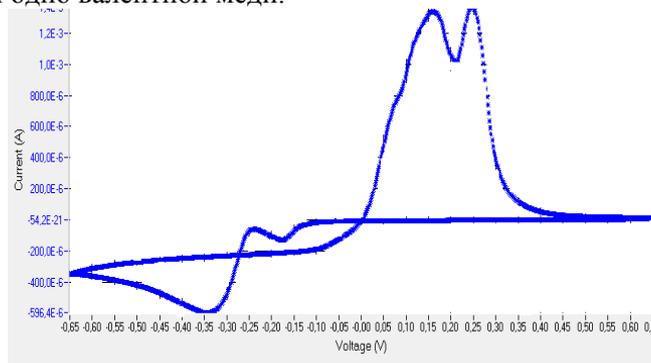


Рисунок 5 – ЦВА золотого электрода в растворе 10 мМ CuSO₄ + 0,2 М сульфосалициловой кислоты. v=20мВ/с

При уменьшении скорости линейного изменения потенциала до 20 мВ/с и восстановлении меди из электролита 10 мМ CuSO_4 + 0,2 М сульфосалициловой кислоты (рис. 5), на катодной ветви ЦВА наблюдается два пика тока восстановления, потенциалы которых близко совпадают с потенциалами на рисунке 4а. При уменьшении скорости развертки потенциала на анодной ветви появляются два пика окисления, которые могут быть отнесены к ступенчатому окислению осадка элементной меди.

Анализ известных данных о комплексообразовании меди с сульфосалициловой кислотой свидетельствует о существовании равновесия [18,19] $\text{Cu}(\text{ssal})(2)(2^+)/\text{Cu}(\text{ssal})(2)(1^+)$ с константой диссоциации комплекса двухвалентной меди, равной $0,08 \cdot 10^{-4}$

Полученные результаты оказались сложными для трактовки из-за возможного образования промежуточного продукта меди с золотом и процесса UPD за счет энергии взаимодействия меди с золотом. Поэтому были выполнены исследования восстановления меди на углеродном электроде. В отличие от ЦВА зависимостей, полученных на золотом электроде, показано, что на углеродном электроде наблюдается только один пик тока восстановления с $E_{\text{макс}}$ пика = - 250 мВ. Это подтверждает возможное протекание процесса восстановления меди на золоте в условиях недонапряжения, которое отсутствует на углеродном электроде.

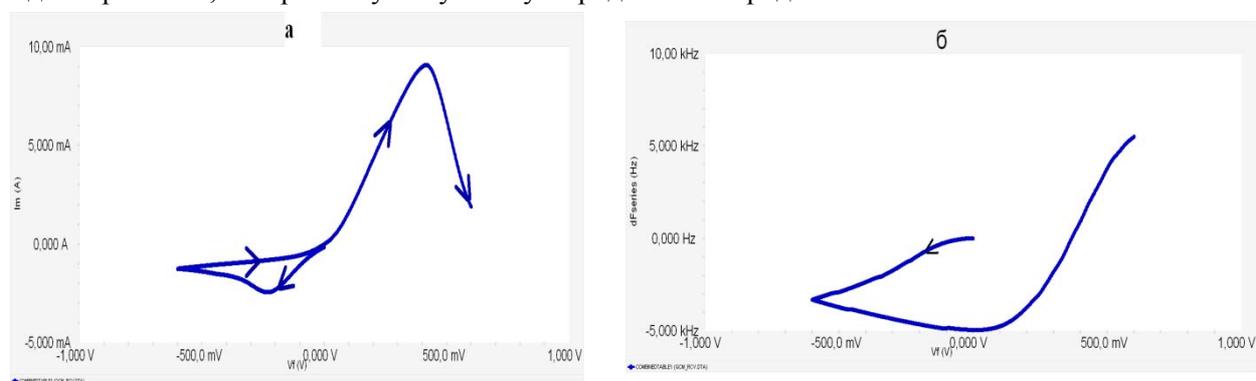


Рисунок 6 – ЦВА углеродного электрода(а) и изменение частоты колебания электрода (б) в растворе 10мМ CuSO_4 + 0,2М сульфосалициловой кислоты; $V=50\text{мВ/с}$

В таблице 1 приведены экспериментальные данные по определению количества меди, выделившейся на электроде и значения электрохимического эквивалента меди для двух или одноэлектронного процесса восстановления. Сопоставление этих величин свидетельствует, что основной вклад в процесс осаждения вносит восстановление ионов двух валентной меди по уравнению (2).

Заключение

- Исследовано катодное осаждение меди на золотом и углеродном электродах и последующее ее растворение в электролитах на основе серной или сульфосалициловой кислот методом вольтамперометрии и кварцевого микробаланса.

- Накопление осадка меди на электроде, сопровождается пропорциональным уменьшением частоты колебаний электрода и зависит от концентрации ионов меди (II) в электролите и интервала развертки потенциала.

- Экспериментально обнаружены два пика восстановления меди на золотом электроде при $E_1 = -200$ мВ и $E_2 = -400$ мВ. Первый пик может быть связан с процессом подпотенциального восстановления меди на Au-электроде. Второй пик соответствует осаждению меди с участием двух электронов. Этот эффект наблюдается как в серной, так и в сульфосалициловой кислоте на Au электроде. Накопление осадка на электроде заметно выше в сульфосалициловой кислоте.

- на углеродном электроде наблюдается один пик восстановления меди с максимумом тока при $E = -250$ мВ, количество выделившейся меди несколько превышает расчетные значения по электрохимическому эквиваленту.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Овчинникова С.Н., Александрова Т.П., Вайс А.А. Исследование электрохимического поведения меди в кислых хлоридных растворах методами кварцевой микрогравиметрии и вольтамперометрии // Электрохимия. 2004. Т.40. С.866.
- [2] Соловьева Т.Г., Малев В.В., Никифорова Т.Г. Исследование электроосаждения меди из кислых сульфатных и перхлоратных электролитов методами спектроскопии фарадеевского импеданса // Электрохимия. 2008. Т.44. С.1388.
- [3] Danilov A.I., Molodkina E.B., and Polukarov Yu.M. Effect of Adsorption of Anions on the Kinetics of the Copper Adatom Layer Formation at Polycrystalline Platinum // Russian J. Electrochem. 2000. V.36. N.9. P.976-986.
- [4] Овчинникова С.Н., Александрова Т.П., Вайс А.А. Исследование коррозии меди в кислых хлоридных растворах методом кварцевой микрогравиметрии // Электрохимия. 2005. Т.41. С.1329.
- [5] Moreau A. Etude du mecanisme d'oxydo-reduction du cuivre dans les solutions chlorures acides – II. Systemes Cu-CuCl-CuCl₂ et Cu-Cu₂(OH)₃Cu-CuCl⁺ Cu²⁺ // Electrochim.Acta. 1981. V.26. №11. P.1609-1616.
- [6] Smyrl W.H. Digital Impedance for Faradaic Analysis. II. Electrodeposition of Cu in HCl // J.Electrochem.Soc. 1985. V.132. №7. P.1555-1562.
- [7] Lee H.P., Nobe K. Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media // J.Electrochem.Soc. 1986. V.133. №10. P.2035-2043.
- [8] Deslouis C., Tribollet B. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation // J. Appl. Electrochem. 1988. V.18. P.374-383.
- [9] Diard J.P., Le Canut J.M., Lee Corres B., Montella C. Copper electrodeposition in 1 M HCl at low current densities. I. General steady-state study // Electrochim.Acta. 1998. V.43. P.2469-2483.
- [10] Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев. Наукова Думка. 1989. 462 С.
- [11] Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. Z. für Physik. 1959. Bd.155. №2. S.206-222.
- [12] Ciavatta L., Ferri D., Palombi R. On the equilibrium $Cu^{2+} = Cu(s) = 2 Cu^{+}$ // J.Inorg. and Nucl. Chem. 1980. V.42. N.4. P.593-598.
- [13] Макаров Г.В., Сонгина О.А., Букетов Е.А. Изучение равновесия в системе $Cu^{++} + Cu^0 \leftrightarrow 2Cu^{+}$ в сернокислой среде // Изв.АНКазССР. Сер.хим. 1968. №5. С.17-23.
- [14] Молодов Г.М., Маркосян Г.М., Люмкис И.П., Лосев В.В. Изучение влияния концентрации одновалентной меди на бестоковый потенциал меди // Электрохимия. 1973. Т.9. Т10. С.1460-1467.
- [15] Danilov A.I., Molodkina E.B., Polukarov Yu.M. Initial Stages of Copper Electrocrystallization from Sulfate Electrolytes: Cyclic Voltammetry on a Platinum Ring-Disk Electrode // Russian J. Electrochem. 2000. V.36. N.9. P. 987-997.
- [16] Watanabe M., Uchida H., Miura M., Ikeda N. Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper ad-atoms on highly ordered Au(111) electrodes in sulfuric acid // J.Electroanal.Chem. 1995. V.384. P.191-195.
- [17] Marlot A., Vedel J. Electrodeposition of Copper-Selenium Compounds onto Gold Using a Rotating Electrochemical Quartz Crystal Microbalance // J.Electrochem.Soc. 1999. V.146. P.177.
- [18] Turner S.E., Anderson R.C. Spectrophotometric Studies on Complex Formation with Sulfosalicylic Acid. III with Copper (II) // J.Am.Chem.Soc., 1949. V.71(3), P.912-914.
- [19] Wang Y.L., Lin Y.E., Yang. Electrochemical cleavage of DNA in presence of copper-sulfosalicylic complex // Bioelectrochemistry. 2004. V.65(1). P.77-81

REFERENCES

- [1] Ovchinnikova S.N., Aleksandrova T.P., Vays A.A. Issledovaniye elektrokhimicheskogo povedeniya medi v kisllykh khloridnykh rastvorakh metodami kvartsevoy mikrogravimetrii i voltamperometrii // Elektrokhiimiya. 2004. T.40. S.866 (in Russ.).
- [2] Solovyeva T.G., Malev V.V., Nikiforova T.G. Issledovaniye elektroosazhdeniya medi iz kisllykh sulfatnykh i perkhloratnykh elektrolitov metodami spektroskopii faradeyevskogo impedansa // Elektrokhiimiya. 2008. T.44. S.1388 (in Russ.).
- [3] Danilov A.I., Molodkina E.B., and Polukarov Yu.M. Effect of Adsorption of Anions on the Kinetics of the Copper Adatom Layer Formation at Polycrystalline Platinum // Russian J. Electrochem. 2000. V.36. N.9. P.976-986 (in Eng.).
- [4] Ovchinnikova S.N., Aleksandrova T.P., Vays A.A. Issledovaniye korrozii medi v kisllykh khloridnykh rastvorakh metodom kvartsevoy mikrogravimetrii // Elektrokhiimiya. 2005. T.41. S.1329 (in Russ.).
- [5] Moreau A. Etude du mecanisme d'oxydo-reduction du cuivre dans les solutions chlorures acides – II. Systemes Cu-CuCl-CuCl₂ et Cu-Cu₂(OH)₃Cu-CuCl⁺ Cu²⁺ // Electrochim.Acta. 1981. V.26. №11. P.1609-1616 (in Eng.).
- [6] Smyrl W.H. Digital Impedance for Faradaic Analysis. II. Electrodeposition of Cu in HCl // J.Electrochem.Soc. 1985. V.132. №7. P.1555-1562 (in Eng.).
- [7] Lee H.P., Nobe K. Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media // J.Electrochem.Soc. 1986. V.133. №10. P.2035-2043 (in Eng.).
- [8] Deslouis C., Tribollet B. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation // J. Appl. Electrochem. 1988. V.18. P.374-383 (in Eng.).
- [9] Diard J.P., Le Canut J.M., Lee Corres B., Montella C. Copper electrodeposition in 1 M HCl at low current densities. I. General steady-state study // Electrochim.Acta. 1998. V.43. P.2469-2483 (in Eng.).
- [10] Kozin L.F. Elektroosazhdeniye i rastvoreniye mnogovalentnykh metallov. Kiyev. Naukova Dumka. 1989. 462 S (in Russ.).
- [11] Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. Z. für Physik. 1959. Bd.155. №2. S.206-222 (in Germ.).

- [12] Ciavatta L., Ferri D., Palombari R. On the equilibrium $\text{Cu}^{2+} = \text{Cu}(s) = 2 \text{Cu}^{+}$ // J.Inorg. and Nucl. Chem. 1980. V.42. N.4. P.593-598 (in Eng.).
- [13] Makarov G.V., Songina O.A., Buketov Ye.A. Izucheniye ravnovesiya v sisteme $\text{Cu}^{++} + \text{Cu}^0 \leftrightarrow 2\text{Cu}^+$ v sernokisloy srede // Izv.ANKazSSR. Ser.khim. 1968. №5. S.17-23 (in Russ.).
- [14] Molodov G.M., Markosyan G.M., Lyumkis I.P., Losev V.V. Izucheniye vliyaniya kontsentratsii odnovalentnoy medi na bestokovy potentsial medi // Elektrokimiya. 1973. T.9. T.10. S.1460-1467 (in Russ.).
- [15] Danilov A.I., Molodkina E.B., and Polukarov Yu.M. Initial Stages of Copper Electrocrystallization from Sulfate Electrolytes: Cyclic Voltammetry on a Platinum Ring-Disk Electrode // Russian J. Electrochem. 2000. V.36. N 9. P. 987-997 (in Eng.).
- [16] M.Watanabe, H.Uchida, M.Miura, N.Ikeda. Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper ad-atoms on highly ordered Au(111) electrodes in sulfuric acid // J.Electroanal.Chem. 1995. V.384. P.191-195 (in Eng.).
- [17] Marlot A., Vedel J. Electrodeposition of Cooper-Selenium Compounds onto Gold Using a Rotating Electrochemical Quartz Crystal Microbalance // J.Electrochem.Soc. 1999. V.146. P.177 (in Eng.).
- [18] Turner S.E., Anderson R.C. Spectrophotometric Studies on Complex Formation with Sulfosalicylic Acid. III with Copper (II) // J.Am.Chem.Soc., 1949. V.71(3), P.912-914.
- [19] Wang Y.L., Lin Y.E., Yang. Electrochemical cleavage of DNA in presence of copper-sulfosalicylic complex // Bioelectrochemistry. 2004. V.65(1). P.77-81

М.Б.Дергачева, Г.М. Хусурова, К.А. Уразов

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

КВАРЦТЫ МИКРОБАЛАНС ПЕН ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ӘДІСТЕРІМЕН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛ ЖӘНЕ СУЛЬФОСАЛИЦИЛ ҚЫШҚЫЛ НЕГІЗІНДЕГІ ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДЕН МЫСТЫҢ ЭЛЕКТРОТҰНДЫРУЫНЫҢ ЗЕРТТЕЛУІ

Аннотация. Циклді вольтамперометрия (ЦВА) мен кварцты микробаланс әдістерімен күкірт қышқыл және сульфосалицил қышқыл негізіндегі электролиттерден алтын мен көміртегі электродтарында мыстың электротұндыруы зерттелді. Микрогравиметриялық зерттеу барысында электродтың салмағы берілетін потенциалға байланысты өзгеретіні анықталды. Потенциал 0 ден -600 мВ-қа дейін және кері бағытта +400мВ (Ag/AgCl) дейін сызықты өзгертілді. Эксперимент арқылы тотықсыздану тоғының екі шыңы $E_1 = -200$ мВ және $E_2 = -400$ мВ бар екені анықталды. Бірінші шыңда мыстың тотықсыздануы UPD-үрдісі бойынша жүреді, бірақ электрод массасы өзгермейді және екінші шыңда мыстың тұнбасы түзіледі. Аи электродында бұл әсер күкірт қышқылында да, сульфосалицил қышқылында да байқалады. Сульфосалицил қышқылында электрод бетіне тұнбаның түзілуі едәуір жоғары. Алтын электродында алынған ЦВА тәуелділіктеріне қарағанда, көміртегі электродында бір тотықсыздану тоғының шыңы $E_{\text{макс}} = -250$ мВ байқалады. Электрод бетіндегі мыстың мөлшері электролиттегі мыс(II) иондарының концентрациясына және потенциал жылдамдығына байланысты. Электродтың $d\Delta m/dQ$ өлшемі мен теориялық есептелген өлшеммен салыстыру кезінде екі валентті мыстың тотықсыздануы жүретіні туралы қорытынды жасауға мүмкіндік берді.

Түйін сөздер: электротұндыру, мыс, вольтамперометрия, кварцты микрогравиметрия.

Сведения об авторах:

Дергачева Маргарита Борисовна – г.н.с., д.х.н., проф., Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, Кунаева 142, Тел: +7-727-291-58-08, e-mail: m_dergacheva@mail.ru

Хусурова Гулинура Марсовна – м.н.с., Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, Кунаева 142, Тел: +7-727-291-58-08, e-mail: gulinur_k@bk.ru

Уразов Кажмухан Аманкелдиевич – н.с., Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, Кунаева 142, Тел: +7-727-291-58-08, e-mail: u_kazhm@mail.ru

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 74 – 78

**Zh.I. Sagintaeva¹, Sh.B. Kasenova¹, M.A. Issabayeva²,
B.K. Kasenov¹, E.E. Kuanyshbekov³**

¹ J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan, kasenov1946@mail.ru;

² S.Toraigyrov Pavlodar State University, Pavlodar, Kazakhstan

³ E.A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan

**HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS
FERRO-CHROME-MANGANITE NdNaFeCrMn_{6,5}**

Abstract. In the article the results of calorimetric investigations of the specific heat and the calculation of the thermodynamic functions of ferro-chrome-manganite.

The method of dynamic calorimetry on the device the IT-400 in the range 298.15-673 K. The temperature dependence of the heat capacity of ferro-chrome-manganite NdNaFeCrMnO_{6,5}. As a result of calorimetric study of the heat capacity in the range 298,15-673 K of the compound on the curve $C_p^0 \sim f(T)$ detected X-shaped II-kind phase transitions at temperatures of 373 K and 473 K, given that derive equations of the temperature dependence of the heat capacity. The temperature dependences of the thermodynamic functions $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ and $\Phi^{xx}(T)$ of the test ferro-chrome-manganite.

Keywords: Ferro-chromium-manganite, heat, temperature, thermodynamics, dependence

УДК 536.36+544.31+546.65:33:72:76:711/.717

**Ж.И. Сагинтаева, Ш.Б. Касенова, М.А. Исабаева,
Б.К. Касенов, Е.Е. Куанышбеков**

¹ Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева;

² Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова;

³ Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТА NdNaFeCrMnO_{6,5}**

Аннотация. В статье результаты calorиметрических исследований теплоемкости и расчет термодинамических функций ферро-хромо-манганита.

Методом динамической calorиметрии на приборе ИТ-С-400 в интервале 298.15-673 К исследованы температурные зависимости теплоемкости ферро-хромо-манганита NdNaFeCrMnO_{6,5}. В результате calorиметрического изучения теплоемкости в интервале 298,15-673 К у соединения на кривой зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ обнаружены λ-образные фазовые переходы II-рода при температурах 373 К и 473 К, с учетом которых выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости. Рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемого ферро-хромо-манганита.

Ключевые слова: ферро-хромо-манганит, теплоемкость, температура, термодинамика, зависимость.

Изучению физико-химических свойств сложных металлооксидов на основе переходных металлов в настоящее время уделяется большое внимание [1–8]. Интерес к данным объектам обусловлен с их высокой электропроводностью, особыми магнитными свойствами и заметной каталитической активностью.

Если до настоящего времени отдельно исследовались манганиты, хромиты и ферриты РЗЭ, то определенное значение имеет получение и исследование физико-химических свойств соединений, являющихся одновременным сочетанием манганитов, хромитов и ферритов РЗЭ, легированных легкими металлами [9-13].

В связи с вышеизложенным целью данной работы является экспериментальное исследование теплоемкости нового ферро-хромо-манганита $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$ и вычисление температурных зависимостей их термодинамических функций.

Данный ферро-хромо-манганит был синтезирован нами ранее методом керамической технологии из оксидов Nd, Fe(III), Cr(III), Mn(III) и карбоната натрия, который кристаллизуется в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,066\pm 0,024 \text{ \AA}$, $Z=8$, $V^0=8079,46\pm 0,07 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1009,93\pm 0,02 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,11$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,13\pm 0,01 \text{ г/см}^3$ [14-16].

Измерение удельной теплоемкости $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$ проводили на калориметре ИТ-С-400 в интервале температур 298,15-673 К, а затем из них рассчитаны молярные теплоемкости. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2,5 часов. Предел допускаемой погрешности $\pm 10\%$ [17, 18].

Перед проведением экспериментов проводилась градуировка прибора, которая заключалась в экспериментальном определении тепловой проводимости тепломера K_T . Для этого проводились пять параллельных экспериментов с медным образцом и столько же с пустой ампулой. Работа прибора проверена определением стандартной теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, значение которой [76,0 Дж/(моль К)] удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной [79,0 Дж/(моль К)] [19]. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [18, 20] (табл.1.).

Для усредненных значений удельных теплоемкостей рассчитаны их среднеквадратичные отношения ($\bar{\delta}$), а для молярных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности.

Таблица 1 – Экспериментальные значения теплоемкостей ферро-хромо-манганита $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$

$[C_p \pm \bar{\delta}, \text{ Дж/г}; C_p^0 \pm \Delta, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}]$

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$
298.15	$0,6146\pm 0,0152$	267 ± 14	498	$0,9560\pm 0,0143$	415 ± 22
323	$0,7976\pm 0,0213$	346 ± 18	523	$1,0006\pm 0,0160$	434 ± 23
348	$0,9372\pm 0,0290$	407 ± 22	548	$1,0365\pm 0,0258$	450 ± 24
373	$1,1240\pm 0,0145$	488 ± 26	573	$1,0465\pm 0,0162$	454 ± 24
398	$1,0698\pm 0,0286$	464 ± 25	598	$1,0701\pm 0,0296$	464 ± 25
423	$0,9400\pm 0,0119$	408 ± 22	623	$1,1190\pm 0,0161$	486 ± 26
448	$0,9676\pm 0,0156$	420 ± 22	648	$1,1686\pm 0,0136$	507 ± 27
473	$1,0135\pm 0,0177$	440 ± 23	673	$1,2079\pm 0,0158$	524 ± 28

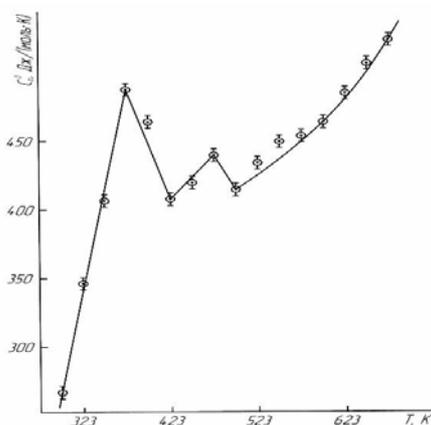


Рисунок – Температурная зависимость теплоемкости $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$

Из данных таблицы 1 и рисунка видно, что NdNaFeCrMnO_{6,5} при 373 К и 473 К претерпевает λ-образные фазовые переходы II-рода, которые могут быть связаны с эффектами Шоттки, точками Кюри, Нееля, изменениями диэлектрической проницаемости, электропроводности и другими особенностями.

Из-за технических возможностей калориметра ИТ - С- 400, которые не позволяют вычислить стандартную энтропию исследуемого соединения непосредственно из опытных данных по теплоемкостям, ее оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов.

Расчет S°(298,15) ферро-хромо-манганита согласно [21] проводили с учетом аддитивности ряда термодинамических характеристик по следующей схеме аналогично [22]:

$$S^{\circ}(298,15)\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5} = S^{\circ}(298,15)\text{Nd}^{3+} + S^{\circ}(298,15)\text{Na}^{+} + S^{\circ}(298,15)\text{Fe}^{3+} + S^{\circ}(298,15)\text{Cr}^{3+} + S^{\circ}(298,15)\text{Mn}^{3+} + 6,5S^{\circ}(298,15)\text{O}^{2-}, \quad (1)$$

где Sⁱ – энтропийные инкременты ионов. Для расчета S°(298,15) ферро-хромо-манганита были использованы значения Sⁱ(298,15) следующих ионов: Na⁺=34,6; Nd³⁺=48,2; Fe³⁺=27,0; Cr³⁺=25,8; Mn³⁺=34,7; и O²⁻=11,7 Дж/(моль·К) [21]. Относительная погрешность расчета ионных энтропийных инкрементов согласно [21] ~ 3,0%.

С учетом температур фазовых переходов из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости ферро-хромо-манганита:

$$C_{p}^0 \text{ (I)} = -(611,76 \pm 32,61) + (2947,96 \pm 157,12)10^{-3}T, \quad (298-373 \text{ K}) \quad (2)$$

$$C_{p}^0 \text{ (II)} = (1083,43 \pm 57,74) - (1596,78 \pm 85,10)10^{-3}T, \quad (373-423\text{K}) \quad (3)$$

$$C_{p}^0 \text{ (III)} = (138,28 \pm 7,37) + (637,61 \pm 33,98)10^{-3}T, \quad (423-473\text{K}) \quad (4)$$

$$C_{p}^0 \text{ (IV)} = (515,14 \pm 27,46) - (201,30 \pm 10,72)10^{-3}T, \quad (473-498\text{K}) \quad (5)$$

$$C_{p}^0 \text{ (V)} = -(513,99 \pm 27,39) + (1322,93 \pm 70,51)10^{-3}T + (669,86 \pm 35,70)10^5T^{-2}, \quad (523-673\text{K}) \quad (6)$$

Далее на основании опытных данных по теплоемкостям и расчетного значения стандартной энтропии шагом через 25 К вычислены температурные зависимости C_p⁰ (Т) и термодинамических функций S°(Т), Н°(Т)-Н°(298,15) и Ф^{xx}(Т), которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Термодинамические функции ферро-хромо-манганита в интервале 298,15-675 К

T, K	C _p ⁰ (T) ± Δ, Дж/(моль·К)	S°(T) ± Δ, Дж/(моль·К)	H°(T)-H°(298,15) ± Δ, Дж/моль	Ф ^{xx} (T) ± Δ, Дж/(моль·К)
298,15	267±14	246±7	-	246±7
300	272±14	248±21	540±30	246±20
325	346±18	272±23	8280±440	247±20
350	420±22	301±25	17860±950	250±21
375	493±26	332±28	29280±1560	254±21
400	445±24	363±30	40890±2180	261±22
425	405±21	389±32	51510±2740	267±22
450	425±23	413±34	61940±3300	275±23
475	419±22	436±36	72770±3880	283±23
500	414±22	457±38	83200±4430	291±24
525	423±22	477±40	93680±4990	299±25
550	435±23	497±41	104400±5560	307±25
575	449±24	517±43	115450±6150	316±26
600	466±25	536±45	126890±6760	325±27
625	484±26	556±46	138760±7400	334±28
650	504±27	575±48	151120±8050	343±28
675	526±28	595±49	164000±8740	352±29

Таким образом, впервые в интервале 298,15-673 К исследована теплоемкость ферро-хромоманганита $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$, выявлены λ -образные эффекты, относящийся к фазовому переходу П-рода. Выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости и вычислены термодинамические функции $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$, $\Phi^{\text{ex}}(T)$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
- [2] Балакирев В.М., Бархатов В.П., Голиков Ю.М., Майзель О.Г. Манганиты: равновесие и нестабильные состояния. – Екатеринбург, 2000. – 398 с.
- [3] Летюк Л.М., Журавлёв Г.И. Химия и технология ферритов. – Л., 1983. – 256 с.
- [4] Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. – 473 с.
- [5] Гильдерман В.К., Земцова В.И., Пальгуйев С.Ф. Электропроводность и термо – э.д.с. ортохромитов редкоземельных элементов подгруппы церия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23, № 6. – С.1001-1004.
- [6] Супоницкий Ю.Л. Термическая химия оксосоединений РЗЭ и элементов VI-группы: автореферат дисс. докт. хим. наук. – Москва, 2001. – 40 с.
- [7] http://perst.isssph.kiae.ru/inform/perst/4_23/index.htm
- [8] Пальгуйев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990. – 198 с.
- [9] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 317 с.
- [10] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Сагинтаева Ж.И., Абилядаева А.Ж., Едильбаева С.Т., Сергазина С.М., Толоконников Е.Г., Жумадилов Е.К. Рентгенография, термодинамика и электрофизика двойных ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 112 с.
- [11] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Ермагамбет Б.Т., Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «TENGRIT Ltd», 2013. – 172 с.
- [12] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Абилядаева А.Ж. Синтез и рентгенографическое исследование манганито-ферритов $\text{LaM}^{\text{II}}_{1,5}\text{MnFeO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) // Журнал неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 531-533.
- [13] Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И., Исабаева М.А., Давренбеков С.Ж., Касенова Ш.Б., Абилядаева А.Ж. Рентгенографические характеристики новых хромито-манганитов $\text{LaMe}_3\text{CrMnO}_6$ и $\text{LaMe}_3\text{CrMnO}_{7,5}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na; Me}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca}$) // Журнал неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 243-245.
- [14] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Куанышбеков Е.Е. Новые наноразмерные ферро-хромоманганиты $\text{NdMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K}$) и их рентгенографическое исследование // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2015. – № 5 (413). – С. 57-62.
- [15] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232 с.
- [16] Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191с.
- [17] Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. и др. Теплофизические измерения и приборы – Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
- [18] Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актыбинск. Актыбинский завод «Эталон», 1986. – 48с.
- [19] Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington, 1978. – 456 p.
- [20] Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. –221 с.
- [21] Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108-123.
- [22] Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Ермаганбетов К.Т., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И. Калориметрия и термодинамические свойства наноструктурированного купрато-манганита лантана и стронция $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ // Изв. НАН РК. Серия химии и технологии. – 2013. – № 6. – С. 3-6.

REFERENCES

- [1] Tret'jakov Ju.D., Brylev O.A. *Zhurnal Ross. khim. obshchestva im. D.I. Mendeleeva*. – **2000**, 45, 4, 10-16 (In Russ.).
- [2] Balakirev V.M., Barhatov V.P., Golikov Ju. M., Maizel' O.G. Manganites: balance and unstable states. *Ekaterinburg*, **2000**, 398p. (In Russ.).
- [3] Letjuk L.M., Zhuravl'ov G.I. Chemistry and technology of ferrites. *L.*, **1983**, 256p. (In Russ.).
- [4] Levin B.E., Tret'jakov Ju.D., Letjuk L.M. Physical and chemical bases of reception, properties and applications of ferrites. *M.: Metallurgija*, **1979**, 473p. (In Russ.).
- [5] Gil'derman V.K., Zemcova V.I., Pal'guyev S.F. *Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy*. – **1987**, 23, 6, 1001-1004 (In Russ.).

- [6] Suponickij Ju.L. Termicheskaja himija oksosodinenij RZJe i jelementov VI-gruppy: avtoferat diss. dokt. him. nauk. Moskva, **2001**, 40 (In Russ.).
- [7] http://perst.issph.kiae.ru/inform/perst/4_23/index.htm
- [8] Pal'guez S.F., Gil'derman V.K., Zemtov V. I. Oxide electronic conductors for electrochemical arrangement in high temperature *M.: Nauka*, **1990**, 198 (In Russ.).
- [9] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T. i dr. Double and triple manganites alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 317 (In Russ.).
- [10] Kassenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Radiography, thermodynamics and electrophysics double iron alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 112 (In Russ.).
- [11] Kassenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Double and triple chromite alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «TENGR Ltd»*, **2013**, 172 (In Russ.).
- [12] Kassenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Abil'daeva A.Zh. *Zhurnal neorgan. himii*. **2014**, 59, 4, 531-533 (In Russ.).
- [13] Kassenov B.K., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Isabaeva M.A., Davrenbekov S.Zh., Kasenova Sh.B., Abil'daeva A.Zh. *Zhurnal neorgan. himii*. **2013**, 58, 2, 243-245 (In Russ.).
- [14] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Sejsenova A.A., Kuanyshbekov E.E. *Izvestija NAN RK. Serija himii i tehnologii*. **2015**, 5 (413), 57-62 (In Russ.).
- [15] Kovba L.M., Trunov V.K. X-ray analysis. *M.: Izd-vo MGU*, **1969**, 232 (In Russ.).
- [16] Kivilis S.S. Technique measuring the density of liquids and solids. *M.: Standartgiz*, **1959**, 191 (In Russ.).
- [17] Platonov E. S., Buravoi S. E., Kurepin V. V., Petrov G. S. in *Thermophysical Measurements and Devices. L.; Mashinostroyeniye*, **1986**, 256. (In Russ.).
- [18] Technical Description and Operating Instructions for IT-S-400. *Aktyub. Zavod «Etalon», Aktyubinsk*, **1986**. (In Russ.).
- [19] Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – *Washington*, **1978**, 456 (in Eng.).
- [20] Spiridonov V. P. and Lopatkin A. A. Mathematical processing of Physicochemical data. *M.: Izd-va MGU*, **1970**, 221 (in Russ.).
- [21] Kumok V. N. In direct and inverse problems of chemical thermodynamics. – The collection of articles. *Nauka, Sib. Otd., Novosibirsk*, **1987**, 108-123 (In Russ.).
- [22] Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kasenov B.K., Ermaganbetov K.T., Kuanyshbekov E.E., Sejsenova A.A., Smagulova D.I. *Izv. NAN RK. Serija himii i tehnologii*, **2013**, 6, 3-6 (In Russ.).

Ж.И. Сағынтаева¹, Ш.Б. Қасенова¹, М.А. Исабаева², Б.Қ. Қасенов¹, Е.Е. Қуанышбеков³

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

² – С.Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті, Павлодар қ.

³ - Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ.

NdNaFeCrMnO_{6,5} ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТТІҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҒЫ МЕН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАРЫ

Аннотация. Мақалада ферро-хром-манганиттерді калориметрлік тұрғыдан зерттеу мен олардың термодинамикалық функцияларын есептеу нәтижелері келтірілген.

Динамикалық калориметрия әдісімен ИТ-С-400 құралында 298,15-673 К аралықта NdNaFeCrMnO_{6,5} ферро-хром-манганиттің жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі зерттелінді.

Жылу сыйымдылықтың 298,15-673 К аралықтағы калориметрлік зерттеу нәтижелерінде қосылыстың $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисығында 373 және 473 К температураларда λ -тәріздес екінші текті фазалық ауысулар байқалып, оларды ескере отырып, жылу сыйымдылықтардың температураға тәуелділік тендеулері қорытылып шығарылды.

Зерттеліп отырған ферро-хром-манганиттің термодинамикалық функцияларының $S^0(T)$, $H^0(T)$ және $\Phi^{xx}(T)$ температураға тәуелделіктері есептелді.

Түйін сөздер: ферро-хром-манганит, жылу сыйымдылығы, температура, термодинамика, тәуелділік.

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка технологии получения наноразмерных ферро-хром-манганитов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, обладающих перспективными электрофизическими свойствами», входящего в НТП «Научно-технологическое обеспечение рационального использования минерально-сырьевых ресурсов и техногенных отходов черной и цветной металлургии с получением востребованной отечественной промышленностью продукции» финансируемого согласно договора № 94 от 21 апреля 2016г. между Комитета науки МОН РК и филиала РГП «НЦ КИМС РК» «химико-металлургический институт им. Ж. Абишева».

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 79 – 84

UDC 544.33; 544.34

**Zh.S.Akhmetkarimova¹, Z.M. Muldakhmetov¹, A.T. Ordabaeva¹,
M.I. Baikenov², Zh.K. Bogzhanova², T.R. Eskendirov²**

¹Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda

²Academician E.A.Buketov Karaganda state university, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: zhanarnf@mail.ru, myrzabek_b@mail.ru

EQUILIBRIUM KINETIC ANALYSIS OF POLY AROMATIC MIXTURE ANTHRACENE AND BENZOTHIOPHENE

Abstract. The hydrocarbon feedstock consists of condensed aromatic hydrocarbons and other high-molecular compounds are a complex mixture of organic and mineral substances. In such systems it is quite difficult to describe the mechanism of the process of the activity and selectivity of selected catalysts. Model compounds (anthracene, phenanthrene, pyrene, naphthalene, and others.) facilitate the process of learning, depending on the reactivity of the chemical structure of substances as the organic fragments may represent a primary weight of coal tar and its fractions. The results of the hydrogenation model mixture (anthracene-benzothiophene), and the calculations of kinetic and thermodynamic parameters of the process. The method of equilibrium-kinetic analysis allows you to link the equilibrium and kinetic characteristics and additional information from the usual array of experimental data, thus to intensify chemical research. Defined and calculated the forward and reverse constant velocity, the equilibrium constant, activation energy, and the thermal effects of the hydrogenation reaction mixture polyaromatic hydrocarbon compounds (anthracene, benzothiophene) in the presence of iron-containing catalyst in the temperature range 648-698 K, with an initial hydrogen pressure of 6 MPa for a second order reaction.

Key words: hydrogenation, anthracene, benzothiophene, the equilibrium constant, activation energy, enthalpy.

ӘОЖ 544.33; 544.34

**Ж.С. Ахметкәрімова¹, З.М. Молдахметов¹, А.Т. Ордабаева¹,
М.И. Байкенов², Ж.К. Боғжанова², Т.Р. Ескендіров²**

¹ҚР органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан

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

АНТРАЦЕН ЖӘНЕ БЕНЗОТИОФЕН ПОЛИАРОМАТИКАЛЫҚ ҚОСПАСЫНЫҢ ТЕПЕ-ТЕҢДІК КИНЕТИКАЛЫҚ АНАЛИЗИ

Аннотация. Көмірсутекті шикізат органикалық және минералды заттардың қоспасы болып саналып, конденсирленген ароматикалық көмірсутектерінен және жоғары молекулалық қосылыстардан тұрады. Осындай жүйелерде алынған катализаторлардың белсенділік пен іріктелгіштік механизмдерін сипаттау айтарлықтай қиын. Үлгілі қосылыстар (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин және т.б.) заттың химиялық құрылымына реакциялық қабілеттілік тәуелділігінің зерттеуін жеңілдетеді, өйткені олар біріншілік тас көмір шайырының және оның фракцияларының органикалық массаларының үзіндісі ретінде қарастырылады. Мақалада үлгілі қоспа антрацен-бензотиофеннің гидрогенизация нәтижелері көрсетілді, сонымен қоса үрдістің кинетикалық және термодинамикалық көрсеткіштері есептелінді. Тепе-тең кинетикалық анализ тәсілі тепе-тең және кинетикалық сипаттамаларды байланыстырып, қалыпты тәжірибелік мәлімет ауқымынан қосымша мағлұмат алуға болады. Осылайша, химиялық зерттеулерді интенсификацияға апаратын болады. Екінші тәртіп реакциялар үшін, модельді қоспаны (антрацен-бензотиофен) Fe_3O_4 катализатор қатысында, 6

МПа сутегі қысымында, 648-698 К температура диапазонындағы гидрлеу реакциясының нәтижесінде тура және кері жылдамдық константасы, белсендіру энергиясы мен жылу эффектісі анықталып, есептелінді.

Түйін сөздер: гидрогенизация, антрацен, бензотиофен, тепе-теңдік константа, белсенділік энергия, энтальпия.

Кіріспе. Көмірлік химиялық үрдістерді зерттеу үшін жылу сыйымдылық, энтропия, энтальпия, Гиббс энергия сияқты термодинамикалық функциялар мен кинетикалық параметрлерінің мәнін білу қажет. Заманауи мәліметтер бойынша полициклді көмірсутектер мен олардың туындыларына сәйкес тәжірибелі есептеулер туралы деректер жоқ, сондықтан әдебиетте зерттеушілер теориялық және тәжірибелік есептеулердің әдістерін зерттеуге көп көңіл бөледі [1, 2].

Нақты және тез анықталатын әдістердің ішінде тепе-тең (термодинамикалық) және кинетикалық тәсілдерге негізделген есептеулер ерекшеленеді. Профессор Малышев В.П. ұсынған тепе-тең кинетикалық анализ (ТКА) термодинамикалық және кинетикалық сипаттамаларды өзара байланыстырып, қарапайым тәжірибелі мәліметтер массивінен қосымша деректерді көрсетеді [3-10].

Тепе-тең кинетикалық анализ әдісі үрдістің тепе-теңдік концентрациясына жеткізбей, реакцияның кездейсоқ іздену тәртібі бойынша анықталған математикалық үлгі арқылы табылады, бұл іздену тәртіптің дәлділігі бастапқы мәліметтерді шамалы $\pm 5\%$ қателікпен пайдалануымен анықталады.

Авторлар [11-15] алюмокобальтмолибден катализаторы бетіндегі полиароматикалық көмірсутектерінің бірінші жалған ретті теңдеуінің феноменологиялық кинетикасының зерттеулерін көрсетті. Бірақ көмірдің гидрогенизациялық қайта өңдеу жағдайларында сұйық өнім алу кейбір жағдайларда жүзеге асады. Сұйылту өнімінің құрамында әрдайым қатты органикалық қалдық түзіледі. Қазіргі заманғы кинетикалық зерттеулерді қарастырғанда, көмірдің ыдырау реакциялары екінші тәртіп реакцияларына жату мүмкіндігін ескере кету керек [16]. [17] жұмыста лигнитті тетралинда сұйылту үшін эмпирикалық үлгілер қарастырылды. Тәжірибе мәліметтердің ең адекватты үлгілері, лигниттің екінші тәртіп реакция бойынша жүргізілген айналулар болып шықты.

Тәжірибе әдістемесі

Екінші тәртіп реакция үшін авторлар [18] ТКА бойынша толық есептеулерін келтірді. Олар әдістемелік тұрғыдан қарағанда жалпы қызығушылықты білдіреді. Өйткені, бұл әдісте тәжірибе жүзінде қолданып, эксперименттік мәліметтерді өңдеу және математикалық үлгілерінің ұтымды тәртібін алу жолдары ескеріледі. Жоғырада айтылғанды тұжырымдағанда, жұмыстың мақсаты антрацен және бензотиофен негізіндегі үлгі қоспаның екінші тәртіп реакция үшін ТКА әдіс бойынша гидрогенизация үрдісінің термодинамикалық және кинетикалық көрсеткіштерін анықтау болып табылады.

Антрацен және бензотиофендік үлгі қоспаның гидрогенизациясының интегралды тепе-тең кинетикалық өрнегі келесі түрде келтіріледі:

$$\frac{3aD}{A-B} \left[-\frac{1}{6A^{2/3}} \ln \frac{\left(\frac{1}{A^3} - x\right)^2}{A^{2/3} + A^{1/3}x + x^2} + \frac{1}{A^{2/3}\sqrt{3}} \arctg \frac{2x + A^{1/3}}{A^{1/3}\sqrt{3}} + \frac{1}{6A^{2/3}} \ln \frac{(A^{1/3} - 1)^2}{A^{2/3} + A^{1/3}x + 1} - \frac{1}{A^{2/3}\sqrt{3}} \arctg \frac{2 + A^{1/3}}{A^{1/3}\sqrt{3}} + \right.$$

1

$$\left. \frac{6B^2/3 \ln(B^{1/3} - x) + 2B^2/3 + B^{1/3}x + x^2 - 1B^2/3 \arctg 2x + B^2/3B^2/3 - 16B^2/3 \ln(B^{1/3} - 1) + 2B^2/3 + B^{1/3}x + 1 - 1B^2/3 \arctg 2 + B^2/3B^2/3 = q\tau, \quad (1) \right.$$

Өрнектің сол жағындағы қарастырылған мәндерінде тәжірибе жолымен анықталатын бір белгісіз тұрақты C_p және бір тұрақсыз шама C бар. Сондықтан, барлық сол жақ мәндер осы концентрациямен функционалды байланысады да, бір ауыспалы шама Z ретінде белгіленеді. Өрнектің оң жағындағы мәндерінде ауыспалы τ шамасымен қатар q мәнінің құрамында белгісіз кері реакциясының жылдамдық константасы k_2 бар. Нәтижесінде келесі түзу теңдеуі шығады:

$$Z = q\tau, \quad (2)$$

құрамында C_p және k_2 екі белгісіз бар. C_p және k_2 екі белгісіз мәнді анықтау үшін, тәжірибе мәліметтерінің жұп өңдеуі жүргізіледі:

$$\frac{Z_i}{Z_j} = \frac{\tau_i}{\tau_j}, \quad (3)$$

Z_i және Z_j мәндеріне сәйкес C_i және C_j мәндері қойылғаннан кейін, сандық әдіс арқылы ортақ C_p мәнін түрлендіру жолымен Z_i/Z_j қатынасы келтіріледі. C_p мәнін кез-келген ТКА үлгісімен ескерілгендей, ағымдағы концентрацияның жоғары мәндер аймағында еркін шамамен немесе жоғары мәннен кейін бірден орналасқан шама болып қарастырылады. Бұл тәртіп барлық жұп үшін қайталанып, C_p орташа мәнін есептеп, оның біркелкілік жиынтық критерий бойынша келістілігін анықтайды. C_p анықталған мәндерін қою арқылы q орташа мәнін (4) айналған байланыс бойынша (1) барлық жиынтық теңдеуі арқылы κ_2 (5) анықтауға келесі есептеу бойынша болады:

$$q = \sum_{i=1}^n Z_i / \sum_{i=1}^n \tau_i, \quad (4)$$

$$\kappa_2 = \frac{\sum Z_i}{\sum \tau_i} / \frac{m_0}{r_0 \rho_{cp}}, \quad (5)$$

Кейін C_p арқылы тепе-теңдік константасы K_p (6) анықталып, κ_2 арқылы тура реакцияның жылдамдық константасын κ_1 анықтауға болады:

$$K_p = \frac{c_p^2}{(c_0 - c_p)^2}, \quad (6)$$

Есептеулер барлық изотермалар үшін қайталанады да, бұл C_p арқылы Гиббс-Гельмгольд теңдеуі бойынша үрдістің орташа энтальпия мен энтропияны есептеуге мүмкіндік туғызады. Сәйкесінше κ_1 және κ_2 мәндері бойынша әр түрлі температураларда тура және кері реакциялардың Аррениус теңдеуі арқылы активтену энергиясын есептеп, ТКА әдісін толық көлемінде пайдаланып жүзеге асырылады.

Нәтижелер және оларды талқылау

Есептелген үлгіні (1) тексеру үшін модельді қоспаны (антрацен-бензотиофен) Fe_3O_4 катализаторы қатысында, 6 МПа сутегі қысымында, ұзақтылығы 3600с болатын гидрлеу үрдісі жүргізілді.

Алынған нәтижелер ТКА әдісімен кинетикалық және термодинамикалық көрсеткіштерін анықтау үшін пайдаланылды. Үрдіс жағдайлары кесте 1 көрсетілген.

Кесте 1 – Антрацен-бензотиофен қоспасының гидрогенизация жағдайлары мен гидрлеу өнімдерінің шығымы (реактор көлемі 0,02 л; қосылатын катализатор мөлшері 1%; сутегі қысымы 6 МПа)

Т, К	Уақыт, мин	Қоспа өнім шығымы, %	Антрацен туындыларының шығымы, %	Бензотиофен туындыларының шығымы, %
648	10	87,6	2,9	9,5
	20	76,4	11,8	11,8
	30	74,2	13,0	12,8
	40	59,1	20,5	20,4
	60	58,3	20,9	20,8
	70	57,8	21,2	21,0
673	10	79,6	10,3	10,1
	20	68,5	15,8	15,7
	30	65,7	17,2	17,1
	40	50,4	25,0	24,6
	60	49,0	25,6	25,4
	70	47,3	26,4	26,3
698	10	71,6	15,0	13,4
	20	60,4	19,8	19,8
	30	57,3	21,4	21,3
	40	40,2	30,1	29,7
	60	38,7	30,2	31,1
	70	36,5	31,3	32,2

Полиароматикалық жүйенің (антрацен-бензотиофен) гидрогенизация нәтижесінде алынған мәліметтерді теңдеу (1) бойынша кездейсоқ іздестіру үрдісі арқылы, біршама тепе-тең концентрация үшін, тәжірибелі нүктелердің жұптары мүмкін болатын үйлестірімдерін теңдеу (2)

«ТКА» бағдарламалық жүйе (Визуалды орта бағдарламасы Delphi 7) мәліметтерді Microsoft Excel шығару арқылы анықтайды.

Анықталған тепе-тең концентрация мәндерінің біркелкілігін Налимов белгісі бойынша тексереді. Тепе-тең концентрациясының орташа мәнін, алуан өңделген нүктелер үшін есепті-тәжірибелі көрсеткіш ретінде қарастырады. 648К, 678К және 698К температуралық аралығында анықталған тепе-тең концентрациясының іздестіру мәндері кесте 2 көрсетілген.

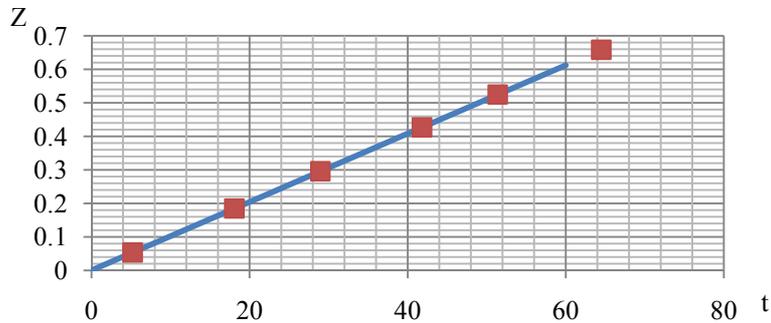
Кесте 2 – 648К, 678К, 698К температураларында тепе-тең концентрациясының есептеулі нәтижелері. $i|j$ - тәжірибелі нүктелердің ұштастыру номерлері

C_p 648-698К температураларындағы $i j$ мәндерінде															C_p
1/2	1/3	1/4	1/5	1/6	2/3	2/4	2/5	2/6	3/4	3/5	3/6	4/5	4/6	5/6	
648 К															
0,0150	0,0479	0,0752	0,0768	0,0781	0,0474	0,0759	0,0767	0,0781	0,0749	0,077	0,0779	0,077	0,076	0,0781	0,070752
678 К															
0,5802	0,06306	0,09234	0,10018	0,098	0,06306	0,092	0,0949	0,0979	0,092	0,091	0,097	0,939	0,097	0,0979	0,1799799
698 К															
$\frac{0,0832}{5}$	0,0892	0,1183	0,1191	0,12085	0,082	0,1209	0,1686	0,1708	0,1299	$\frac{0,120}{94}$	0,12321	0,12913	0,1309	0,119353	0,1138217

Жетілдірілген үлгінің адекваттылығын дәлелдеу үшін, оның тәжірибелі және есептеулі нұсқаларындағы сызықты формасын салыстыру керек. Теңдеу (1) бойынша концентрацияның есептелуі ұзақтылық арқылы қиыншылыққа ұшырайтындықтан (Z мәнін C мәніне айналдыру), қойылған мақсат тәжірибелі және тепе-тең концентрацияларын Z мәніне қою арқылы (6) теңдеу бойынша есептеу ұзақтылығын ($t_{есеп}$) анықтау нәтижесінде жүзеге асырылады.

$$t_{есеп} = Z/q \tag{6}$$

Есептеу нәтижелері сурет 1 келтірілген.

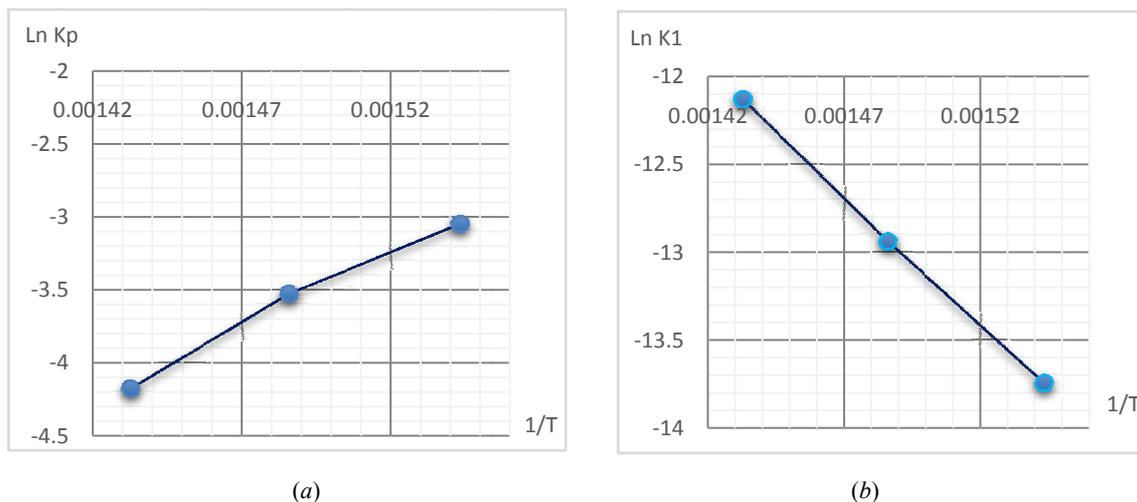


1 – сурет. 648К температурасындағы Z мәнінің ұзақтылық мәніне тәуелділігі: нүктелер – тәжірибе мәліметтері; түзу – $Z=qt$ теңдеуі бойынша мәліметтер

1 – сурет бойынша жетілдірілген үлгінің координат басынан шығып, сызықты формасына келетінін көреміз. Антрацен және бензотиофен үлгілі қоспаның гидрлеуіне өңделген иррационалды тепе-тең кинетикалық моделі үшін корреляция коэффициенті келесі мәндерге ие: $R(648К)=0,961$, $t_R=2,7 \square 2$; $R(673К)=0,9788$, $t_R=2,6 \square 2$; $R(698К)=0,9846$, $t_R=116,5 \square 2$. Яғни, антрацен-бензотиофен үлгілі қоспаның гидрогенизация үрдісі үшін ұсынылған екінші тәртіп реакцияларға арналған ТКА моделі дұрыс және орынды.

Одан әрі анықталған C_p мәнін айналған байланыс теңдеуіне (1) қою арқылы барлық жұп жиынтықтар үшін (4) теңдеу бойынша q мәні анықталады. Тәжірибе есептеулері бойынша q мәні келесі сандарға ие: температура аралығында 648К $q_1 = 0,0102$; 678К $q_2 = 0,0028$; 698К $q_3 = 0,0182$.

2 – суретте Аррениус теңдеуі тура жылдамдық константасының байланысын, ал Вант-Гофф теңдеуі тепе-теңдік константасының байланысын көрсететіні анықталды.



2 сурет – Тепе-теңдік константа (а) мен жылдамдық константасының (b) кері температураға тәуелділігі

Антрацен-бензотиофен үлгілі қоспаның гидрогенизация үрдісінің 648-698 К температура диапазонында кинетикалық және термодинамикалық көрсеткіштері кесте 3 берілген.

Кесте 3 – Антрацен-бензотиофен үлгілі қоспаның гидрогенизация үрдісінің 648-698 К температураларындағы кинетикалық және термодинамикалық көрсеткіштері

Т, К	Тура		Кері		K _p , МПа ⁻¹	-ΔH, кДж/ моль	-ΔS, Дж/(моль·К)
	,мин ⁻¹	E _a , кДж/моль	,мин ⁻¹	E _a , кДж/моль			
648	1,07·10 ⁻⁶	128,6	5,07·10 ⁻⁸	138,8	0,0473	10,2	62,4
678	2,40·10 ⁻⁶		6,50·10 ⁻⁸		0,0293		
698	5,39·10 ⁻⁶		8,24·10 ⁻⁸		0,0153		

Антрацен-бензотиофен үлгілі қоспаның 648-698 К температура диапазонындағы гидрлеу реакциясы анықталған белсендіру энергиясының мәні бойынша үрдіс кинетикалық тәртіпте жүргізілетіні байқалды.

Қорытынды. Тура және кері реакциялардың белсендіру энергиясы жылу эффектісімен ΔH байланысты, келесі қатынас бойынша $E_1 - E_2 = \Delta H$ [19]. Сутегіні беру реакциясындағы жылу эффектісі дегидрлеу ΔH_d және акцептор гидрлеу ΔH_a реакциясының жылу эффектілерінің қосындысымен анықталады, яғни белгілі акцептор мәнінде тотықтырғыш эффективтілігі ΔH_d мәнімен анықталады. Сонымен қоса, қолайлы сутегі тотықтырғышы ΔH_d мәнінің минималды санына ие болу керек [20]. Кесте 2 көрсетілген нәтиже мәндеріне сәйкес ΔH_a = 10,2 кДж/моль болса, антрацен мен бензотиофеннің қаныққан туындыларымен салыстырғанда дигидроантрацен және дигидробензотиофен реакциялық қабілеттілігі жоғары сутегі тотықтырғыштары ретінде қарастырылады. Өйткені, антрацен және бензотиофен үлгілі қоспаның тепе-тең құрамында бұл қосылыстар басым бөлігін құрайды. Бұл мәліметтер реакция тепе-теңдіктігінің ығысуын бастапқы заттардың түзілуіне және қолайлы сутегі тотықтырғыш концентрациясының жоғарлауына сәйкес келеді.

Осылайша, модельді қоспаны (антрацен-бензотиофен) Fe₃O₄ катализатор қатысында, 6 МПа сутегі қысымында, 648-698 К температура диапазонындағы гидрлеу реакциясының нәтижесінде тура және кері жылдамдық константасы, белсендіру энергиясы мен жылу эффектісі анықталды. Алынған мәліметтер пайдаланылған екінші тәртіп реакциялар үшін ТКА әдісінің адекваттылығын бейнелейді.

Зерттеулерді қаржыландыру қоры – мақалада ұсынылған нәтижелер ҚР білім және ғылым министрлігінің "Табиғи ресурстарды тиімді пайдалану, шикізат пен өнімді қайта өңдеу" басым бағыты бойынша ғылыми зерттеулер 0004/БНҚ-14 бағдарламалық-нысаналы қаржыландырылған жобаның тақырыбында алынды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Ахметкаримова Ж.С. // Химический журнал Казахстана. – 2014. – №4. – С.121-127.
- [2] Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ордабаева А.Т., Мулдахметов Ж.Х., Байкенов М.И. // Доклады НАН РК. – 2015. – №3. С.80-87.
- [3] Малышев В.П., Шкодин В.Г. Равновесно-кинетический анализ химических процессов. – М.: Гылым, 1990. – 112с.
- [4] Байкенов М.И., Байкенова Г.Г., Исабаев А.С., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. // Химия твердого топлива. – 2015. – №3. – С.22-28.

- [5] Ахметкаримова Ж.С., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Мулдахметов М.З., Жакупова А.Н., Таженова Р.А., Даутова З.С. // Известия НАН РК. – 2015. – №1. – С.116-124.
- [6] Гудун К.А., Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., // Вестник КарГУ. - 2013.- №1(69). – С.44-48.
- [7] Малышев В.П., Каримова Л.М., Жумашев К.Ж. // КИМС. – 2011. - №1(274). – С.61-70
- [8] Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. – Алматы: Гылым, 1994. – 374 с.
- [9] Гагарин С.Г., Кирилина Т.А., Кричко А.А. // Химия твердого топлива. – 1987. – №3. С.110-114.
- [10] Baikenov M.I., Fengyun Ma, Akhmetkarimova Zh.S. // European Applied Sciences. – 2013. - №3. – P.71-73.
- [11] Малышев В.П. // КИМС. - 2009. - №4(265). –С.61-71.
- [12] Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И. // Доклады НАН РК. - 2014. - №1. - С.70-77.
- [13] Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Rapikov A.R., Bogzhanova Zh.K., Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H. // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. – 2016. №1. – P. 40– 44.
- [14] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M. // Химический журнал Казахстана. – 2016. - №1. – С. 331-336.
- [15] Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Дюсеменов А.М., Богжанова Ж.К. // Известия НАН РК. – 2016. – №2 – С. 23– 29.
- [16] Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. Химия и переработка угля. – М.: Химия, 1988. – С.336.
- [17] Haley S.K., Bullin J.A., Anthony R.G. // Fuel Process Technology. – 1982. – 4(2). – P.191.
- [18] Каримова Л., Каримов Р. Равновесно-кинетический анализ. – М.: Lap Lambert Academic Publishing, 2014. – 65с.
- [19] Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 315с.
- [20] Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3 – С. 67-70.

REFERENCES

- [1] Akhmetkarimova Zh.S. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2014**, 4. 121-127 (in Russ).
- [2] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Meiramov M.G., and other. *Reports of NAS of RK*, **2015**, 3, 80-87 (in Russ).
- [3] Malyshev V.P., Shkodin V.G. *The equilibrium-kinetic analysis of chemical processes*. M.: Gylym, **1990**, 112p (in Russ).
- [4] Baikenov M.I., Baikenova G.G., Akhmetkarimova Zh.S., and other. *Solid Fuel Chemistry*, **2015**, 3, 22-28 (in Russ).
- [5] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Muldakhmetov M.Z., and other. *News of NAS of RK*, **2015**, 1, 116-124 (in Russ).
- [6] Gudun K.A., Akhmetkarimova Zh.S., Feng-Yung Ma, Baikenov M.I. *Bulletin of the University*, **2013**, 1(69), 44-48 (in Russ).
- [7] Malyshev V.P., Karimov L.M., Zhumashev K.Zh. *CUMR*, **2011**, 1(274), 61-70 (in Russ).
- [8] Malyshev V.P. *Probabilistic and deterministic mapping*. Almaty: Gylym, **1994**, 374p (in Russ).
- [9] Gagarin S.G., Kirilina T.A., Krichko A.A. *Solid Fuel Chemistry*, **1987**, 3, 110-114 (in Russ).
- [10] Baikenov M.I., Fengyun Ma, Akhmetkarimova Zh.S. *European Applied Sciences*, **2013**, 3, 71-73 (n Eng).
- [11] Malyshev V.P. *CUMR*, **2009**, 4(264), 61-71 (in Russ).
- [12] Akhmetkarimova Zh.S., Fengyun Ma, Baikenov M.I. *Reports of NAS of RK*, **2014**, 1, 70-77 (in Russ).
- [13] Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S., and other. *Bulletin of the University*, **2016**, 1(69), 40-44 (in Eng).
- [14] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2016**, 1. 331-336 (in Eng).
- [15] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Baikenov M.I., and other. *News of NAS RK*, **2016**, 2, 23-29 (in Kaz).
- [16] Lipovich V.G., Kalabin G.A., Kalechits I.V. *Chemistry and processing of coal*. M.: Chemistry, **1988**, 336p (in Russ).
- [17] Haley S.K., Bullin J.A., Anthony R.G. *Fuel Process Technology*, **1982**, 4(2), 191 (in Eng).
- [18] Karimova L., Karimov R. *Equilibrium-kinetic analysis*. M.: Lap Lambert Academic Publishing, **2014**, 65p (in Russ).
- [19] Stromberg A.G., Semchenko D.P. *Physical chemistry*. M.: Higher School, **1988**, 315p (in Russ).
- [20] Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B. *Solid fuel chemistry*, **2005**, 42, 67-70 (in Russ).

Ж.С. Ахметкаримова¹, З.М. Мулдахметов¹, А.Т. Ордабаева¹,
М.И. Байкенов², Ж.К. Богжанова², Т.Р. Ескендилов²

¹Институт органического синтеза и углекислотной химии РК, г. Караганды, Казахстан

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

РАВНОВЕСНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКОЙ СМЕСИ АНТРАЦЕНА И БЕНЗОТИОФЕНА

Аннотация. Углеводородное сырье состоит из конденсированных ароматических углеводородов и других высокомолекулярных соединений, является сложной смесью органических и минеральных веществ. В таких системах достаточно сложно описать механизм процесса активности и селективности выбранных катализаторов. Модельные соединения (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин и др.) облегчают процесс изучения зависимости реакционной способности от химического строения веществ, так как фрагментарно могут представить органическую массу первичной каменноугольной смолы и ее фракции. В работе представлены результаты гидрогенизации модельной смеси антрацен-бензотиофен, а также проведены расчеты кинетических и термодинамических параметров процесса. Методом равновесно-кинетического анализа позволяет непосредственно связать равновесные и кинетические характеристики и получить дополнительную информацию из обычного массива экспериментальных данных, тем самым интенсифицировать химические исследования. Определены и рассчитаны константы прямой и обратной скоростей, константа равновесия, энергии активации и тепловые эффекты реакции гидрирования полиароматической смеси углеводородных соединений (антрацен и бензотиофен) в присутствии железосодержащего катализатора в температурном диапазоне 648-698К, при начальном давлении водорода 6 МПа для реакций второго порядка.

Ключевые слова: гидрогенизация, антрацен, бензотиофен, константа равновесия, энэргия активации, энэнтальпия.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 85 – 92

M.B. Alimzhanova

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

e-mail: mereke.84@mail.ru**SCREENING OF VOLATILE ORGANIC POLLUTANTS IN WATER
OF ALMATY LAKE-SETTLER BY SPME-GC-MS**

Abstract: Environmental problems of big cities are directly related to the high concentration of population, industry and transport in small areas, which are the cause of a large number of industrial and domestic emissions. These emissions may represent a different kind of chemical compounds: volatile, semi-volatile and toxic organic compounds, which can be merged with water and pollute it. As a result there are several so-called lake-settlers, where contaminated water is stored for further purification. An annual monitoring of these lakes it is necessary carry out for to prevent the possibility of getting these compounds in drinking water and harm to the environment. The Environmental Protection Agency offered EPA 8270S method for determination volatile and semi-volatile compounds in the environmental objects by GC-MS. However, this technique is not economically profitable, since it requires the use of expensive reference materials for calibration curve and set retention times of all 210 compounds and organic solvents for extraction. The aim of this work is to develop a new selective, informative and efficient green method for the detection of VOCs in water without using organic solvents for extraction and without require of use expensive standard samples. Method of solid phase microextraction and GC/MS with identification of peaks by Kovats' indices is the most appropriate responding to all requests for the detection of VOCs in the environment. The green method will enable to determine VOCs in environmental objects. Results of work included the optimization of SPME parameters and calculation of retention times of n-alkanes. Using the retention times and retention indices of n-alkanes the dependence was built, which allowed to calculate the retention times of 210 organic pollutants. Also this method was successfully applied for analysis of water from Almaty Lake-Settler «Sorbulak» and 68 main organic compounds were identified, including phenolic compounds, pesticides and polyaromatic hydrocarbons.

Key words: Volatile organic compounds, Kovacs indices, Solid-phase microextraction, Gas chromatography, Mass spectrometry.

1 Introduction

Volatile Organic Compounds (VOCs) are carbon-containing compounds that evaporate easily from water to air at normal room temperatures. VOCs are contained in a wide variety of commercial, industrial and residential products including fuel oils, gasoline, cleaners and degreasers, paints and pesticides [1]. VOCs are one of the main problems in the environment and their wide distribution has raised major concerns, in particular with environmental sciences. The main subgroups of VOCs include halogenated organics, monocyclic aromatic hydrocarbons, organic sulfides and sulfoxides, BTEX, acetone, and esters. VOCs may be of biogenic or anthropogenic origin. Major anthropogenic sources of VOCs to the aquatic environment are paints and coatings, gasoline, solvents, industrial and urban wastewaters, urban and rural run-offs, and atmospheric depositions [2]. The analysis of VOCs is of growing interest due to their impact on global environmental conditions and human health. Of total dissolved organic carbon, 10% is VOCs in relatively unpolluted waters and the concentrations are much higher in raw waters from different anthropogenic sources [3]. Further, for halogenated VOCs, the substitution of halogens is known to affect the chemical and toxicological properties in water. Hence, to get deep insight into the occurrence of

VOCs, analytical techniques at environmental become crucial. Analysis of environmental waters is not a simple issue, not only because of the diversity of analytes and the range of their available concentrations but also due to the complexity of the matrix in which they are present. Therefore, choosing appropriate methods of analysis, determination and identification need to depend on selective, sensitive and cost beneficial. The most efficient technique for determining and understanding the occurrence of VOCs in environmental objects is gas chromatography (GC) [4]. In the majority GC apparatus performance in the determination VOCs carry out with combining classical detectors, such as flame-ionization detector, electron-capture detector, and photo-ionization detector. The most popular detector is mass-selective detector, which has been widely accepted for separation, identification and quantification of VOCs at ng/L or mg/L levels [5-8]. Sample preparation is the most important step of VOC's determination in water samples by chromatographic analysis. The sensitivity of the detector used, appropriate sample preparation and pre-concentration methods applied become significant for the trace determination of VOC's. One of the frequently used methods for sample preparation is Purge and trap technique (P&T) [9-13]. Apart from sensitivity, P&T has the advantages of precision and possibility of automation. The drawbacks of P&T are its complexity and the interference of water vapor generated in the purge [2]. According to this method were detected VOCs such as BTEX, chlorinated hydrocarbons, halomethanes and other volatiles in waters. A variety of sample preparation methods is available for extraction of contaminants in water. However, solid-phase extraction (SPE) is the method of choice that is particularly well adapted to multi-residue analysis, including a wide range of analytes of different polarities and physico-chemical properties, because of the great variety of sorbents available, their larger capacity as compared to microextraction techniques and moderate consumption of organic solvents and easy automation in contrast with liquid-liquid extraction [14]. HS analysis is a technique to separate and to collect VOCs in the gas phase from water samples. HS techniques have been very popular and widely used in the analysis of VOCs in various types of waters [15]. The next most popular methods of concentration needed analytes is solid-phase microextraction (SPME). The advantage of HS-SPME techniques is that the VOCs of the sample can be analyzed directly without any interference so as to reduce the possibility of matrix effects. This method is very reproducibility because of the entire analysis occurs in vacuum system. This method demonstrated good results for determination 53 chloroorganics in wastewaters, treated waters and river waters from Russia [16]. Studies of Swiss lake waters on contamination BTEX and methyl tert-butyl ether were carried out by HS-SPME technique with a Combi-PAL auto sampler to the pre-concentration of waters to obtain good reproducibility. These values were reported to be much better than HS alone. The method of HS followed by SPME had sample-recovery values of 105–110% with good sensitivity and reproducibility [6]. HS-SPME method is successfully applied for the analysis of chlorinated volatiles [17], trihalomethanes [18], BTEX [19-21] in various types of water.

In this paper VOCs determination was carried out by SPME-GC-MS technique. Identification of VOCs in water was carried out by calculation of Kovats retention indices. This method of identification is more informative and convenient form of provision reliable data. Retention indices can be taken from reference books, scientific articles, from the library of mass spectra NIST, or calculated using a mathematical model. Thus, knowing the Kovats indices of n-alkanes we may calculate the retention times of organic compounds. There is one requirement for this method is using a non-polar column based on polydimethylsiloxane.

In this paper we were determined retention times of n-alkanes in the column DB-5MS for carrying out the calculation of retention times of volatile organic pollutants using Kovats retention index.

2 Experiments

2.1 Reagents and materials

Standard solution of n-alkanes (C₈-C₃₀) used for calculation of retention times for organic pollutants with using Kovats indices. Standard solution of PAHs (acenaphthene, acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene) and pesticides (DDT, DDE, DDD) used for prepare a model sample for assay the results are obtained by calculating retention times of organic pollutants.

2.2 GC-MS analysis

Analysis of VOC in water samples were carried out using HT280T autosampler (HTA, Italy) installed on 6890N/5975C (Agilent, USA) GC-MS system equipped with a split/splitless injector and a

mass spectrometer selective detector was used. The separation was performed with a DB-5MS non-polar column (30m x 0,25mm x 0,25 μ m). Helium was used as a carrier gas with a constant flow of 1 mL/min. The temperature program was held at 40°C for 2 min and increased at 10°C/min to 300°C for 30 min, temperature of MSD's interface – 240°C. A full-scan acquisition mode (m/z 35–950) was used for detection, and the sample sizes for n-alkanes were 0.2 μ L.

2.3 SPME procedure

The SPME was performed on fiber 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS during 60 minutes with 90°C extraction temperature. The evaporator temperature was 240°C. For the calculating retention times of VOCs we used Kovats retention indices for each compound which were taken from the library NIST'08. SPME procedure was used for extraction VOCs in surface water from Almaty city (Kazakhstan).

3 Results and Discussion

3.1 Calculation the retention times of VOCs used Kovats indices

The table 1 shows the results of determination of the n-alkanes' retention times and number of hydrocarbon atoms and its appropriate Kovats indices.

Table 1 – The retention time and number of hydrocarbon atoms of n-alkanes

n-Alkanes	Kovats indices	Retention time, min	n-Alkanes	Kovats indices	Retention time, min	n-Alkanes	Kovats indices	Retention time, min
C8	800	10.38	C20	2000	43.60	C26	2600	53.88
C15	1500	32.58	C21	2100	45.50	C27	2700	55.37
C16	1600	35.08	C22	2200	47.32	C28	2800	56.94
C17	1700	37.33	C23	2300	49.06	C29	2900	10.38
C18	1800	39.53	C24	2400	50.73	C30	3000	32.58
C19	1900	41.61	C25	2500	52.33			

Using the retention times and Kovats indices of n-alkanes was build dependence, which allowed to calculate the logarithmic formula. By using this formula we were calculate retention times of organic pollutants: $y = 37.38 \ln(x) - 240.3$, where, y - the retention times of organic pollutants, x - retention indices of organic compounds. In the method of EPA 8270C there is a list of the most of dangerous and common semi-volatile pollutants (about 250 compounds). Kovats retention indices for each compounds taken from the library NIST'08. Thus, using Kovats retention indices were calculated retention times of volatile organic contaminants. For analysis of volatile organic pollutants in water samples was established SIM method with the base ion and Kovats retention indices of compounds. SIM method was divided into 22 series detectable group. Therefore, when creating a SIM method we should make additional 5 ions from the beginning and the end of each group. The optimal retention time for each ion (dwell time) was 10 msec. Analysis of the model of water sample contaminated with PAHs (acenaphthene, acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene) and pesticides (DDD, DDT, DDE). The result of experiment were established that the retention times of organic compounds obtained by calculation are different by experimental for 15% (Table 2). The greatest differences were registered for the semi-volatile compounds.

3.2 Screening of volatile organic compounds in Almaty lake-settler using SPME-GC-MS

SPME analysis was performed using parameters which have been defined above in experimental part. The real water samples were taken from 'Sorbulak' lake-settler which located in Almaty city. It is a natural closed reservoir to store treated wastewater of the city. There is reset wastewater which traversed biological and mechanical cleaning. 'Sorbulak' is considered to be the biggest lake-settler in CIS (Figure 1). The Table 3 shows the results of VOCs analysis in water sampled from 'Sorbulak' lake-settler. The results of analysis showed that the both of water sample from sanitary zone contain volatile organic compounds, such acetophenone, o-toluidine, 2-methyl-naphthalene, phthalic anhydride, propylthiouracil and etc.

Table 2 – Results of analysis of the model of water sample contaminated with PAHs and pesticides

№	Compounds	Basic ion	Additional ions	CAS Number	Registry	Retention index	Calculated retention time, min
1	Acenaphthylene	152	151,153	208-96-8		31.9	31.9
2	Acenaphthene	154	153,152	83-32-9		32.5	32.7
3	Fluorene	166	165,167	86-73-7		35.3	35.2
4	Phenanthrene	178	179,176	85-01-8		39.5	39.8
5	Anthracene	178	176,179	120-12-7		38.5	40.0
6	Fluoranthene	202	101,203	206-44-0		44.5	45.5
7	Pyrene	202	200,203	129-00-0		45.1	46.6
8	4,4'-DDE	246	248,176	72-55-9		45.9	47.1
9	4,4'-DDD	235	237,165	72-54-8		47.5	48.9
10	4,4'-DDT	235	237,165	50-29-3		49.4	50.3
11	Benz(a)anthracene	228	229,226	56-55-3		50.7	52.4
12	Chrysene	228	226,229	218-01-9		50.8	52.6



Satellite image of “Sorbulak” lake-settler



Image of “Sorbulak” lake-settler (July, 2013)

Figure 1 – “Sorbulak” lake-settler, Almaty (Kazakhstan)

Table 3 – Results of analysis of water samples from sanitary zone of “Sorbulak”

#	Compounds	Retention time, min	Basic ion	Peak area, $\times 10^{-3}$	#	Compounds	Retention time, min	Basic ion	Peak area, $\times 10^{-3}$
1	2,3-Diamino-2,3-Dimethylbutane	7.79	58	204.1	35	N-(Pentafluorosulfonyl) urea	21.45	44	6.8
2	3-Octanamine	8.06	58	6.1	36	1H-Imidazole, methyl-5-nitro-	21.51	127	16.0
3	2-Propanol, 1-chloro-	8.29	45	6134.0	37	Phenol, 4-propoxy-	21.59	110	105.0
4	Ethyl-diethanol-amine	11.01	102	35.8	38	5-Methyl-4-nitro-1H-pyrazole	21.69	110	140.1
5	l-Proline, n-propargyloxycarbonyl-, propargyl ester	12.93	152	955.5	39	1,3-Benzodioxole, 2-methoxy-	22.00	121	27.0
6	2,5-Dimethyl pyrimidine	13.53	42	102.1	40	Pyridine, dimethoxy-	22.12	139	32.6
7	Acetic acid, ethoxy-, ethyl ester	13.91	45	10.4	41	3-Cyclohexylcyclohexanol	22.29	82	19.7

#	Compounds	Retention time, min	Basic ion	Peak area, $\times 10^{-3}$	#	Compounds	Retention time, min	Basic ion	Peak area, $\times 10^{-3}$
8	Diazirine	14.08	14	38.5	42	N-(Dimethyl thiophosphinyl)-2-butylamine	22.38	72	746.6
9	Dimefox	14.63	44	47.1	43	2,3-Pyridine-dicarboxylic acid, dimethyl ester	22.55	79	49.0
10	3-Amino-4-pyrazolecarbonitrile	14.90	108	34.2	44	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, (R)- (p-Menthene)	22.73	95	23.1
11	4H-1,3-Benzodioxin	15.03	78	6.2	45	3-Acetyl-2,5-dimethyl thiophene	22.88	139	68.6
12	2,5-Pyrrolidinedione, 1-(benzoyloxy)-	15.20	105	89.7	46	Etamiphyllin	23.02	86	35.1
13	Methanesulfinyl fluoride	15.27	67	11.6	47	3,4-Diamino-1,2,4(4H)-triazole	23.11	99	807.8
14	Benzaldehyde, 2-nitro-, phenylhydrazone	15.48	77	31.1	48	tri-n-Amylphosphate	23.24	99	131.8
15	Benzoin	16.10	105	109.5	49	Phosphonous difluoride, 1,2-ethanediybis-	23.30	69	44.5
16	2H-Pyran-2,6(3H)-dione, dihydro-	16.19	42	13.9	50	Fumaric acid, 3-fluorophenyl pentyl ester	23.37	169	41.9
17	3,7-Dimethyl-1,7-octadien-3-amine	16.45	70	5.9	51	1-Butanamine, N-nitro-	24.03	75	101.9
18	Phenacylidene diacetate	16.56	105	132.7	52	Dithiobiuret	25.13	119	142.1
19	6-exo-Vinyl-5-endo-norbornenol	16.97	70	108.8	53	Uracil, 6-acetamido-	25.23	127	180.8
20	5-Amino-3-azido-1,2,4-triazine-6-carbonitrile	17.34	54	43.6	54	4-Methyl-2-nitroimidazole	25.33	127	14.3
21	1H-1,2,4-Triazole, 1-(2-propenyl)	18.09	108	17.0	55	4-Methyl-1-nitropyrazole	25.39	127	10.6
22	Pyridine-3-carboxamide, N-(3-hydroxypropyl)	18.24	106	13.2	56	t-Butyl cyclopentaneperoxy-carboxylate	25.428	41	76.1
23	(2H)Pyrrole-2-carbonitrile, 5-amino-3,4-dihydro	18.38	81	19.8	57	Urea, N,N-dimethyl-N'-phenyl	25.48	72	13.1
24	Pyridine, 3-methyl-, 1-oxide	18.46	109	15.9	58	Uracil, 6-acetamido-	25.71	127	68.9
#	Compounds	Retention time, min	Basic ion	Peak area, $\times 10^{-3}$	#	Compounds	Retention time, min	Basic ion	Peak area, $\times 10^{-3}$
25	dl-Noformicin sulfate	18.76	83	78.7	59	1H-Indole, 5-methyl-2,3-diphenyl-	26.42	283	759.4
26	Carbonochloridic acid, 2-bromoethyl ester	19.02	106	16.4	60	2-Tetrazene, 1,1,4,4-tetrakis(1-methylethyl)	26.54	58	80.9
27	Formic acid, pyridin-2-ylmethyl ester	19.28	93	20.0	61	Urea, N-phenyl-N'-1H-purin-6-yl	27.08	93	370.3
28	Phenol, 4-amino-	19.59	109	6.8	62	Azinphos-methyl	27.55	160	42.3
29	2-Pyrazoline-1-carboxamide, 3-methyl	19.75	83	181.3	63	1,3,5-Trimethyl-2-(2,2,2-trifluoroethoxy)-benzene	27.61	135	173.3
30	2(1H)-Pyrimidinethione, 4,6-diamino-	19.96	142	9.6	64	5-Thiazoleacetic acid, 4-methyl	27.67	112	24.1
31	1,3-Dimethyl-2,4,5-trioxoimidazolidine	20.42	142	71.5	65	3-Methylthio-6-phenyl-5-thioxo-2,5-dihydro-triazine	27.85	134	4.7
32	2,3,4,5-Tetrahydropyridazine	20.82	84	38.6	66	Pyridine, 2-fluoro-5-iodo	28.05	223	4984.8
33	Benzenethiol	20.96	110	153.4	67	Pyrido[2,3-d]pyrimidine, 4-ethyl	28.18	158	6.6
34	2H-1,2,3-Triazol-4-amine, 2-methyl-5-nitro-	21.3	43	522.3	68	N-(4-Aminophenyl)-N'-phenyl-urea	28.88	108	25.3

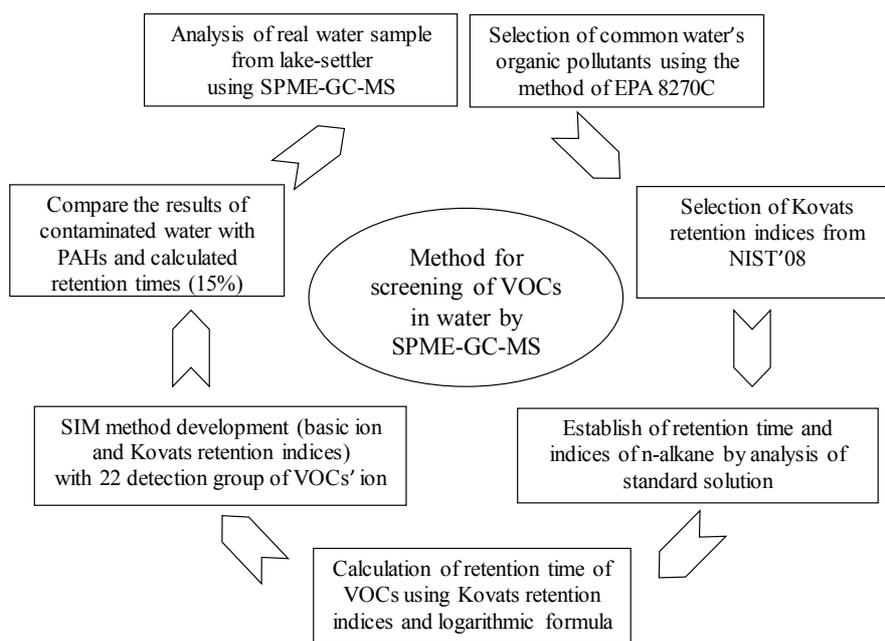


Figure 2 – Methodology of screening VOCs in water samples by SPME-GC-MS

Conclusion

This paper conducted a research and defined a set of database of retention time, basic ions, CAS number and Kovats retention indices of VOCs from EPA 8270C. The compounds were divided into 22 groups to develop sensitivity SIM method for SPME-GC-MS analysis. Methodology for VOCs determination in water samples was presented in Figure 2.

Using the retention times and retention indices of n-alkanes dependence was built, which allowed to calculate the retention times of 210 organic pollutants. Also this method was successfully applied for analysis of water from Almaty Lake-Settler. As a result 68 main organic compounds were identified, including phenolic compounds, pesticides and polyaromatic hydrocarbons.

REFERENCES

- [1] Volatile organic chemicals in private drinking water wells. Minnesota department of Health. <http://www.health.state.mn.us/divs/eh/hazardous/topics/vocs.html>
- [2] Nallanthigal SC, Amadeo RF. (2012) Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters, *Trac-Trend Anal Chem*, 32:60-75. DOI: 10.1016/j.trac.2011.08.011
- [3] Huybrechts T, Dewulf J, Van Langenhove H. (2003) State-of-the-art of gas chromatography-based methods for analysis of anthropogenic volatile organic compounds in estuarine waters, illustrated with the river Scheldt as an example, *J Chromatogr A*, 1000:283-297. DOI: 10.1016/S0021-9673(03)00585-5
- [4] Kotowska U, Biegańska K, Isidorov V. (2012) Screening of Trace Organic Compounds in Municipal Wastewater by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Pol J Environ Stud*, 21:129–138.
- [5] Campillo N, Vinas P, Lopez-Garcia I, Aguinaga N, Hernandez-Cordoba M. (2004) Purge-and-trap capillary gas chromatography with atomic emission detection for volatile halogenated organic compounds determination in waters and beverages, *J Chromatogr A*, 1035:1-8. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.02.029
- [6] Liu HW, Liu YT, Wu BZ, Nian HC, Chen HJ, Chiu KH, Lo JG. (2009) Process sampling module coupled with purge and trap-GC-FID for in situ auto-monitoring of volatile organic compounds in wastewater, *Talanta*, 80:903-908. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.08.011
- [7] Schmidt TC, Haderlein SB, Pfister R, Forster R. (2004) Occurrence and fate modeling of MTBE and BTEX compounds in a Swiss Lake used as drinking water supply, *Water Res.* 38:1520-1529, 2004. DOI: 10.1016/j.watres.2003.12.027
- [8] Al-Mudhaf HF, Alsharifi FA, Sattar A, Shady IA. (2012) Effects of Household Storage and Plumbing Systems on the Levels of Trace Elements in Desalinated Drinking Water in Kuwait, *Journal of Environmental Protection*, 3:1470-1484. DOI: 10.4236/jep.2012.311164
- [9] American Society for Testing and Materials (ASTM), The ASTM standard practice for determining volatile organic compounds contents of paints and related coatings (D3960), ASTM, Philadelphia, PA, USA, 1989.

- [10] Rutkiewicz I, Jakubowska N, Polkowska Z, Namieśnik J. (2011) Monitoring of Occupational Exposure to Volatile Organohalogen Solvents (VOXs) in Human Urine Samples of Dry-cleaner Workers by TLHS-DAIGC-ECD Procedure, *Ind Health*, 49:126-132.
- [11] Marczak M, Wolska L, Chrzanowski W, Namiesnik J. (2006) Determination of priority organic substances in surface water containing suspended particulate matter by disk solid phase extraction, *Microchim Acta*, 155:331-348. DOI: 10.1007/s00604-006-0630-x
- [12] Pecoraino G, Scalici L, Avellone G, Ceraulo L, Favara R, Candela EG, Provenzano MC, Scaletta C. (2008) Distribution of volatile organic compounds in Sicilian groundwaters analysed by head space-solid phase micro extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry (SPME/GC/MS), *Water Res*, 42:3563-3577. DOI: 10.1016/j.watres.2008.07.022
- [13] Demeestere K, Dewulf J, Witte BD, Van Langenhove H. (2007) Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction products and pathways, *Environmental Science and Technology*, 42:4889-4895. DOI: 10.1021/es8000689
- [14] Rodil R, Quintana JB, Lopez-Mahia P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodriguez D. (2009) Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A*, 1216:2958–2969. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.09.041
- [15] Caro J, Serrano A, Gallego M. (2007) Direct screening and confirmation of priority volatile organic pollutants in drinking water, *J Chromatogr A*, 1138:244–250. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.10.054
- [16] Safarova VI, Sapelnikova SV, Djazhenko EV, Teplova GI, Shajdulina GF, Kudasheva FKh. (2004) Gas chromatography-mass spectrometry with headspace for the analysis of volatile organic compounds in waste water, *J Chromatogr B*, 800:325-330. DOI: 10.1016/j.jchromb.2003.10.070
- [17] Antoniou CV, Koukouraki EE, Diamadopoulos E. (2006) Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography, *J Chromatogr A*, 1132:310-314. doi:10.1016/j.chroma.2006.08.082
- [18] Cho DH, Kong SH, Oh SG. (2003) Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography, *Water Res*, 37:402-408. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00285-3
- [19] Moliner-Martinez Y, Herraes-Hernandez R, Verdú-Andres J, Campíns-Falcó P, Garrido-Palanca C, Molins-Legua C, Seco A. (2013) Study of the influence of temperature and precipitations on the levels of BTEX in natural waters, *J Hazard Mater*, 263:131-138. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.037
- [20] Florez Menendez JC, Fernandez Sanchez ML, Sanchez Uria JE, Fernandez Martenez E, Sanz-Medel A. (2000) Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography, *Anal Chim Acta*, 415:9–20. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)00862-X
- [21] Arambarri I, Lasa M, Garcia R, Millán E. (2004) Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection, *J Chromatogr A*, 1033:193–203. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.01.046

М.Б. Алимжанова

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы

ҚФМЭ-ГХ-МС ӘДІСІМЕН АЛМАТЫ СҮТҮНДЫРҒЫСЫ СУЫНДА ҰШҚЫШ ОРГАНИКАЛЫҚ ЛАСТАУШЫЛАРДЫҢ СКРИНИНГІ

Аннотация. Ірі қалалардың экологиялық мәселелері, яғни тұрмыстық және өндірістік қалдықтардың жинақталуы халықтың тығыз орналасуымен, жоғары мөлшерде өндірістік және тұрмыстық шығындардың себебі болатын өндірістердің дамуы және транспорттың көп болуымен тікелей байланысты. Бұл қалдықтар химиялық қосылыстардың суда еритін әрі оны ластайтын ұшқыш және ұшқыштығы нашар улы органикалық қосылыстар түрлерінен болуы мүмкін. Нәтижесінде, ластанған суды одан әрі тазартуға арналған арнайы сутұндырғы бар. Улы органикалық қосылыстардың ауыз суға түсу мүмкіншілігін және қоршаған ортаға залал келтіруін болдырмау үшін, осындай сутұндырғылардың жыл сайынғы мониторингін жүргізу қажет.

АҚШ-ң қоршаған ортаны қорғау жөніндегі агенттігі қоршаған ортадағы ұшқыш және орташа ұшқыш органикалық қосылыстарды газды хроматография масс-спектрометрия (ГХ/МС) әдісі бойынша анықтау үшін EPA 8270S әдісін ұсынды. Алайда бұл әдіс, калибровкалық қисықты тұрғызу үшін бағалы стандартты үлгілерді қолдануды, экстракция үшін барлық 210 қосылыстардың және органикалық еріткіштердің ұстау уақытын белгілеуді қажет ететіндіктен экономикалық тиімсіз болып табылады.

Бұл жұмыстың мақсаты бағалы стандарттық үлгілерді және экстракция үшін органикалық еріткіштерді қолданусыз судағы ұшқыш органикалық қосылыстарды анықтаудың жаңа селективті, ақпаратты және эффективті «жасыл» әдісін жетілдіру болып табылады. Ковач ұстау индексі бойынша шындрды анықтаудың ГХ/МС әдісімен үйлесім тапқан қатты фазалы микроэкстракция әдісі, қоршаған орта нысанындағы ұшқыш органикалық қосылыстарды анықтау үшін барлық талаптарға жауап беретін ең қолайлы әдіс болып табылады. Бұл «жасыл» әдіс қоршаған орта нысанындағы ұшқыш органикалық қосылыстарды анықтауға мүмкіндік береді. Жұмыстың нәтижелері қатты фазалы микроэкстракцияның параметрлерін оңтайландыруды және қалыпты алкандардың ұстау уақытын есептеуді қамтыды. Қалыпты

алкандардың ұстау уақытын және ұстау индексін қолдана отырып, 210 органикалық лаптағыштардың ұстау уақытын есептеуге мүмкіндік беретін тәуелділік графигі тұрғызылды. Сонымен қатар, бұл әдіс Алматылық «Сорбұлақ» сутұндырғысының суларын талдау үшін сәтті қолданылды және 68 негізгі органикалық қосылыстар, соның ішінде, фенолды қосылыстар, пестицидтер, полиароматты көмірсутектер анықталды.

Түйін сөздер: ұшқыш органикалық қосылыстар, Ковач индексі, қатты фазалы микроэкстракция, газды хроматография, масс-спектрометрия.

УДК 543.31

М.Б. Алимжанова

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

СКРИНИНГ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ВОДЕ АЛМАТИНСКОГО ВОДОСТОЙНИКА МЕТОДОМ ТФМЭ-ГХ-МС

Аннотация. Экологические проблемы крупных городов напрямую связаны с высокой концентрацией населения, развитой промышленностью и большим количеством транспорта, что является причиной большого количества промышленных и бытовых выбросов. Эти выбросы могут представлять собой различные виды химических соединений: летучие, полуметучие и токсичные органические соединения, которые могут растворяться в воде, тем самым загрязняя ее. В результате этого существуют так называемые водостойники, где загрязненная вода хранится для дальнейшей очистки. Для предотвращения возможности попадания вредных органических соединений в питьевую воду и нанесения ущерба окружающей среде, необходимо проводить ежегодный мониторинг таких водостойников. Агентство по охране окружающей среды США предложило метод EPA 8270S для определения летучих и полуметучих органических соединений в объектах окружающей среды методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС). Однако, этот метод является экономически невыгодным, так как он требует применения дорогостоящих стандартных образцов для построения калибровочной кривой, и установленное время удерживания всех 210 соединений и органических растворителей для экстракции.

Целью данной работы является разработка нового селективного, информативного и эффективного «зеленого» метода обнаружения летучих органических соединений в воде без использования органических растворителей для экстракции и дорогостоящих стандартных образцов. Метод твердофазной микроэкстракции в сочетании с ГХ/МС с определением пиков по индексу удерживания Ковача является наиболее подходящим методом, отвечающий всем требованиям для обнаружения летучих органических соединений в объектах окружающей среды. Этот «зеленый» метод позволит определить летучие органические соединения в объектах окружающей среды. Результаты работы включали в себя оптимизацию параметров твердофазной микроэкстракции и расчета времени удерживания n-алканов. Используя времена удерживания и индексов удерживания n-алканов, была построена зависимость, что позволило рассчитать время удерживания 210 органических загрязнителей. Кроме того, этот метод был успешно применен для анализа воды из Алматинского водостойника «Сорбулак» и были идентифицированы 68 основных органических соединений, в числе которых фенольные соединения, пестициды и полиароматические углеводороды.

Ключевые слова: летучие органические соединения, индекс Ковача, твердофазная микроэкстракция, газовая хроматография, масс-спектрометрия.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 93 – 98

UDC 541.1.38

A.B. Bayeshov¹, S.S. Yegeubayeva¹, A.S. Kadirbayeva¹, A.K. Bayeshova²

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

²Kazakh national university named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan

bayeshov@mail.ru, salamat.egeubaeva@mail.ru, altinay_aidyn2789@mail.ru, azhar_b@bk.ru

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE NICKEL ELECTRODE DURING POLARIZATION OF THE ANODIC PULSE CURRENT IN THE PHOSPHORIC ACID SOLUTION

Annotation. The electrochemical behavior of the nickel electrode during anodic polarization current with a pulse frequency of 50 Hz in aqueous solutions of phosphoric acid by electrolysis using a pair of "nickel-nickel" electrodes arranged in two parallel interconnected electrolytic cells. The effect of current density on the electrodes and the concentration of phosphoric acid in the process of electrochemical dissolution of nickel. When the current density in the range 50-300 A/m² at the nickel electrode output current value nickel dissolution passes through a maximum. The range of current density of 50-100 A/m² in the first and second output-current electrolysis nickel dissolution increases to 64.0% and 67.0%, and the total value is 131%. A significant effect of phosphoric acid concentration on the current efficiency of nickel dissolution. When the electrolyte concentration of 100 g/l, the current output dissolving nickel electrode reaches a maximum value, its value is in each electrolytic cell is 93.0% and 99%, respectively, and the total value is 192%. Shows optimal conditions under which the electrolysis process is: the current density at the electrode of 100 A/m², the acid concentration of 100 g/l, the duration of 0.5 hours of electrolysis.

Keywords: anodic pulse current, nickel phosphate, electrolysis nickel polarization.

ӘОЖ 541.1.38

А.Б. Баяшов¹, С.С. Егеубаева¹, А.С. Кадирбаева¹, А.К. Баяшова²

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

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

АНОДТЫ ИМПУЛЬСТІК ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН НИКЕЛЬДІҢ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

Аннотация. Мақалада «никель-никель» электродтар жұптары бір-бірімен параллель түрде жалғанған екі электролизерге орналастырылып, фосфор қышқылының сулы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никельдің электрохимиялық еруінің заңдылықтары зерттелінді. Анодты импульстік токпен поляризацияланған никельдің электрохимиялық еруіне – электродтардағы ток тығыздығының және фосфор қышқылының концентрациясының әсерлері қарастырылды. Ток тығыздығы 50-100 А/м² кезінде бірінші электролизердегі никельдің еруінің ток бойынша шығымы - 64,0 %-ға дейін артады, ал екінші электролизердегі никельдің еруінің ток бойынша шығымы – 67,0 % ды көрсетті. Ал, осы сәттегі ток бойынша шығымның жалпы мәні 131 %-ды құрайды. Никель электродтарын анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродының еруінің ток бойынша шығымына фосфор қышқылының

концентрациясының әсері 50-250 г/л интервалында зерттелінді. Фосфор қышқылының концентрациясы 100 г/л кезінде, никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымы максималды мәнді көрсетеді, бұл кездегі тоқ бойынша шығымның мәні – 93,0%-99,0%-ды құрайды, ал тоқ бойынша шығымның екі электролизердегі жалпы мәні 192%. Зерттеу нәтижелері бойынша, электролиздің тиімді жағдайлары қалыптастырылды: электродтардағы тоқ тығыздығы 100 А/м², фосфор қышқылы ерітіндісінің концентрациясы 100 г/л. Электролиз нәтижесінде синтезделетін қосылыс никель фосфаты - химия өндірісінде катализатор құрамына енсе, сондай-ақ, пигмент және термо тұрақты лактеуде қаптама ретінде қолданылады.

Түйін сөздер: анодты импульстік ток, фосфор қышқылы, электролиз, никель, поляризация.

Қазіргі таңда электрохимиялық синтез – түрлі химиялық өндіріс орындарында кең ауқымды қолданысқа ие. Демек, электрохимиялық синтез әдісінің дамуы – ғылыми техниканың өркендеуі мен өндірілген өнімнің сапасының артуына септігін тигізе отырып түрлі өндіріс салаларымен халық шаруашылығының өркендеуіне өз үлесін тигізіп отыр [1-5].

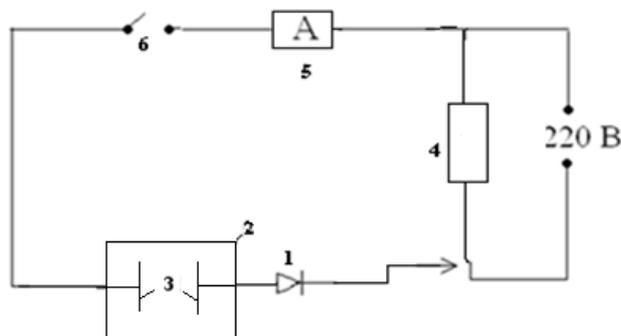
Кейінгі кезде әдеби деректер, электрохимиялық үрдістердің тиімді әрі өнімді жүруін арттыру үшін стационарлы емес тоқ көзінің түрлерін пайдалануға болатынын көрсетіп отыр [6-9]. Мысалы, никель металының электрохимиялық қасиетін өндірістік айнаымалы тоқ қатысында зерттеу – бұл металл қосылыстарын алудың жаңа әдісі.

Анодты тұрақты тоқ және өндірістік жиіліктегі айнаымалы тоқ қатысындағы никельдің электрохимиялық еруі жайлы мәліметтер [10-18] ғылыми еңбектерде қарастырылған. Кейінгі кезде никельдің анодты импульстік тоқ қатысындағы поляризациясы ғалымдардың қызығушылығын тудырып отыр.

Осыған орай, ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты - анодты импульстік токпен поляризацияланған никельдің фосфор қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық еру заңдылықтарын зерттеу.

Тәжірибелер алдыңғы жұмыстарымызда [19] қолданылған өзіміз ұсынған жаңа электрохимиялық тәсілдің принципіалды схемасы бойынша жүргізілді. Бұл әдіс бойынша ең алдымен мысты өндірістік айнаымалы токпен поляризациялау арқылы, оның бейорганикалық қосылыстарының екі еседен артық тоқ бойынша шығыммен синтездеуге мүмкіндік беретіндігі көрсетілген.

Алдымен анодты импульстік токпен поляризацияланған «никель-никель» бір жұп электродтарының фосфор қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері зерттелінді. Электролизер концентрациясы 100 г/л-ді құрайтын фосфор қышқылы ерітіндісімен толтырылып, «никель-никель» электродтар жұбы орналастырылды. Жиілігі 50 Гц импульстік ток алу үшін электрохимиялық тізбекке КД 213А маркалы диод жалғанды. Электродтар анодты импульстік токпен 0,5 сағ. поляризацияланды. Электролиз электродтар кеңістігі бөлінбеген жағдайда жүргізілді. Жиілігі 50 Гц анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарының фосфор қышқылында ерітуге қолданған қондырғының принципіалды схемасын 1-суреттен көруге болады.

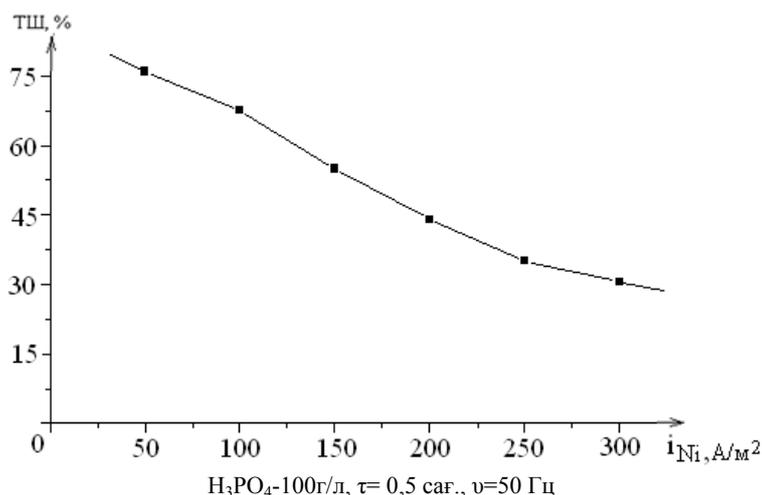


1-диод (КД 213А), 2 – электролизер, 3 – никель электродтары, 4- зертханалық трансформатор ЛАТР, 5 – амперметр, 6 – кілт

1- сурет – жиілігі 50 Гц анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарын электрохимиялық ерітуін зерттеуге қолданған қондырғының принципіалды схемасы

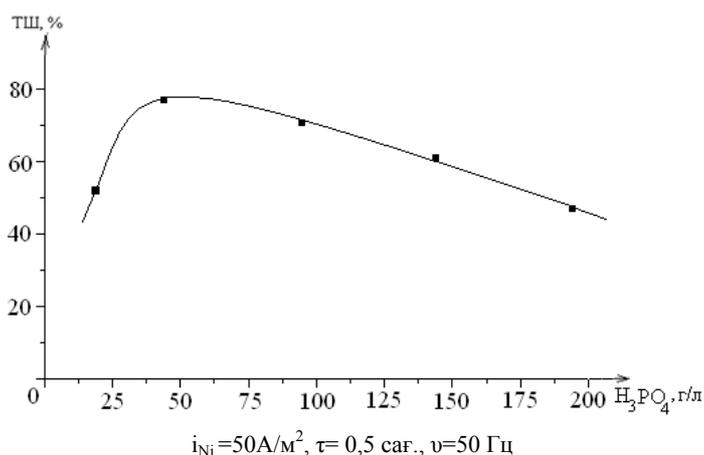
Аодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының еруінің ток бойынша шығымына негізгі электрохимиялық параметрлердің (электродтардағы ток тығыздығының, электролит концентрациясының) әсерлері қарастырылды.

Аодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының еруінің ток бойынша шығымына никель электродындағы ток тығыздығының әсері 50-300 А/м² аралығында зерттелінді (2-сурет). Никель электродындағы ток тығыздығы 50 А/м² кезінде металдың еруінің ток бойынша шығымының мәні 75 %-ды көрсетеді. Ток тығыздығының одан ары қарай артуымен никельдің еруінің ток бойынша шығымы біртіндеп төмендей бастайды. 300 А/м² –қа дейін жоғарылатқанда ток бойынша шығым мәні шамамен 33%-ды құрайды.



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

Аодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына фосфор қышқылының концентрациясының әсері зерттелінді (3-сурет). Фосфор қышқылының концентрациясының артуымен никель электродының еруінің ток бойынша шығымының мәні максимум арқылы өтетіндігі анықталды. Фосфор қышқылының концентрациясы 50 г/л кезінде никельдің еруінің ток бойынша шығымының мәні 75,0%-ды құрайды. Қышқылдың концентрациясын 50-200 г/л интервалында жоғарылату кезінде ток бойынша шығымның мәні 48%-ға дейін төмендейтіндігі анықталды.



3-сурет – Никель электродтарын аодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродының еруінің ток бойынша шығымына фосфор қышқылының әсері

Алдыңғы жұмысымызда ұсынылған арнайы қондырғыда аодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының фосфор қышқылы ерітіндісінде электрохимиялық еруі зерттелінді [20]. Қондырғы схемасы бойынша электрохимиялық тізбекке «никель-никель» екі жұп

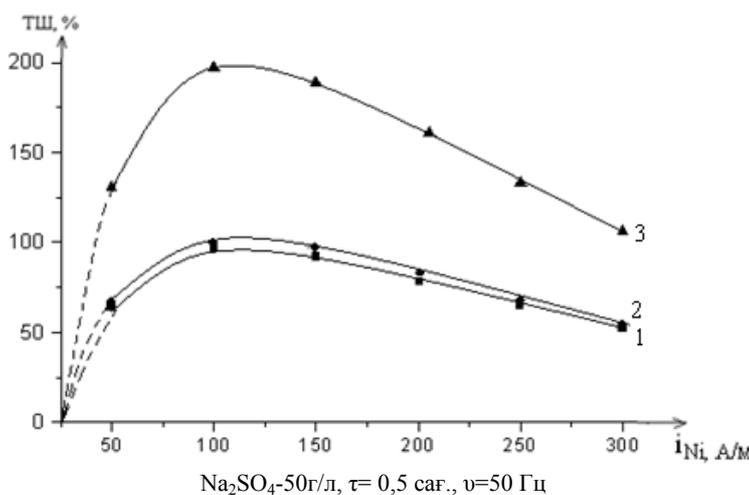
электродтары (аудандары бірдей $11,25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$) екі электролизерге орнатылды және олар бір-бірімен параллель жалғанды. Өндірістік айнымалы тоқты анодты импульстік тоқ түріне түрлендіретін екі диод (КД 213 А) тізбекте бір-біріне қарама-қарсы бағытта жалғанады. Электрохимиялық тізбектен жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы тоқ жіберілгенде, тізбекте қарама-қарсы жалғанған диодтардың біреуі арқылы анодты жартылай периодта бір электрод арқылы анодты импульстік тоқ өтеді. Қарсы диод тұрғандықтан екінші электролизер тізбегі арқылы бұл сәтте тоқ өтпейді. Бұл кезде тізбектен өтіп жатқан айнымалы тоқтың анод және катод жартылай периодтарында никель электродтарының еруі іске асады. Әрбір никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымы айнымалы тоқтың анод жартылай периодтарына есептелінді.

Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымына электродтардағы тоқ тығыздығының әсері $50-300 \text{ А/м}^2$ аралығында қарастырылды (5-сурет). Электродтардағы тоқ тығыздығын арттыру кезінде, никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымының максимум арқылы өтетіндігі байқалды. Тоқ тығыздығы $50-100 \text{ А/м}^2$ кезінде бірінші электролизердегі никельдің еруінің тоқ бойынша шығымы - 64,0 %-ға дейін артады, ал екінші электролизердегі никельдің еруінің тоқ бойынша шығымы – 67,0 % ды көрсетті. Ал, осы сәттегі тоқ бойынша шығымның жалпы мәні 131 %-ды құрайды. Тоқ тығыздығын $150-300 \text{ А/м}^2$ –қа аралығында жоғарылату барысында, никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымдары 52,0-54,0 %-ға дейін төмендейді. Бұл құбылысты жоғары тоқ тығыздықтарында никель электродының никель (II) оксиді пленкасымен қапталуымен түсіндіруге болады.

Анодты импульсті тоқпен поляризацияланған никель электроды тотығып никель иондары түзіледі:



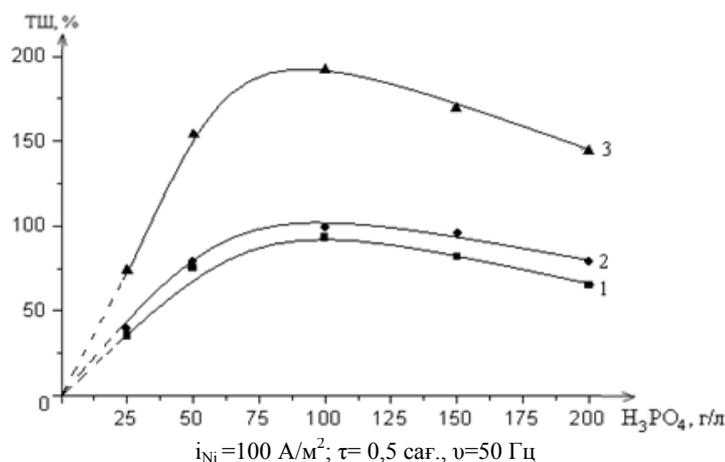
Түзілген металл иондары ерітіндідегі фосфат иондарымен әрекеттесіп ерігіштігі төмен никель фосфаты түзіледі:



5-сурет – Айнымалы тоқтың анодты және катодты жартылай периодтарында алынған анодты импульсті тоқпен поляризацияланған бір-бірімен параллель жалғанған электролизерларда никель электродының еруі: 1,2 – бірінші және екінші никель электродтардың еруінің тоқ бойынша шығымының мәндері ; 3- жалпы тоқ бойынша шығым мәні

Никель электродтарын анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымына фосфор қышқылының концентрациясының әсері $50-250 \text{ г/л}$ интервалында зерттелінді (6-сурет). Фосфор қышқылының концентрациясы 100 г/л кезінде, никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымы максималды мәнді көрсетеді, бұл кездегі тоқ бойынша шығымның мәні – 93,0%-99,0%-ды құрайды, ал тоқ бойынша шығымның екі электролизердегі жалпы мәні 192%. Ал, фосфор қышқылының концентрациясын $100-250 \text{ г/л}$ аралығында жоғарылатқанда, никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымы – 65,0-79,0%-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 ток бойынша шығымына фосфор қышқылының концентрациясының әсері:

1,2 – бірінші және екінші никель электродтардың еруінің ток бойынша шығымының мәндері;
3- жалпы ток бойынша шығым мәні

Сонымен, анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының фосфор қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті алғаш рет зерттелінді. Зерттеу нәтижелері бойынша, электролиздің тиімді жағдайлары қалыптастырылды: электродтардағы ток тығыздығы 100 A/m^2 , фосфор қышқылы ерітіндісінің концентрациясы 100 г/л , электролиз ұзақтығы $0,5$ сағат. Электролиздің тиімді жағдайларында никельдің еруінің ток бойынша шығымы бір диод қолданғанда – $75,0\%$ -ды құраса, ал екі диоды бар біз ұсынған тәсіл бойынша бір электролизерде – $99,0\%$ -ды көрсетсе, ал екі электролизердегі ток бойынша шығымның жалпы мәні 192% . Электролиз нәтижесінде синтезделетін қосылыс никель фосфаты - химия өндірісінде катализатор құрамына енсе, сондай-ақ, пигмент және термо тұрақты лактеуде қаптама ретінде қолданылады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК, серия химия и технологии. - 2011. - №2. – С.3-23.
- [2] Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. Алма-Ата: Наука, 1990, 108 с.
- [3] Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ. - Lambert: Academic Publishing, 2012. - 72 с.
- [4] Никифорова Е.Ю., Килимник А.Б. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока // Вестник ТГТУ. - 2009. -Т15. - № 3. – С. 604-614.
- [5] Шульгин, Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л. : Наука, 1974. – С.74.
- [6] A.S. Kadirbayeva, A. B. Baeshov. Laws of Dissolution of Copper Electrodes Polarized by the Alternating Current in Solution of Potassium Iodide // Acta Physica Polonica A. 2015. - V 128. - № 2-B. - P. 458-460.
- [7] 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.
- [8] Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Өндірістік айналымы токпен поляризацияланған мыс электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // «Мұнай-газ индустриясының инновациялық даму мәселелері» атты VII Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының еңбектері, Алматы, 2015, - 409-413 б.
- [9] 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.
- [10] Баешов А., Бекенова Г.С. Потенциодинамикалық поляризациялық кысықтар түсіру арқылы калий хлориді ерітіндісіндегі никель электродының электрохимиялық қасиетін зерттеу // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2016, №1. - Б. 32-37.
- [11] Bayeshov A, Bekenova G. Research of nikels electrochemical property in sulfuric Acid solution by using potentiodynamic curve // OzietaI journal of Chemistry, 2015, vol 31, №1. – P. 141-147.
- [12] Баешов А, Бекенова Г. Никель қалдықтарын қышқылды ортада айналымы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2015, №1. - Б. 68-72.
- [13] Баешов А., Бекенова Г. Айналымы токпен поляризацияланған никель электродының тұз қышқылы ерітіндісіндегі қасиеті // ҚР ҰҒА Хабаршысы, 2015, №1. – Б. 42-46.

- [14] Баешов А., Кадирбаева А.С., Баешова А.К., Абилова М.У. Айнымалы токпен поляризацияланған никельдің күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2016. №2. - 77-81 б.
- [15] 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.
- [16] Баешов А.Б. Электрохимический синтез неорганических соединений. ҚР ҰҒА Баяндамалары. За 2011 год. Астана – Алматы, 2011, том 8 -С.5-64.
- [17] 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.
- [18] Баешов А., Егеубаева С.С., Кадирбаева А.С., Баешова А.К., Абжалов Б.С. Стационарлы және стационарлы емес токтармен поляризацияланған никель электродының фосфор қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2016, № 3. – 131-137.
- [19] Баешов А., Кадирбаева А.С., Баешова А.К. Натрий хлориді ерітіндісінде мыс электродының айнымалы токтың екі жартылай периодында мыс (I) оксидін түзе еру заңдылықтары // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2015, №5. – 96-100 б.
- [20] Баешов А., Кадирбаева А.С., Баешова А.К. Анодты импульстік токпен поляризацияланған никельдің натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2016, № 3(417). – 202-208 б.

REFERENCES

- [1] Bayeshov A.B. *Izvestiya NAS RK*, **2011**, 2, P. 3-23 (in Russ.).
- [2] Bayeshov A.B. *Alma-ata: Nauka*, **1990**. – 108 p. (in Russ.).
- [3] Baeshov A. B. Baeshova A. K. Electrochemical methods of preparation of inorganic substances, Lambert, Academic Publishing, Germanija, **2012**, - 7 p (in Eng.).
- [4] Nikifarova E.Y., Klimnik A.B. *Vestnik TGTU*. -**2009**. – Т. 15. - №3. – P. 604-614. (in Russ.).
- [5] Shulgin L.P. *Elektrohimicheskie processi na peremennom toke*. – L.: Nauka, **1974**. – P. 74. (in Russ.).
- [6] A.S. Kadirbayeva, A. B. Baeshov. Laws of Dissolution of Copper Electrodes Polarized by the Alternating Current in Solution of Potassium Iodide // *Acta Physica Polonica A*. 2015. - V 128. - № 2-B. - P. 458-460.
- [7] 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.
- [8] Baeshov A. B., Kadirbayeva A.S., Baeshova A.K. *Konferentsiya*, Almaty, **2015**. – P. 409-413. (in Kazakh).
- [9] Baeshov A. B. *Trudi seminarara*, Almaty, **2007**. – P. 32-37 (in Russ.).
- [10] Bayeshov A., Bekenova G.S. *Izvestiya NAS RK*, **2016**. - №1. – 32-37 p. (in Kazakh).
- [11] 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.
- [12] Bayeshov A., Bekenova G.S. *Dokladi NAS RK*, **2015**. - №1. – 68-72 p. (in Kazakh).
- [13] Bayeshov A., Bekenova G.S. *Vestnik NAS RK*, **2015**. - №1. – 42-46 p. (in Kazakh).
- [14] Bayeshov A., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K., Abilova M.U. *Dokladi NAS RK*, **2016**. - №2. – 77-81 p. (in Kazakh).
- [15] Bekenova G.S., Bayeshov A., Konurbayev A.E. *Promishlennost Kazakhstana*, **2004**. - №3(24). - 34-35 p. (in Kazakh).
- [16] Bayeshov A. *Dokladi NAS RK*, **2011**. - №8. – 5-64 p. (in Russ.).
- [17] Bekenova G.S., Bayeshov A. *Konferentsiya tezisi*, **2006**. - 54 p. (in Kazakh).
- [18] Baeshov A. B., Yegeubyeva S.S., Kadirbayeva A.S., Baeshova A.K., Abzalov B.S. *Izvestiya NAS RK*, **2016**. - №3. – 131-137 p. (in Kazakh).
- [19] Baeshov A. B., Kadirbayeva A.S., Baeshova A.K. *Dokladi NAS RK*, **2015**. - №5. – 96-100 p. (in Kazakh).
- [19] Baeshov A. B., Kadirbayeva A.S., Baeshova A.K. *Izvestiya NAS RK*, **2016**. - №3. – 202-208 p. (in Kazakh).

А.Б.Баешов, С.С. Егеубаева., А.С. Кадирбаева, А.К. Баешова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ В РАСТВОРЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение никелевого электрода при поляризации анодным импульсным током с частотой 50 Гц в водных растворах фосфорной кислоты методом электролиза с использованием пары электродов «никель-никель», расположенных в двух соединенных между собой параллельно электролизерах. Изучено влияние плотности тока на электродах и концентрации фосфорной кислоты на процесс электрохимического растворения никеля. При изменении плотности тока в интервале 50-300 А/м² на никелевом электроде величина выхода по току растворения никеля проходит через максимум. В интервале плотностей тока 50-100 А/м² в первом и во втором электролизерах выход по току растворения никеля возрастает до 64,0% и 67,0%, а суммарное значение составляет 131%. Установлено значительное влияние концентрации фосфорной кислоты на выход по току растворения никеля. При концентрации электролита, равной 100 г/л, выход по току растворения никелевого электрода достигает максимальной величины, его значение в каждом электролизере составляет 93,0% и 99%, соответственно, а суммарное значение равно 192%. Показаны оптимальные условия, при котором протекает процесс электролиза: плотность тока на электроде 100 А/м², концентрация кислоты 100 г/л, длительность электролиза 0,5 ч.

Ключевые слова: анодный импульсный ток, фосфат никеля, электролиз, никель, поляризация.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 99 – 103

N.A. Bektenov, N.A. Samoilov, K.A. Sadykov, A.K. Baidullaeva, G.E. Abdraliyeva

¹Institute of Chemical Sciences A.B. Bekturov, (Almaty, Kazakhstan)

²Ufa state petroleum technological university, (Ufa, Russia)

³Kazakh-British Technical University, (Almaty, Kazakhstan)

E-mail: gulzhan.1603@mail.ru

**SORPTION Cu (II) AND Fe (II) IONS NEW PHOSPHORUS-
CONTAINING ION EXCHANGER BASED ON FUEL OIL
AND EPOXYACRYLATES**

Abstract. Tailoring the density of large glycidylmethacrylate (GMA) and threepropilenglycoldiacrilate (TPGDA) copolymers and oil residue fuel oil phosphoric acid, phosphorus processing by means of a lattice structure static components were new cation exchanger capacity of 0.1 N NaOH solution at 3.75 mg-eq / g. Static Cu (II) and Fe (II) ions adsorbed H⁺ form with cation exchanger properties model CuSO₄ and FeSO₄ solutions of different concentrations and different pH values, as well as contact with the sorbent solution studied in different periods of time. The proposed in hydrometallurgy using this method, nuclear industry etc. heavy metals in the production of phosphoric solution can make the most effective ways to get out with the help of ion exchangers.

Sorption capacity of the atomic absorption spectrometer ("Shimadzu AA 6200", Japan) is defined by the solutions of the initial concentration after sorption and calculated according to different.

Keywords: phosphorus-containing ion exchangers, sorption, cation exchanger, glycidylmethacrylate, sorption capacity, copper and iron.

ӨОЖ 541.183.123.2

**Н.А. Бектенов¹, Н.А. Самойлов², К.А. Садыков¹,
А.К. Байдуллаева¹, Г. Е. Абдралиева³**

¹ «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы қ.;

² Уфа мемлекеттік мұнай техникалық университеті, Уфа қ.;

³ Қазақ Британ техникалық университеті, Алматы қ.

**МАЗУТ ЖӘНЕ ЭПОКСИАКРИЛАТТАР НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН
ЖАҢА ФОСФОРҚҰРАМДАС ИОНИТТЕР КӨМЕГІМЕН Cu (II)
ЖӘНЕ Fe (II) ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ**

Аннотация. Тігілу тығыздығы үлкен глицидилметакрилат (ГМА) пен үшпропиленгликолдиакрилат (немесе трипропиленгликолдиакрилат) ТПГДА сополимері және мұнай қалдығы мазутты ортофосфор қышқылымен өңдеу арқылы торлы құрылымды фосфор құрамдас жаңа катионит алынды, оның статикалық алмасу сыйымдылығы 0,1 н NaOH ерітіндісі бойынша 3,75 мг-экв/г. Статикалық жағдайда Cu (II) және Fe (II) иондарының H⁺ формадағы катионитпен сорып алу қасиеті CuSO₄ пен FeSO₄ модельді ерітінділерінде әртүрлі концентрация және әртүрлі рН мәндерінде, сонымен қатар ерітіндінің сорбентпен жанасуы әртүрлі уақыт аралығында зерттелді. Ұсынылып отырған осы әдіс арқылы гидрометаллургияда, атом өнеркәсібінде т.б. өндіріс орындарында ауыр металдары ерітіндіден фосфорқышқылды иониттер көмегімен бөліп алудың тиімді жолдарын жасауға болады.

Сорбциялық сыйымдылық атомды-абсорбциялық спектрометр ("Shimadzu AA 6200", Жапония) әдісі арқылы анықталған ерітінділердің бастапқы және сорбциядан кейінгі концентрацияларының айырмашылығы бойынша есептелді.

Түйін сөздер: фосфорқұрамдас ионит, сорбция, катионит, глицидилметакрилат, сорбциялық сыйымдылық, мыс, темір.

Соңғы жылдары табиғи байлықтарды комплексті пайдалануға және қоршаған ортаны қорғау мәселелеріне аса көп көңіл бөлінуде. Әсіресе, мұнай өңдеу, оның құрылысы мен қасиеттерін зерттей отырып, тиімді түрде іске жарату – мұнай химиясының негізгі мәселесі.

Ион алмасу сорбциясын гальваникалық өндірістен шығатын ағын суды тазалау мақсатында қолданудың ең үлкен артықшылығы Cu (II) және Fe (II) иондарын заманауи талаптарға сәйкес жоғары дәрежеде шығару және тазартылған суды Cu (II) мен Fe (II) тұздарын өндіріске қайтару болып табылады. Осыған байланысты аталған металл иондарын ерітіндіден бөліп алу үшін қолданылатын жаңа сорбенттерді жасап шығару қажеттілігі туындайды. Мұнай және оның қалдықтарының физика-химиялық қасиеттерін жан-жақты зерттей отырып, оны өнеркәсіпте пайдалану экономикалық және экологиялық тиімді болары сөзсіз. Бұл мәселені ғылыми тұрғыдан шешудің бір жолы – мұнай өңдеу зауыттарының қалдықтарын пайдаланып, жоғары молекулалық қосылыстар мен ионалмастырғыш заттар алу болып табылады [1].

Гудроннан Добен-процесс арқылы алынған асфальтиттер негізінде фосфорқышқылды катиониттер түзіледі. Олардың САС-ы 0,5–4,4 мг-экв/г-ға тең, өндірістік катиониттер КФ-1, КРФ-5П, КРФ-2П, КРФ-10П, СФ-1-мен салыстырғанда жоғары радиациялық (негізінен γ -сәулелер) тұрақтылық көрсетеді. ДТА-ТГА әдісі арқылы термиялық тұрақтылықтары зерттелді [2].

Құрамында фосфоры бар кеңістік құрылысты катиониттер жоғары алмасу сыйымдылығы мен, толық ерімейтіндігімен, жоғары химиялық, термиялық және радиациялық тұрақты болуымен ерекшеленетіні белгілі. Оларды өндірістік кәсіпорындардың ағын суларын тазалау, ерітінділерден ауыр металл иондарын сорып алу, сирек кездесетін металл иондарын бөліп алу үшін қолданады [3-4].

Мыс және темір құрамдас суларды тазарту кезінде ионалмасу әдістерін қолдану дұрыс болады, себебі бұл әдіс энергетикалық тұрғыдан тиімді және қымбат тұратын Cu (II) және Fe (II) қосылыстарын бөліп алып, болашақта оларды өндірісте қолдануға болады. Гальваникалық өндірістен шыққан суды тазарту үшін ионалмасу сорбциясын қолданудың үлкен артықшылығы – заманауи талаптарға сай Cu (II) және Fe (II) иондарын шайынды сулардан бөліп алу және өндіріске тазартылған су мен Cu (II) және Fe (II) тұздарын қайтару болып табылады [5].

Жұмыстың мақсаты: Глицидилметакрилат (ГМА) пен трипропиленгликольдиакрилат (ТПГДА) сополимері мен мұнай қалдығын (мазут) фосфор қышқылымен өңдеу арқылы синтезделген жаңа фосфорқұрамдас иониттердің CuSO_4 пен FeSO_4 -ның модельді ерітінділерінен Cu (II) және Fe (II) иондарын сорып алу қасиеттерін зерттеу және практикалық қолдану аймағын табу.

Тәжірибелік бөлім

ГМА және ТПГДА сополимері диметилформамид еріткіші және инициатор (сутегі пероксиді) қатысында радикалық полимеризация әдісі бойынша алынды [6].

Мұнай қалдықтарын (мазутты) [7] сополимердің органикалық еріткіштегі (ДМФА) ерітіндісіне қосып конденсациялау реакциясы арқылы 85 % ортофосфор қышқылымен өңдеу, 80⁰ С температурада 24 сағатта ГМА-ТПГДА: мазут және ортофосфор қышқылының 1:1:3 массалық қатынасында жүргізілді. Алынған иониттің өлшемі 0,5-1,0 мм дейін ұсақталды да, 5 % NaOH және HCl ерітіндісімен өңдеу арқылы OH⁻-тан H⁺ -формаға ауыстырылып, дистилденген судың көмегімен су бейтарап реакция көрсеткенге дейін жуылды да, вакуумды кептіргіш шкафта кептірілді. Нәтижесінде статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) 4,7 мг-экв/г болатын жаңа фосфорқұрамдас катионит ГМА-ТПГДА:Мазут:Н₃РО₄ алынды.

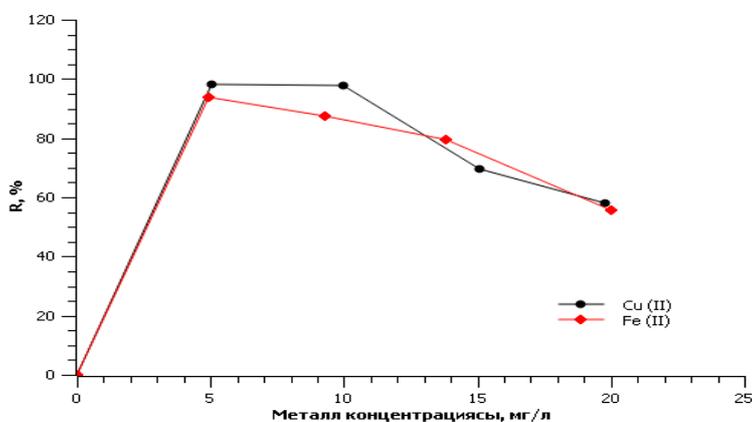
Алынған иониттің құрамы мен құрылымы ИҚ-спектроскопия және сканирлеуші электрондық микроскоп әдістерімен анықталды.

Катиониттің сорбциялық қасиеттері атомды-абсорбциялық спектрометр әдісімен ерітінділердің бастапқы және соңғы концентрацияларының өзгеруіне байланысты зерттелді. H⁺-формадағы ГМА-ТПГДА:Мазут:Н₃РО₄ катионитімен Cu (II) және Fe (II) иондарын сорбциялау

нақты жағдайларда $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ температурада, 20 мл тұздың ерітіндісіне 0,05г сорбент салынып зерттелді. Моделді ерітінділердің концентрациялары (CuSO_4) мыс ионы үшін 5,01 мг/л - ден 10,08 мг/л аралығында, ал FeSO_4 ерітінділеріндегі темір ионының концентрациясы 4,02 мг/л -15,02 мг/л аралығында, рН мәндерін H_2SO_4 және NaOH ерітінділерін қосу арқылы 1,5-6,2 дейін өзгерте отырып дайындалды. Сорбенттің ерітінділермен әрекеттесу ұзақтығы 0,5 сағаттан бастап 7 тәулікке дейін созылды. Модельді ерітінділерді дайындау үшін ХТ маркалы Cu (II) және Fe (II) тұздары қолданылды [8].

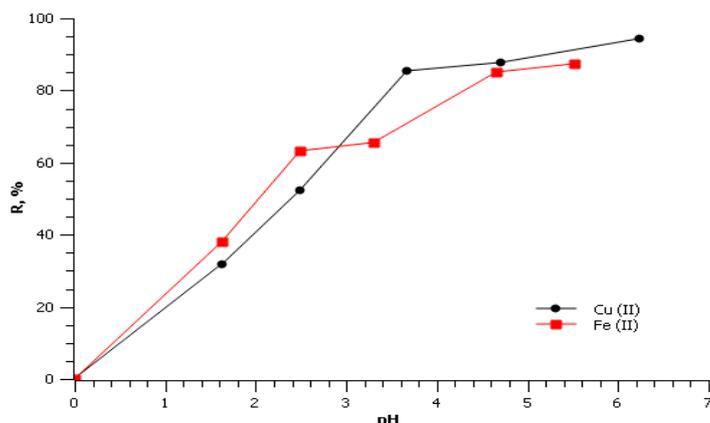
Нәтижелер мен талқылаулар

Иониттерді практикалық тұрғыда тиімді қолдану үшін металл иондары сорбциясының процесс жағдайларына тәуелділігі зерттелуі қажет. Металл иондарын ерітіндіден бөліп алу айтарлықтай дәрежеде концентрацияға және ерітіндінің рН-на, сонымен бірге иониттердің кинетикалық активтілігіне байланысты болады. Сондықтан бұл жұмыста ГМА-ТПГДА-Мазут- H_3PO_4 катионитінің Cu (II) және Fe (II) иондарын сорып алу қабілетіне аталған факторлардың әсері зерттелді. (1-3 сурет).



Сурет 1 – CuSO_4 (рН 4,7) және FeSO_4 (рН 5,51) ерітінділерінен (1) Cu (II) және (2) Fe (II) металл иондарын ГМА-ТПГДА:Мазут: H_3PO_4 катионитімен сорып алу сыйымдылығына металл иондарының концентрациясының әсері. Әрекеттесу ұзақтығы 7 тәулік

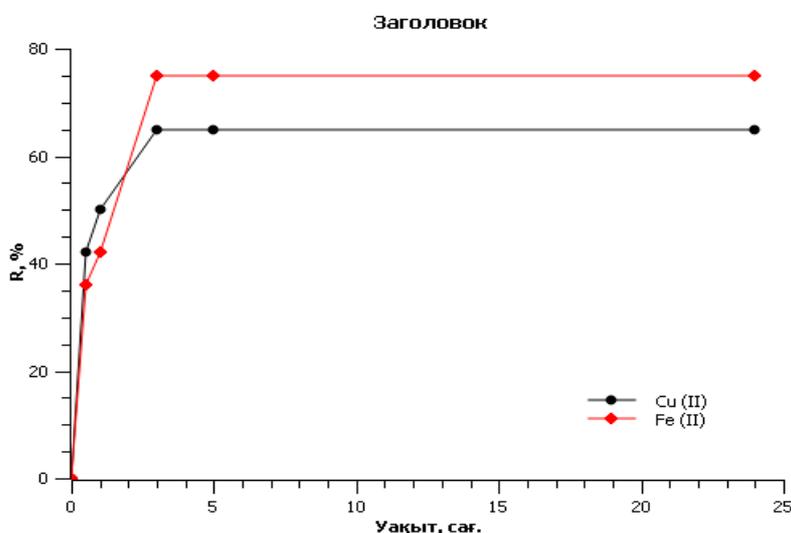
CuSO_4 және FeSO_4 ерітінділеріндегі мыс (II) және темір (II) иондарының концентрациясының 5,0018 мг/л ден 20,0011 мг/л дейін артуына байланысты ГМА-ТПГДА:Мазут: H_3PO_4 катионитінің ерітіндіден мыс иондарын сорып алу дәрежесі (R) мыс (II) ионы үшін 99,4 %, ал темір (II) ионы үшін 93 % ға дейін жетті.



Сурет 2 – CuSO_4 ($C_{\text{Cu}}=20,08$ мг/л) және FeSO_4 ($C_{\text{Fe}}=20,02$ мг/л) ерітінділерінен (1) Cu (II) және (2) Fe (II) металл иондарын ГМА-ТПГДА-Мазут- H_3PO_4 ионитімен сорып алу қасиетіне ерітіндінің рН-ның әсері. Әрекеттесу ұзақтығы 7 тәулік

Ерітіндідегі метал иондарының сорбциясы негізінен сол ерітіндінің орта жағдайына байланысты

болады. Мыс (II) сульфаты ерітіндісінің рН ортасын 1,01 ден 6,23 ке дейін арттырғанда катиониттің ерітіндіден мыс иондарын сорып алу дәрежесі (R) 35,5 %- дан 92 %- ға дейін өседі.



Сурет 3 – CuSO_4 ($C_{\text{Cu}}=20,08$ мг/л) және FeSO_4 ($C_{\text{Fe}}=20,02$ мг/л) ерітінділерінен (1) Cu (II) және (2) Fe (II) металл иондарын ГМА-ТПГДА-Мазут- H_3PO_4 ионитімен сорып алу қасиетіне ертіндінің сорбентпен жанау уақытына тәуелділігі. Әрекеттесу ұзақтығы 7 тәулік

Сонымен, осы жұмыс нәтижесінде ГМА, ТПГДА және мазут негізінде физика-химиялық қасиеттері жақсартылған статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) 3,75 мг-экв/г тең, жаңа полифункционалды фосфорқышқылды катионит алынды. Ұсынылып отырған осы әдіс арқылы гидрометаллургияда, атом өнеркәсібінде т.б. өндіріс орындарында ауыр металдары ерітіндіден фосфорқышқылды иониттер көмегімен бөліп алудың тиімді жолдарын жасауға болады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Кабулова Г.К., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А. Мұнай және оның қалдықтары негізінде алынған ионалмастырғыштар мен көміртекті адсорбенттер // Хим. журнал Казахстана. – 2007. – №4. – С.149-178.
- [2] Поконова Ю.В. Взаимодействие нефтяных остатков с ненасыщенными мономерами // Башкирский хим. журн. – 1998. – Т.5. №4. – С.41-46.
- [3] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо. –2004. –271с.
- [4] Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия. – 1980. – 336 с.
- [5] Бахтина Г.Д., Зауэр Е.А., Кочнов А.Б., Караваева О.Г., Миронов А.Е. Синтез и изучение сорбционных свойств фосфорилированного сополимера глицидилметакрилата // Журн. прикл. Химии. – 2000. – Т.73. Вып.10. – С. 1652-1655.
- [6] Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Химия, 1972. 416 стр.
- [7] Поконова Ю.В. Получение ионитов из крекинг-остатков / Химическая промышленность // –2009. –Т.86, №3. – С.143-145.
- [8] Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ // Ленинград "ХИМИЯ" - 1983. - С.9

REFERENCES

- [1] Kabulova G.K., Ergozhin E.E., Bektenov N.A. Mұnai zhәне onun қалдықтары negizinde alynfan ionalmastyrғыshтар мен көміртекті adsorbentter. *Him. zhurnal Kazahstana*. **2007**. №4. S.149-178 (in Kaz.).
- [2] Pokonova YU.V. Vzaimodeistvie nefjnyanh ostatkov s nenasyshennymi monomerami. *Bashkirskii him. zhurn*. **1998**. T.5. №4. S.41-46 (in Russ.).
- [3] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. Poliyelektrolity na osnove glicidilmetakrilata i ego sopolimerov. *Almaty: Yevero*. **2004**. S. 271 (in Russ.).

- [4] Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Kompleksoobrazuyushie ionity (kompleksity). M.: *Himija*. **1980**. 336 s (in Russ.).
- [5] Bahtina G.D., Zauyer E.A., Kochnov A.B., Karavaeva O.G., Mironov A.E. Sintez i izuchenie sorbcionnyh svoistv fosforilirovannogo sopolimera glicidilmetakrilata. *Zhurn. prikl. Himii*. **2000**. T.73. Vyp.10. S. 1652-1655 (in Russ.).
- [6] Toropceva A.M., Belogrodskaja K.V., Bondarenko V.M. Laboratorni praktikum po himii i tehnologii vysokomolekuljarnyh soedinenii. *Himija*, **1972**. 416 str (in Russ.).
- [7] Pokonova YU.V. Poluchenie ionitov iz kreking-ostatkov. *Himicheskaja promyshlennost* **2009**. T.86, №3. S.143-145 (in Russ.).
- [8] Havezov I., Calev D. Atomno-absorbcionnyi analiz. *Leningrad "HIMIJa"* - **1983**. - S.9 (in Russ.).

Н.А. Бектенов¹, Н.А. Самойлов², К.А. Садыков¹, А.К. Байдуллаева¹, Г. Е. Абдралиева³

¹АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», г. Алматы;

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа;

³Казахстанско-Британский технический университет, г. Алматы

СОРБЦИЯ ИОНОВ Cu (II) И Fe (II) НОВЫМ ФОСФОР-СОДЕРЖАЩИМ ИОНООБМЕННИКОМ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИАКРИЛАТОВ И МАЗУТА

Аннотация. Путем модифицирования сополимера большой плотности сшивания глицидилметакрилата (ГМА) и трипропиленгликолядиакрилата (ТПГДА) мазутом и ортофосфорной кислотой был получен новый фосфорсодержащий катионит сетчатой структуры. Его статическая обменная емкость по 0,1н раствору NaOH равна 3,75 мг-экв/г. Изучена и проанализирована сорбционная способность нового катионита по отношению к ионам тяжелых металлов меди (II) и железа (II) в зависимости от концентрации, pH модельных растворов CuSO₄ и FeSO₄, а также времени контакта. Предлагаемый новый фосфорсодержащий катионит для извлечения ионов тяжелых металлов из гидрометаллургических сточных и промышленных вод, а также в атомной промышленности.

Сорбционная емкость исследована методом атомно-абсорбционной спектроскопии («Shimadzu AA 6200», Япония) и рассчитана по разнице исходных и конечных концентраций.

Ключевые слова: фосфорсодержащие ионообменники, катионит, глицидилметакрилат, сорбция, сорбционная емкость, ионы меди и железа.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 104 – 110

UDC 665.656.2;622.361.16

N.A.Zakarina, A.K.Akurpekova, O.Dalelkhanuly

JSC« D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty
akurpekova@mail.ru

STABILITY OF Pt-CATALYST APPLIED ON ALUMINIUM PILLARED MONTMORILLONITE IN N-HEXANE ISOMERIZATION

Abstract. The stability of Pt-catalysts supported on aluminum pillared montmorillonite in an isomerization of the n-hexane is studied. Tests carried out within 30 hours. It is shown that the greatest falling of activity from initial is observed after 12 hours of tests (from 58,1% to 46,4%) then the catalyst comes to the standard value of conversion equal to 53,0% and high selectivity (97,6%) on C₆₊-isomers and 94,4% on C₆ isomers. For the lowering of the cost of isomerisation catalysts at the preservation of its efficiency optimum compositions of nanodimensional Pt/AlNaHMM-catalysts for an isomerization of n-hexane with the lowered content of Pt(0,1%) have been developed, which the conversion of n-hexane reaches 42,6% with the selectivity on C₆₊ isomers close to 100%. This catalyst was tested after regeneration at the temperatures 500, 600 and 650⁰C. In case of temperature increase of regeneration to 600⁰C, conversion of n-hexane grows to 37,8% in comparison with 22,5% on the catalyst of the same structure, but regenerated at lower temperature 500⁰C. In case of further increase of temperature regeneration of the catalyst to 650⁰C the conversion of n-hexane sharply decreases to 7,0% in comparison with 37,8% on the catalyst regenerated at 600⁰C.

Key words: Isomerization, pillared montmorillonite, catalysts, n-hexane, stability, aluminium, dimethylbutan; methylpentan; dimethylpentan.

УДК 665.656.2;622.361.16

Н.А.Закарина, А.К. Акурпекова, О.Далелханулы

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

СТАБИЛЬНОСТЬ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА АЛЮМИНИЕВЫЙ СТОЛБЧАТЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ, В ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА

Аннотация. Изучена стабильность Pt-катализаторов, нанесенных на алюминиевый столбчатый монтмориллонит в изомеризации н-гексана. Испытания проводили в течение 30 часов. Показано, что на 0,35%Pt/Al(2,5)NaHMM – катализаторе наибольшее падение активности от начальной наблюдается после 12 часов испытаний (от 58,1% до 46,4%), после чего катализатор выходит на стандартный режим с конверсией 53,0 % и высокой селективностью 97,6 % по C₆₊-изомерам и 94,4 % по C₆-изомерам. Для снижения стоимости катализаторов изомеризации при сохранении их эффективности были разработаны оптимальные составы наноразмерных Pt/AlNaHMM-катализаторов изомеризации н-гексана с пониженным содержанием Pt=0,1%, на которых конверсия н-гексана достигает 42,6% при селективности по C₆₊-изомерам, близкой к 100%. Этот катализатор испытан после регенерации при 500, 600 и 650⁰C. При повышении температуры регенерации до 600⁰C, конверсия н-гексана растет до 37,8% по сравнению с 22,5% на катализаторе такого же состава, но регенерированного при более низкой температуре 500⁰C. При дальнейшем повышении температуры регенерации катализатора до 650⁰C конверсия н-гексана резко снижается до 7,0% по сравнению с 37,8% на катализаторе, регенерированном при 600⁰C.

Ключевые слова: изомеризация, столбчатый монтмориллонит, катализатор, н-гексан, стабильность, алюминий, диметилбутан, метилпентан, диметилпентан.

Введение. Процесс изомеризации парафиновых углеводородов нефти в последние годы приобрел высокую актуальность в связи с переходом к использованию более эффективных и экологически безопасных топлив [1-3]. В мировой нефтеперерабатывающей промышленности происходит переход малотоннажного процесса скелетной изомеризации C_5 - C_6 углеводородов в высокооктановые изопентаны и диметилбутаны в базовые производственные мощности, что требует новых высокоэффективных катализаторов [4-6].

В качестве объекта для приготовления катализаторов нами был использован природный монтмориллонит Таганского месторождения, модифицированный путем пилларирования оксидами Al, Zr, Ti, Fe. Интеркалирование каталитически активных металлов в структуру слоистых силикатов приводит к образованию на поверхности окислительно-восстановительных центров, что позволяет им выступать одновременно в качестве кислотных и окислительных катализаторов. Исследования, проведенные нами ранее, а также проведенные в рамках настоящего проекта, показали перспективность использования слоистых глин в процессах превращения углеводородов [7-9]. Целью настоящей работы было определение стабильности работы платиновых катализаторов, нанесенных на пилларированный алюминием монтмориллонит, изучение влияния добавок морденита и количества платины на эффективность разработанных катализаторов, а также разработка способов их регенерации. Осуществление процессов изомеризации возможно путем создания производства катализаторов и установок с неподвижным слоем катализаторов для проведения самого процесса, что имеет большое значение для повышения экспортного потенциала Республики Казахстан.

Экспериментальная часть

Синтез столбчатого алюминиевого монтмориллонита (AlNaHMM) на основе Таганского MM описан нами ранее [7]. Соотношение $Al^{3+}/NaHMM$ составляло 2,5 ммоль $Al^{3+}/г NaHMM$. Pt (0,1-0,35 масс.%). Катализаторы готовили методом пропитки смешанного композита из столбчатого алюминиевого монтмориллонита и морденита HM (15 мас.%) растворами H_2PtCl_6 , с последующим термическим разложением ($500^{\circ}C$) до оксидов и восстановлением в токе водорода при $450^{\circ}C$, при атмосферном давлении водорода, мольном соотношении $H_2:C_6H_{14}=3,5$ и объемной скорости подачи н-гексана, составляющей $0,82 ч^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Работающие в промышленности катализаторы должны выдерживать длительные нагрузки. 0,35%Pt/Al(2,5)NaHMM – катализатор с начальной активностью 58,1 % и селективностью по C_{6+} -изомерам 99,8%, а по C_6 -изомерам 98,8 % был испытан на длительность работы в изомеризации н-гексана (рисунок 1).

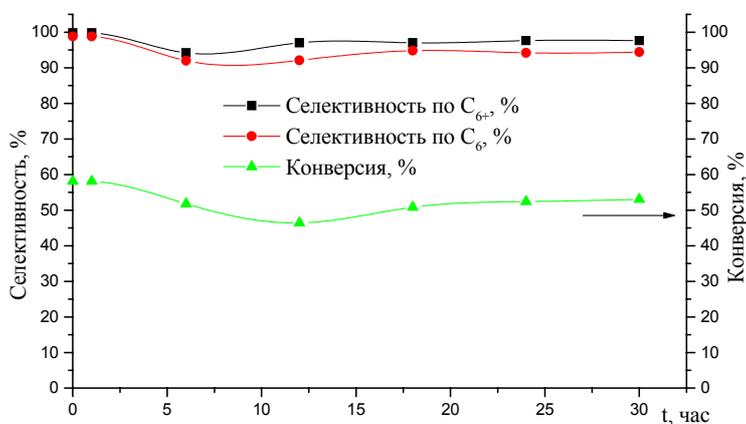


Рисунок 1 – Результаты длительных испытаний 0,35% Pt/Al(2,5)NaHMM катализаторе при $350^{\circ}C$

Наибольшее падение активности от начальной наблюдается после 12 часов испытаний (от 58,1% до 46,4%), после чего катализатор выходит на стандартный режим со степенью конверсии 53,0 % и высокой селективностью 97,6 % по C_{6+} -изомерам и 94,4 % по C_6 -изомерам. Среди продуктов реакции после прохождения минимума на кривой зависимости конверсии от длительности эксперимента отмечено образование 14,1% 2,2-диметилбутана. Интересно, что согласно данным РФА после 30 часов испытаний у катализатора наблюдается дополнительное увеличение базального рефлекса d_{001} на 3Å, свидетельствующее о дальнейшем расширении слоев ММ.

Анализ существующих тенденций в разработке новых катализаторов изомеризации показывает, что прогресс в повышении технического уровня промышленных катализаторов состоит в снижении содержания Pt и Pd в соответствующих катализаторах. Для снижения стоимости катализаторов изомеризации при сохранении их эффективности были разработаны оптимальные составы наноразмерных Pt/AlNaНММ-катализаторов изомеризации н-гексана с пониженным содержанием Pt=0,1%, на которых конверсия н-гексана достигает 42,6% при селективности по C_{6+} -изомерам, близкой к 100%.

Модифицирование морденитом этого катализатора приводит к росту конверсии н-гексана при всех температурах, а максимальная конверсия наблюдается при 400⁰С. Результаты длительных испытаний этого катализатора показали наиболее значительное падение активности в первые 8-9 минут испытаний до установления стационарной конверсии н-гексана.

Таблица 1 - Результаты длительных испытаний на 0,1%Pt/Al(5,0)NaНММ+НМ катализаторе при 400⁰С в изомеризации н-гексана

Время, ч	α , %	S_{C_6} , %	$S_{C_{6+}}$, %	Выход продуктов реакции, %									
				{ C_1 - C_4 }	2 МБ	2,2Д МБ	2МП	2, Д МП	2,4 Д МП	2,2,3Т МБ	2МГ	3 ЭП	Н-Гепт
0	46,1	85,0	93,7	1,5	1,2	22,9	16,3	0,1	0,5	2,1	1,2	0,1	0,2
1	35,1	87,7	96,6	0,5	0,6	17,9	12,9	0,1	0,5	1,7	0,7	0,1	0,1
2	34,2	87,4	96,8	0,4	0,6	17,4	12,5	0,1	0,5	1,8	0,7	0,1	0,1
3	35,2	87,2	96,9	0,4	0,6	17,9	12,8	0,1	0,5	2,0	0,7	0,1	0,1
4	32,5	86,8	97,2	0,3	0,5	16,2	12,0	0,1	0,5	2,0	0,7	0,1	0,1
5	31,8	87,1	97,2	0,3	0,5	16,0	11,7	0,1	0,6	1,8	0,6	0,1	0,1
6	30,2	63,7	96,0	0,6	0,5	15,5	11,0	0,1	0,6	1,3	0,4	0,1	0,1
7	31,4	87,6	95,5	0,8	0,5	16,2	11,3	0,1	0,6	1,3	0,4	0,1	0,1
8	22,9	87,8	96,5	0,4	0,3	11,7	8,4	0,1	0,5	1,0	0,3	0,1	0,1
9	21,2	87,3	96,6	0,2	0,2	10,6	7,9	0,1	0,5	1,2	0,3	0,1	0,1
10	20,6	87,9	97,6	0,2	0,2	10,4	7,7	0,1	0,5	1,1	0,2	0,1	0,1
11	24,4	86,9	96,7	0,4	0,3	12,2	9,0	0,1	0,6	1,2	0,4	0,1	0,1
12	22,7	87,2	96,9	0,3	0,3	11,7	8,1	0,1	0,5	1,2	0,3	0,1	0,1
13	24,4	88,1	97,5	0,2	0,3	12,5	9,0	0,2	0,5	1,2	0,3	0,1	0,1
14	23,0	87,8	97,0	0,3	0,3	11,9	8,3	0,1	0,5	1,1	0,3	0,1	0,1
15	21,7	88,0	97,7	0,2	0,2	11,1	8,0	0,1	0,5	1,1	0,3	0,1	0,1
16	24,9	86,7	96,8	0,4	0,3	12,5	9,1	0,1	0,6	1,3	0,4	0,1	0,1
17	23,9	87,9	97,1	0,3	0,3	12,1	8,9	0,1	0,5	1,2	0,3	0,1	0,1
18	23,4	88,0	97,0	0,3	0,3	11,9	8,7	0,1	0,5	1,1	0,3	0,1	0,1
19	23,1	87,9	97,0	0,3	0,3	11,8	8,5	0,1	0,5	1,1	0,3	0,1	0,1
20	22,3	87,9	97,3	0,2	0,3	11,6	8,0	0,1	0,5	1,1	0,3	0,1	0,1
21	25,0	87,2	96,8	0,4	0,3	12,6	9,2	0,1	0,6	1,2	0,4	0,1	0,1
22	23,7	87,3	97,0	0,3	0,3	11,9	8,8	0,2	0,6	1,1	0,3	0,1	0,1
23	23,0	86,5	96,5	0,4	0,3	11,6	8,3	0,2	0,6	1,1	0,3	0,1	0,1
24	22,1	88,7	97,5	0,3	0,2	11,4	8,2	0,1	0,6	0,9	0,2	0,1	0,05
25	19,8	88,9	97,5	0,2	0,2	10,5	7,1	0,1	0,4	0,9	0,2	0,1	0,1
26	23,5	87,2	97,9	0,1	0,3	11,7	8,8	0,1	0,6	1,3	0,4	0,1	0,1
27	24,1	88,4	97,9	0,2	0,2	12,2	9,1	0,2	0,5	1,2	0,3	0,1	0,1
28	15,6	84,0	96,2	0,3	0,2	7,5	5,6	0,2	0,7	0,7	0,2	0,1	0,1
29	19,3	87,6	97,4	0,2	0,2	9,7	7,2	0,1	0,6	0,9	0,2	0,1	0,1
30	20,2	87,6	97,0	0,3	0,2	10,2	7,5	0,1	0,6	0,9	0,2	0,1	0,1

При дальнейших испытаниях конверсия н-гексана сохраняет постоянное значение, равное 22-24%. Эти результаты графически представлены на рисунке 2.

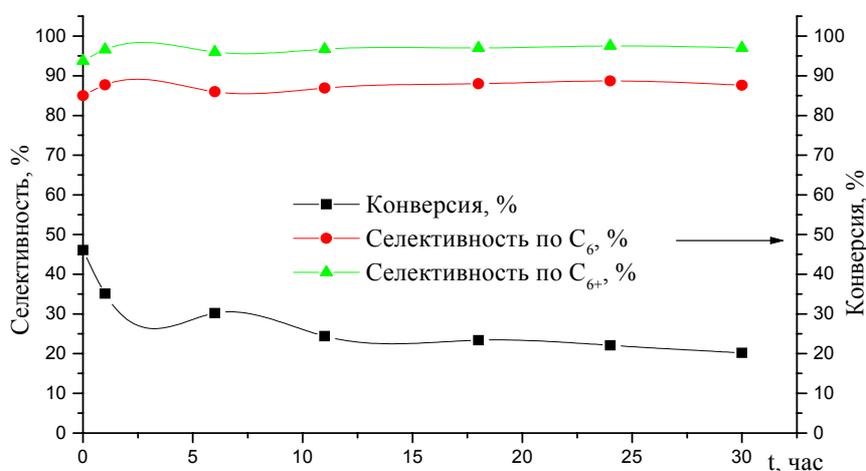


Рисунок 2 – Результаты длительных испытаний 0,1% Pt/Al(5,0)NaHMM+HM катализаторе при 400⁰С.

Обращает на себя внимание высокая селективность по C₆- и C₆₊-изомерам, которая практически мало меняется в течение 30-часовых испытаний и даже имеет тенденцию к небольшому росту.

Представляет интерес изучить влияние окислительной обработки катализатора при 500⁰С, способствующей выжигу кокса, на изомеризирующую активность катализатора (таблица 2).

Таблица 2 - Результаты испытаний 0,1%Pt/Al(5,0)NaHMM+HM катализатора при 400⁰С в изомеризации н-гексана после регенерации при 500, 600 и 650⁰С

T ⁰ С	α, %	S _{C₆} , %	S _{C₆₊} , %	Выход продуктов реакции, %										
				{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2М Б	2,2Д МБ	2М П	2,2 Д МП	2,4Д МП	2,2, 3Т МБ	2М Г	3ЭП	Н-Геп т
500	22,5	84,4	92,9	1,2		0,3	11,1	7,9		0,5	1,0	0,3	0,1	0,1
600	37,8	79,1	91,3	2,3	0,2	0,7	17,6	12,3	0,4	0,6	2,3	0,8	0,5	0,1
650	7,0	44,3	82,8	1,2	-	0,1	1,8	1,3	0,1	0,1	2,0	0,2	0,2	-

Из представленных результатов видно, что после стадии регенерации при 500⁰С устанавливается стационарное значение конверсии и небольшой рост выхода изогексанов при одновременном увеличении выхода продуктов гидрокрекинга и уменьшении селективности по изомерам. Однако, регенерация катализатора в этих условиях не приводит к восстановлению начальной конверсии и селективности по изомерам. Возможно, для полного выжигания углерода требуется окислительная обработка катализатора при более высокой температуре (550-600⁰С).

В таблице 2 показаны результаты испытаний 0,1%Pt/Al(5,0)NaHMM+HM катализатора после регенерации при 500, 600 и 650⁰С. Как видно, из таблицы 2 при повышении температуры регенерации до 600⁰С, конверсия н-гексана растет до 37,8% по сравнению с 22,5% на катализаторе такого же состава, но регенерированного при более низкой температуре. Если конверсия н-гексана с повышением температуры регенерации до 600⁰С растет, то селективность по C₆₊ и по C₆ снижается на 5,3-1,6% соответственно. Среди продуктов гидроизомеризации н-гексана наибольшее содержание среди C₆-изомеров приходится на 2,2 диметилбутан- и 2-метилпентан, причем количество изогексанов, образующихся на катализаторе регенерированном при 600⁰С составляет 29,9%, в то время как при T_{рег.}=500⁰ количество изо-C₆ равно 19%. Однако относительное количество изо-C₆ с ростом температуры регенерации от 500 до 600⁰С снижается от 84,4 до 79,1%. В продуктах реакции наряду с изогексанами было идентифицировано 4,6% изогептанов различного строения на катализаторах, регенерированных при 600⁰С, что в 2,4 раза

больше, чем на катализаторе, регенерированном при 500⁰С. Если определить относительное содержание изо-С₇ (от суммы всех продуктов) то можно видеть, что с ростом температуры регенерации катализатора относительное количество изо-С₇ растет от 8,4% до 12,2%

При дальнейшем повышении температуры регенерации катализатора до 650⁰С конверсия н-гексана резко снижается до 7,0% по сравнению с 37,8% на катализаторе, регенерированном при 600⁰С. Содержание 2,2 ДМБ растет с повышением температуры регенерации с 600 до 650⁰С от 11,1 до 17,6%, а 2МП с 7,9 до 12,3% на 0,1%Pt/Al(5,0)NaHMM+HM катализаторе. Количество продуктов гидрокрекинга растет с 1,2 до 2,3%. При этом относительное количество продуктов гидрокрекинга по сравнению с изомерами увеличивается почти в три раза с 6,1% на катализаторе, регенерированном при 600⁰С до 17,1% на катализаторе с температурой регенерации, равной 650⁰С. Следует отметить, что с повышением температуры регенерации до 650⁰С одновременно с падением конверсии н-гексана наблюдается значительное уменьшение селективности по изогексанам (с 79,1 до 44,3%) и существенный рост количества изо-С₇ до 5,7% при Т_{рег.}=650⁰С, что в относительном выражении составляет 81,4%.

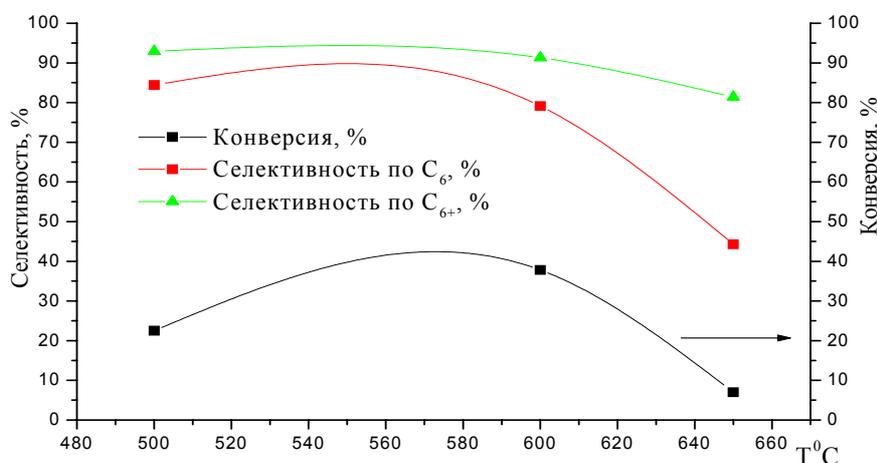


Рисунок 2 – Влияние температуры регенерации 0,1% Pt/Al(5,0)NaHMM+HM катализатора на конверсию н-гексана и селективность по изомерам

Влияние температуры регенерации 0,1% Pt/Al(5,0)NaHMM+HM катализатора на конверсию н-гексана и селективность по изомерам наглядно представлено на рис.2. Суммируя полученные результаты, можно сказать, что оптимальная температура для регенерации катализатора этого состава равна 600⁰С.

Из представленных результатов можно сделать вывод о том, что с повышением температуры регенерации конверсия н-гексана, выход изогексанов и селективность по C₆₊ проходят через максимум при 600⁰С. Рост температуры регенерации катализатора указанного состава способствует образованию изогептанов, относительное количество которых увеличивается с 8,4% на катализаторе с Т_{рег.}=500⁰ до 12,2 и 81,4% на катализаторах, регенерированных при 600 и 650⁰С соответственно, и усиливает процессы гидрокрекинга в относительных единицах от 5,3 до 6,1 и 17,1% при Т_{рег.}=500,600 и 650⁰С соответственно. Это может быть связано с изменением спектра кислотности изученного катализатора, что будет исследовано в дальнейшем.

Сопоставление активности цеолитсодержащих (0,3%Pd/ZSM-5) и синтезированных нами бесцеолитных катализаторов с близкими концентрациями активного металла показало, что выход изо-С₆ на Pd/ZSM-5 при 340⁰С не превышает 43,8%, в то время как на этом катализаторе образуется большое количество газообразных С₁-С₄-углеводородов (35,8 %) [10–12], в то время как на 0,35%Pd/Al(5,0)NaHMM при 400⁰С из н-гексана с выходом 51,8% образуются изомеры при полном отсутствии продуктов гидрокрекинга [7,13]. Низкая селективность по изомерам обнаружена также при гидроконверсии н-гексана на Pt- и Pd/USY катализаторах из-за параллельно протекающего процесса гидрокрекинга [14–15]. При 300⁰С на Pt/USY в H- и NH₄-формах селективность по С₆-изомерам составила 62,6 и 55,2%, а выход продуктов гидрокрекинга 24,2 и

33,5%. На поликатионных формах 0,5 % Pd-содержащих Y-цеолитов (0,5%La₂O₃, 2%CoO, 2%NaY) при конверсии н-гексана 81,1 %, селективность по изогексанам составила 54,4%. На долю продуктов крекинга приходится 44,1% [16-18]. Лишь повышение кислотности Pt-USY-катализаторе путем модифицирования водными растворами фосфорной и борной кислот позволило увеличить селективность процесса до 90-94% при 40-55% конверсии н-гексана [19-21]. Приведенные литературные данные наглядно свидетельствуют, таким образом, о преимуществах бесцеолитных каталитических систем на столбчатых глинах.

Предложенные бесцеолитные платиновые катализаторы характеризуются высокой изомеризующей активностью с образованием только C₆- C₇-изомеров при полном отсутствии продуктов гидрокрекинга, что позволяет рекомендовать их для практического использования. На катализаторы изомеризации н-гексана получены предпатенты [22.23]. Эти же составы катализаторов показали высокую стабильность при длительных испытаниях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Миримаян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А. Промышленный опыт работы установок изомеризации пентан-гексановой фракции. Нефтепереработка и нефтехимия. 2006–№4 – С. 22-31.
- [2] Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. Текстуальные свойства и кристаллическая структура модифицированного вольфрамата-анионами диоксида циркония катализатора изомеризации легких алканов. Нефтехимия. – 2015. – Т.52, №5. – С. 377-382.
- [3] Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов Катализ в промышленности. – 2006. №5. – С.31-35.
- [4] Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т. Изомеризация пентан-гексановой фракции. II Всеросс. науч.-техн. конф. «Высокие технологии в современной науке и технике»– 2013. –Т.2 С. 59-63.
- [5] Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т. Исследование низко- и среднетемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции. Нефтегазовое дело -2013. -№1. –С.341-348.
- [6] Боруцкий П.Н., Подклетнова Н.М., Козлова Е.Г., Меерович Е.А., Сорокин А.А., Красий Б.В. Способ приготовления катализатора для изомеризации углеводородов C₄-C₆. Катализ в промышленности. -2012, №1. –С.23-27.
- [7] Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Волкова Л.Д., Григорьева В.П., Шаповалов А.А. Изомеризация н-гексана на Pd-содержащем столбчатом алюминином монтмориллоните. Известия НАН РК, Серия химическая. 2005. №5. С.3-7.
- [8] Закарина Н.А., Малимбаева М.М., Акулова Г.В. Pt-катализаторы на столбчатом цирконийсодержащем монтмориллоните в изомеризации н-гексана. Известия НАН РК. Сер. хим. – 2007. – № 3. – С. 27-31.
- [9] Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурпекова А.К., Комашко Л.В., Яскевич В.И. Изомеризация н-гексана на Pt цеолитсодержащем столбчатом титановом монтмориллоните //Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. –№3. – С. 21- 23.
- [10] Лапидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А., Мишин И.В., Силакова А.А. Изомеризация н-гексана на Pt-содержащих цеолитах L и эрионите. Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. №7. – С.9-12.
- [11] Sharath R. Kirumakki, Nnagaraju, Komandur V.R. Chary. Sankarasubbier a facile o-alkulation of 2-naphthol over zeolites HB, HY and HZSM-5 using dimethyl carbonate and methanol. J.Catal.- 2004.- V.221.- P.549-559.
- [12] Восьмерикова Л.Н., Ечевский Г.В., Восьмериков А.В. Неокислительная конверсия природного газа на W-содержащих цеолитах типа ZSM-5. Нефтепереработка и нефтехимия.- 2006.- №12.- С.34-39.
- [13] Zakarina N. A., Volkova L. D., Akurpekova A. K., Komashko L. V. Isomerization of -hexane on platinum, palladium, and nickel catalysts deposited on columnar montmorillonite. Petroleum Chemistry. – 2008. Vol. 48. – №3, P. 187-193.
- [14] Blomsma E., Martens J.A., Jacobs P.A. Isomerization and hydrocracking of heptane over bimetallic bifunction Pt Pd/H-β and Pt Pd/USY zeolite catalysts. J. Catal. – 1997. – Vol.165, №2. – P.241-247.
- [15] Zhang W., Smirniotis P.G. Effect of zeolite structure and acidity on the product selectivity and reaction mechanism for n-octane hydroisomerization and hydrocracking. J. Catal. – 1999. – Vol.182, №2. – P.400-407.
- [16] Китаев Л.Е., Букина З.М., Ющенко В.В., Абрамова А.В., Сливинский Е.В. Изменение кислотных и каталитических свойств ультрастабильного цеолита Y в результате модифицирования водными растворами фосфорной и борной кислот. Нефтехимия. – 2003. – Т.43, №3. – С.179-187.
- [17] Corolleur S., Corolleur S., Gault F.G. The mechanisms of hydrogenolysis and isomerization of hydrocarbons on metals. VI. Isomerization of labeled hexanes on a 0,2 % platinum – alumina catalyst. J. of Catal. 1972. Vol.24, №3. - P.385-400.
- [18] Смоликов М.Д., Гончаров В.Б., Садовская Е.М., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Паукштис Е.А., Бальжинимаев Б.С., Белый А.С. Изучение роли состояния платины в катализаторах Pt/ SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ для изомеризации н-гексана. Катализ в промышленности. – 2013. №6. –С.51-60.
- [19] Hernandez-Pichardo M.L., de la Fuente J.A. Montoya, Del Angel P., Vargas A., Navarrete J., Hernandez I., Conzalez-Brambila M. High-throughput study of the iron promotional effect over Pt/WO_x – ZrO₂ catalysts on the skeletal isomerization of n-hexane. Appl. Catal. A. – 2012. –V.431-432. – P.69-78.
- [20] Song Yuegin, Tian Jing, Ye Yurong, Jin Yaqing, Zhou Xiaolong, Wang Jin-An, Xu Longya. Effects of calcinations temperature and water-washing treatment on n-hexane hydroisomerization behavior of Pt-promoted sulfated zirconia based catalysts. 4 International Symposium on New Catalytic Materials, Cancun, Aug., 2011. Catal. Today. 2013. –V.212. –P.108-114.
- [21] Ибрагимов А.А., Вильданов Ф.Ш., Газизова Э.Р., Габбасова А.В. Исследование влияния бензола на реакцию изомеризации н-гексана, катализируемую хлоралюминатной ионной жидкостью. Башк. хим. ж. 2013. –Т.20. №4. –С.5-8.
- [22] Предпатент 18180 РК. Катализатор гидроизомеризации н-алканов. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурпекова А.К.; опубл. 15.01.07, Бюл. № 1. -2с.
- [23] Предпатент 19256 РК. Катализатор гидроизомеризации н-алканов. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурпекова А.К.; опубл. 15.04.08, Бюл. № 4. -3с.

REFERENCES

- [1] Mirimanyan A.A., AG Wichmann., Mkrtychev A.A. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2006**, 4, 22-31 (in Russ.).
- [2] Kuznetsova L.I., Kazbanova A.V., Kuznetsova P.N. *Neftekhimiya*, **2015**, 4, 377-382 (in Russ.).
- [3] Agabekov V.E., Sen'kov G.M. *Catalis v promyshlennosti*, **2006**, 5, P. 31-35 (in Russ.).
- [4] Ivanova A.A., Gil'mutdinov A.T. *Vserosc. nauch.-tehn. konf. «Vysokie tehnologii v sovremennoj nauke i tehnike»*, **2013**, 2, P. 59-63 (in Russ.).
- [5] Ivanova A.A., Gil'mutdinov A.T. *Neftegazovoe delo*, **2013**, 1, P. 341-348 (in Russ.).
- [6] Boruckij P.N., Podkletnova N.M., Kozlova E.G., Meerovich E.A., Sorokin A.A., Krasij B.V. *Catalis v promyshlennosti*, **2012**, 1, P. 23-27 (in Russ.).
- [7] Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Volkova L.D., Grigor'yeva V.P., Shapovalov A.A. *Izvestiya NAN RK, Seriya khimicheskaya*, **2005**, 5, P.3-7 (in Russ.).
- [8] Zakarina N.A., Malimbaeva M.M., Akulova G.V. Pt-katalizatory na stolbchatom zirkoniisoderzhashem montmorillonite v izomerizazii n-geksana. *Izvestiya NAN RK. Seriya khimicheskaya.* – **2007**. – № 3. – P. 27-31.
- [9] Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K., Komashko L.V., Iaskevich V.I. Izomerizazii n-geksana na Pt zeolitsoderzhashem stolbchatom titanovom montmorillonite // *Neftepererabotka i neftechimia*. – **2015**. – №3. – P. 21- 23.
- [10] Lapidus A.L., Mentjukov D.A., Dergachev A.A., Mishin I.V., Silakova A.A. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2005**, 7, P. 9-12. (in Russ.).
- [11] Sharath R. Kirumakki, Nnagaraju, Komandur V.R. Chary. *J.Catal.* **2004**, 221, P.549-559.
- [12] Vos'merikova L.N., Echevskij G.V., Vos'merikov A.V. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2006**, 12, P. 34-39 (in Russ.).
- [13] Zakarina N. A., Volkova L. D., Akurpekova A. K., Komashko L. V. *Petroleum Chemistry*, **2008**, 3, P. 187-193.
- [14] Blomsma E., Martens J.A., Jacobs P.A. *J. Catal.* **1997**, 2, P.241-247.
- [15] Zhang W., Smiriotis P.G. *J. Catal.* **1999**, №2, P.400-407.
- [16] Kitaev L.E., Bukina Z.M., Yushchenko V.V., Abramova A.V., Slivinsky E.V. *Neftekhimiya* **2003**, 3, P.179-187 (in Russ.).
- [17] Corolleur C., Corolleur S., Gault F.G. *J. of Catal.* **1972**, №3. P.385-400.
- [18] Smolikov M.D., Goncharov V.B., Sadovskaja E.M., Kazancev K.V., Zatolokina E.V., Kir'janov D.I., Paukshtis E.A., Bal'zhinimaev B.S., Belyj A.S. *Catalis v promyshlennosti*, **2013**, 6, P. 51-60 (in Russ.).
- [19] Hernandez-Pichardo M.L., de la Fuente J.A. Montoya, Del Angel P., Vargas A., Navarrete J., Hernandez I., Conzalez-Brambila M. *Appl. Catal. A* **2012**, 431, P.69-78.
- [20] Song Yuegin, Tian Jing, Ye Yurong, Jin Yaqing, Zhou Xiaolong, Wang Jin-An, Xu Longya. *Catal. Today*. 2013, V.212, P.108-114.
- [21] Ibragimov A.A., Vil'danov F.Sh., Gazizova Je.R., Gabbasova A.V. *Bashk. him. zh.* **2013**, 4, P.5-8.
- [22] Predpatent 18180 RK. Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K., **15.01.07**, Bul. № 1. -2p. (in Russ.).
- [23] Predpatent 19256 RK Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K., **15.04.08**, Bul. № 4. -3p. (in Russ.).

Н.А.Закарина, А.К.Акурпекова, О.Далелханулы

(«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

БАҒАНАЛЫ АЛЮМИНИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТІНЕ ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН Pt-КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ Қ-ГЕКСАН ИЗОМЕРИЗАЦИЯСЫНДАҒЫ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ

Аннотация. Бағаналы алюминий монтмориллонитіне отырғызылған Pt-катализаторының қ-гексан изомеризациясында тұрақтылығы зерттелінді. Сынақ 30 сағат ағымда жүргізілді. Катализатордың белсенділігінің төмендеуі 12 сағаттан кейін байқалған (58,1%-дан 46,4%-ға дейін), сосын селективтілігі C₆-изомерлері бойынша 94,4 %, ал C₆₊-изомерлері бойынша 97,6 % құрайтын стандартты режимге шыққандығы көрсетілген. Изомеризация катализаторының құнын төмендетіп және белсенділігін сақтап қалу үшін Pt мөлшерінің 0,1%-ға дейін төмендетілген наноөлшемді оңтайлы құрамды Pt/AlNaHMM-катализаторы дайындалды, онда қ-гексанның конверсиясы 42,6% ал C₆₊- бойынша изомерлердің селективтілігі 100%-ға жақын екендігі көрсетілген. Бұл катализатор 500, 600 және 650⁰С өңдеп қайта бастапқы қалпына келтіруден кейін сыналды. Қалпына келу температурасын 600⁰С-қа дейін көтергенде қ-гексанның конверсиясы 37,8% дейін өсті, осы құрамды катализатордың қалпына келу температурасын 500⁰С-қа дейін төмендеткенде конверсия 22,5%-ды құрайды. Қалпына келу температурасын 650⁰С-қа дейін көтергенде 600⁰С-мен (37,8%) салыстырғанда қ-гексанның конверсиясы 7,0%-ға төмендеген.

Түйін сөздер: Изомеризация, бағаналы монтмолиллонит, катализатор, қ-гексан, тұрақтылық, алюминий, диметилбутан, метилпентан, диметилпентан.

Сведения об авторах:

Н. А. Закарина – д.х.н, проф. Алматы ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90 nelly_zakarina@rambler.ru;
А.К. Акурпекова – к.х.н, с.н.с. Алматы ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90, akurpekova@mail.ru;
О. Далелханулы – м.н.с., Алматы ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90 orken_kz777@mail.ru

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 111 – 117

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

**K.S.Rakhmetova¹, L.R.Sassykova^{1,2}, Sh.A.Gil'mundinov¹, M.S.Nurakhmetova³,
M.A. Berdibekova⁴, M.K. Kalykberdiyev¹, A.T.Massenova^{1,2,3}, Zh.T.Basheva¹**

¹JSC "D.V.Sokol'skii Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan;

²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

³Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan;

⁴Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty

e-mail: larissa.rav@mail.ru

**CATALYSTS ON BLOCK METAL CARRIERS
FOR NEUTRALIZATION OF TOXIC EMISSIONS
OF MOTOR TRANSPORT AND FURNACES OF OIL HEATING**

Abstract. The problem of environment protection against harmful effects of industrial emissions and the motor transport requires the immediate solution. Environmental protection from industrial and transport pollution daily puts before mankind of the requirement to improvement of methods of synthesis of catalysts of neutralization and cleaning of gas emissions of harmful impurities. The work purpose – preparation of full-size catalysts with a honeycomb structure of channels on metal block carriers and their use for the skilled – industrial tests at cleaning of exhaust gases of motor transport and toxic gases of the industry. Developed by the authors effective catalysts on the metal carrier according to the degree of toxic gas cleaning correspond to the standard EURO-3. The degree of purification of exhaust gases from industrial carbon monoxide - 90-100% (at a temperature of 90°C and above) and hydrocarbons - 80-100%. In processes of neutralization of mixes of nitrogen oxides with carbon oxide and nitrogen oxides with hydrocarbons the content of nitrogen oxides in the final tests didn't exceed 60%, the total disappearance of nitrogen oxides has been in certain cases found. The synthesized full-size block catalysts on the metal carrier are used for is skilled – industrial tests of catalysts with JSC Embamunaygaz (Kazakhstan) on real flue gases of furnaces of oil heating. Efficiency of neutralization of toxic emissions on the "S. Balgimbayevo" field has made on CO – 99.6%, on NO-20.4%, on NO_x-19.6 %. Decrease in toxic emissions on the "Southwest Kamyshitovoye" field on the PT-16/150 furnace after the catalyst has made on CO –100%, on NO-7.7%, NO_x-7.7%, on SO₂ – 57.1%. It is found that catalytic filters work effectively and reduce the content of toxic gases: from 7.7% on nitrogen oxides and to 100% - on carbon oxide.

Keywords: ecology, oil processing, motor transport, toxic gases, catalysts, metal blocks

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

**К.С.Рахметова¹, Л.Р. Сасыкова^{1,2}, Ш.А. Гильмундинов¹, М.С.Нурахметова³, М.А.
Бердибекова⁴, М.К.Калыкбердиев¹, А.Т.Масенова^{1,2,3}, Ж.Т.Башева¹**

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

²Казахский национальный университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

³Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан;

⁴Казахский Национальный исследовательский технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА БЛОЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ
ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ВЫБРОСОВ
АВТОТРАНСПОРТА И ПЕЧЕЙ ПОДОГРЕВА НЕФТИ**

Аннотация. Проблема защиты окружающей среды от вредного воздействия промышленных выбросов и автомобильного транспорта требует незамедлительного решения. Охрана окружающей среды от промышленных и транспортных загрязнений ежедневно ставит перед человечеством требования к улучшению методов синтеза катализаторов нейтрализации и очистки газовых выбросов от вредных примесей. Цель работы – приготовление полноразмерных катализаторов с сотовой структурой каналов на металлических блочных носителях и их использование для опытно – промышленных испытаний при очистке выхлопных газов автотранспорта и токсичных газов промышленности. Разработанные авторами эффективные катализаторы на металлическом носителе по степени очистки токсичных газов соответствуют стандарту EURO-3. Степень очистки отходящих газов промышленности от оксида углерода - 90-100% (при температуре - 90° и выше) и от углеводородов - 80-100%. В процессах нейтрализации смесей оксидов азота с оксидом углерода и оксидов азота с углеводородами содержание оксидов азота в конечных пробах не превышало 60%, в некоторых случаях было установлено полное исчезновение оксидов азота. Синтезированные полноразмерные блочные катализаторы на металлическом носителе использованы для опытно – промышленных испытаний катализаторов с АО «Эмбаунайгаз» (Казахстан) на реальных отходящих газах печей подогрева нефти. Эффективность нейтрализации токсичных выбросов на месторождении «С.Балгимбаево» составила по СО – 99,6%, по NO-20,4%, по NO_x-19,6%. Снижение токсичных выбросов на месторождении «Юго-Западное Камышитовое» на печи ПТ-16/150 после катализатора составило по СО –100 %, по NO -7,7%, NO_x –7,7%, по SO₂ – 57,1%. Установлено, что каталитические фильтры работают эффективно и снижают содержание токсичных газов: от 7,7 % по оксидам азота и до 100 % - по оксиду углерода.

Ключевые слова: экология, нефтепереработка, автотранспорт, токсичные газы, катализаторы, металлические блоки.

Введение

Уровень загрязнения воздуха в связи с развитием промышленности и автотранспорта от года к году увеличивается в десятки раз. Большинство промышленных предприятий либо не ведут учет вредных выбросов либо выполняют его очень неточно, ориентировочно. В ряде случаев неизвестно, какие именно вредные вещества поступают от того или иного промышленного объекта. Следует выделить 3 основных источника загрязнения атмосферы токсичными веществами, выделяемыми автомобилями:

- отработавшие газы, выходящие из глушителя,
- картерные газы, поступающие в атмосферу из системы вентиляции картера двигателя,
- испаряющееся горючее, попадающее в окружающую среду из топливной системы двигателя и топливного бака [1,2].

Установлено, что при сжигании в цилиндрах двигателя внутреннего сгорания одной тонны топлива в атмосферу выбрасывается, в зависимости от режима работы, типа двигателя и его регулировки, от 150 до 800 кг оксида углерода. Постоянно увеличивающийся рост численности автомобилей является одной из причин ухудшения экологической ситуации в городах и крупных населенных пунктах. С ростом автомобильного транспорта, использование которого в народном хозяйстве и современной технике возрастает, загрязненность атмосферного воздуха выхлопными газами увеличивается.

При отсутствии соответствующих методов очистки также многие промышленные предприятия загрязняют воздух пахучими или горючими соединениями. К вредным токсичным выбросам промышленности и автотранспорта относятся алканы, СО, NO_x, органические растворители, серосодержащие соединения и мн. др., которые отрицательно воздействуют на здоровье человека. По статистике, в Казахстане ежегодно сжигается около 2 млрд. куб. м газа на факелах. По-видимому, этот объем в действительности значительно выше. По данным комитета экологического регулирования и контроля, ущерб от этого негативного процесса может быть оценен более чем в \$3 млрд. в год. В Казахстане крупнейшими компаниями по сжиганию газа на факелах являются ТОО СП «Тенгизшевройл», ОАО «СНПС-Актобемунайгаз», АО «РД «Казмунайгаз», ТОО «Казахойл-Актобе». Значительное беспокойство вызывает негативное воздействие факелов на окружающую среду, провоцирующее загрязнение атмосферы продуктами сгорания нефтяного газа - оксидами азота, серы, углерода, углеводородами. Загрязнение почвы, растительности, водоёмов, огромное потребление кислорода, тепловое излучение, сжигание попутного нефтяного газа способствует усилению парникового эффекта, вызывает кислотные осадки и изменение климата [3-9].

Проблема очистки от выхлопных газов автотранспорта и отходящих газов промышленности одна из насущных проблем человечества, привлекающих внимание общественности и ученых ведущих стран мира. Охрана окружающей среды от промышленных и транспортных загрязнений постоянно выдвигает все возрастающие требования к усовершенствованию способов приготовления катализаторов нейтрализации и очистки газовых выбросов от вредных примесей.

Среди известных способов утилизации и обезвреживания вредных выбросов промышленности и автотранспорта наиболее эффективным является глубокое каталитическое окисление органических веществ до углекислого газа и воды. В настоящее время монолитные блоки остаются предпочтительными носителями катализаторов, используемых для решения экологических проблем, благодаря развитой поверхности, широкому выбору вариантов конструктивного решения, низкому перепаду давления, высокой термической и механической устойчивости, легкости ориентации в реакторе и возможности использования в качестве подложки для вторичного носителя катализатора [10-15].

Цель работы – приготовление полноразмерных катализаторов с сотовой структурой каналов на металлических блочных носителях и их использование для опытно – промышленных испытаний при очистке выхлопных газов автотранспорта и токсичных газов промышленности.

Экспериментальная часть

Авторы настоящей статьи разрабатывают высокоселективные стабильные катализаторы для очистки выхлопных газов автотранспорта и вредных выбросов промышленности на основе монолитных блочных катализаторов и испытывают их в лабораторных условиях и в реальных условиях эксплуатации [16-20]. Синтезируемые катализаторы обладают высокой термической и механической устойчивостью, развитой поверхностью, которая способствует низкому перепаду давления и легкой ориентации в реакторе. Блочные катализаторы имеют цилиндрическую форму и удобны в размещении непосредственно у источника токсичных выбросов. Разработанные эффективные катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта и отходящих газов промышленных предприятий от токсичных примесей на металлическом носителе соответствуют стандарту EURO-3. Благодаря использованию образцов катализаторов, степень очистки отходящих газов промышленности от оксида углерода - 90-100% (температура - от 90⁰С и выше) и от углеводородов - 80-100%. В эксперименте по нейтрализации смесей оксидов азота с оксидом углерода и оксидов азота с углеводородами содержание оксидов азота в конечных пробах не превышало 60%, в ряде случаев достигалось полное исчезновение оксидов азота. Так, в случае использования блочных катализаторов, активная фаза которых готовится на основе смеси оксидов кобальта и марганца наивысшая степень превращения СО в СО₂ (до 100%) достигается за один проход при объемных скоростях газовой смеси от 10 000 ч⁻¹ до 100 000 ч⁻¹ и температуре 110⁰С.

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им Д.В. Сокольского» изготовил блочные катализаторы на металлическом носителе с сотовой структурой каналов на 8 печей подогрева нефти и провел опытно – промышленные испытания катализаторов с АО «Эмбаунайгаз» на реальных отходящих газах печей подогрева нефти с целью снижения токсичных выбросов. На опытно – экспериментальном участке АО «ИТКЭ» были приготовлены 17 шт. блочных катализаторов для 8 печей подогрева нефти. Катализаторы изготавливались из жаростойкой фольги путем намотки гладкой и гофрированной фольги в металлический блок цилиндрической формы, с последующим нанесением активных компонентов. Диаметр блочного фильтра для печи ПТБ-10/64 составлял 410мм, высота 400мм. Для печи ПТ-16/150 диаметр каталитического фильтра - 500мм, высота 400мм, габариты катализатора на печь ПТ-3,5 составляли 900мм на 400мм.

На рисунке 1 изображены полноразмерные металлические блоки, которые пропитаны вторичным носителем и растворами активных металлов. На рисунке 2 показаны печи для обжига блочных катализаторов.



Рисунок 1 – Металлические блоки с нанесенным вторичным носителем ПТ 16/150, ПТБ/10/64



Рисунок 2 - Электрическая печь для обжига металлических блочных катализаторов на опытно-экспериментальном участке АО «ИТКЭ»

Каталитические фильтры устанавливались непосредственно на трубы отходящих газов печей подогрева нефти после пробоотборников до катализатора. С целью снижения теплоотдачи катализатор обворачивали теплоизоляционной минеральной ватой с отражающей фольгой. В процессе работы печи температуру газов определяли до и после катализатора с помощью ртутного термометра и термодатчика газоанализатора. Концентрацию токсичных газов до и после каталитических фильтров измеряли при помощи газоанализатора MCI -150 фирмы «Bosh».



Рисунок 3 - Блочный каталитический нейтрализатор для нейтрализации токсичных выбросов печи подогрева нефти ПТ 16 /150

Партия каталитических фильтров по 4 шт. была установлена на печи с принудительной подачей воздуха ПТБ -10/64 на месторождении «С.Балгимбаево». Температура отходящих газов до катализатора составляла 350C^0 , концентрация токсичных газов до катализатора составляла по оксиду углерода (CO) – 1280 ppm, по оксиду азота(NO)- 49ppm, по суммарным оксидам азота (NO_x)- 51ppm. После катализатора показания составили по CO – 5ppm, по NO -39ppm, по (NO_x)- 41ppm. Эффективность нейтрализации токсичных выбросов составила по CO – 99,6%, по NO - 20,4%, по (NO_x)19,6%.

Для установки катализаторов блоки размещали и укрепляли в цилиндрические корпуса (рисунок 3).

Еще одна партия каталитических фильтров была установлена на 5 печах подогрева нефти и воды на месторождении « Юго-Западное Камышитовое». На печь ПТ -3,5 с принудительной подачей воздуха и на 4 печи ПТ -16/150 с собственной тягой воздуха. Эффективность снижения токсичных выбросов на печи ПТ -3,5 с каталитическим фильтром составила по CO – 66,8 %, по NO – 20,6 %, NO_x – 20 %, и по SO_2 -100 %. Снижения токсичных выбросов на печи ПТ-16/150 после катализатора составила по CO –100 %, по NO -7,7 %, NO_x –7,7 %, по SO_2 – 57,1 %.

В ходе проведения опытно-промышленных испытаний выявлено, что каталитические фильтры работают эффективно и снижают токсичные газы от 7,7 % по оксидам азота до 100 % по оксиду углерода.

Выводы

Приготовлены полноразмерные блочные катализаторы с различными габаритами с сотовой структурой каналов для обезвреживания токсичных газов промышленности и автотранспорта. Разработанная технология катализаторов - экологически чистая за счет замены нитратов и хлоридов металлов на органические соединения и высокоэффективная за счет снижения содержания благородных металлов в катализаторе. Приготовленные авторами эффективные катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта и отходящих газов промышленных предприятий от токсичных примесей на металлическом носителе соответствуют стандарту EURO-3. Благодаря использованию образцов катализаторов степень очистки отходящих газов промышленности от оксида углерода - 90-100% (температура - от 90C^0 и выше) и от углеводородов - 80-100%. В исследованиях по нейтрализации смесей оксидов азота с оксидом углерода и оксидов азота с углеводородами содержание оксидов азота в конечных пробах не превышало 60%, в ряде случаев достигалось полное исчезновение оксидов азота. Полноразмерные блочные катализаторы на металлическом носителе с сотовой структурой каналов и использованы для опытно – промышленных испытаний катализаторов с АО «Эмбаунагаз» (Казахстан) на реальных отходящих газах печей подогрева нефти с целью снижения токсичных выбросов. Катализаторы были испытаны на месторождениях «С.Балгимбаево» (Казахстан) и «Юго-Западное Камышитовое» (Казахстан). Эффективность нейтрализации токсичных выбросов на месторождении «С.Балгимбаево» составила по CO – 99,6%, по NO - 20,4%, по NO_x -19,6%. Снижение токсичных выбросов на месторождении «Юго-Западное Камышитовое» на печи ПТ-16/150 после катализатора составила по CO –100 %, по NO -7,7 %, NO_x –7,7 %, по SO_2 – 57,1 %. В ходе проведения опытно-промышленных испытаний выявлено, что каталитические фильтры работают эффективно и снижают токсичные газы от 7,7 % по оксидам азота до 100 % по оксиду углерода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кароль И.Л., Киселев А.А. Оценка ущерба "здоровью" атмосферы // Природа.- 2003.- №6.- С.18-21.
- [2] Колбановский Ю.А. Некоторые вопросы создания экологически чистых топлив для карбюраторных двигателей // Нефтехимия.-2002.-Т.42.-№2.-С.154-159.
- [3] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006.
- [4] Ахатов А. Г. Экология и международное право. Ecology &International Law.- М.: АСТ-ПРЕСС, 1996. - 512 с.
- [5] Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изв-во МНЭПУ, 2000.- 112с.
- [6] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [7] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.

- [8] Lucena P., Vadillo J.M., Joserna J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry // *J.Appl.Spectrosc.*, 2001, V.55, №3, P.267-272.
- [9] Haggin I. Catalyst cuts nitrogen oxides using methane // *Chem. &Eng.News.*-1993.-Vol.71, No.15. -P. 34-36.
- [10] Крылов О.В., Третьяков В.Ф. Каталитическая очистка выхлопных газов автомобильного транспорта // Катализ в промышленности.-2007.-№4.- С.44-54.
- [11] Zhenjin K., Zhenchuan K. Quaternary Oxide of Cerium, Terbium, Praseodymium and Zirconium for Three-Way Catalysts // *Journal of Rare Earths.*-2006.-Vol.24.-P.314 – 319.
- [12] Karakas G., Mitome-Watson J., Ozkan U. In situ DRIFTS characterization of wet-impregnated and sol-gel Pd/TiO₂ for NO reduction with CH₄ // *Catal. Commun.* - 2002. – Vol.3, No.5. – P.199-206.
- [13] Silva R. , Cataluña R., Martínez-Arias A. Selective catalytic reduction of NO_x using propene and ethanol over catalysts of Ag/Al₂O₃ prepared by microemulsion and promotional effect of hydrogen // *Catalysis Today.*-2009.-Vol.-143, No.3-4.-P. 242-246.
- [14] Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Матышак В.А., Глебов Л.С. Экологический катализ: достижения и перспективы // 17 Менд.съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003:Тезисы докл., Казань:Типогр. «Центр операт.печ.», 2003.-С.469.
- [15] Runduo Zhang, Housbang Alamdari, Serge Kaliaguine. Water vapor sensitivity of nanosized La(Co, Mn, Fe)_{1-x}(Cu, Pd)_xO₃ perovskites during NO reduction by C₃H₆ in the presence of oxygen // *Appl.Cat.B:Environmental.*-2007.-V.72.-P.331-341
- [16] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// III Международная конференция «Catalysis:Fundamentals and Application» Novosibirsk, 4–8 July, 2007, Book of Abstracts, V.II.- P.532-534.
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S.// *Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources.* Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014,181-187.
- [18] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T. and Kalykberdiyev M.K.. Creation of high effective nanostructured catalysts on base of Pt, Pd for neutralization of motor transport exhaust // *Int. J. Chem. Sci.*: 14(1), 2016, 206-212.
- [19] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V.// 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 2012, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)
- [20] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The Nanostructured Catalysts of Neutralization of Motor Transport Exhaust // International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM August 2007, Greece.-Corfu,2007.- P.168-169.

REFERENCES

- [1] Karol' I.L., Kisselev A.A. Assessment of damage to "health" of the atmosphere, . *Priroda*, 6, 2003, p.18-21. (In Russ.)
- [2] Kolbanovskii Y. A. Some questions of creation of environmentally friendly fuels for gasoline engines, *Petrochemistry*, 2002, 42, 2, P.154-159. (In Russ.)
- [3] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 *TASIS*. Astana, 2006. (In Russ.)
- [4] Akhatov A.G. Ecology and International law. M.: *AST-PRESS*, 1996, 512 (In Russ.)
- [5] Vystrobets E.A. International cooperation in the field of environment and natural resources. M.: *Izdatelstvo MNEPU*, 2000, 112 (In Russ.)
- [6] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. *Environmental Protection Agency*, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [7] Gryaznov V., Serov Ju. , 12th *Int.Congress on Catalysis*, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, 2000, P.1583-1588. (In Eng.)
- [8] Lucena P., Vadillo J.M., Joserna J.J., *J.Appl.Spectrosc.*, 2001, Vol.55, 3, P.267-272. (In Eng.)
- [9] Haggin I., *Chem. &Eng.News.*, 1993, Vol.71, 15, P. 34-36. (In Eng.)
- [10] Krylov O.V, Tretyakov V.Ph., *Catalysis in Industry*, 4, 2007, P.44-54. (In Russ.)
- [11] Zhenjin K., Zhenchuan K., *Journal of Rare Earths*, 2006, Vol.24, P.314 – 319. (In Eng.)
- [12] Karakas G., Mitome-Watson J., Ozkan U., *Catal. Commun.*, 2002, Vol.3, 5, P.199-206. (In Eng.)
- [13] Silva R. , Cataluña R., Martínez-Arias A., *Catalysis Today*, 2009, Vol., 143, 3-4, P. 242-246. (In Eng.)
- [14] Tretyakov V. Ph., Burdeynaya T.N., Matyshak V.A., Glebov L.S. *Environmental catalysis: Achievements and Prospects*, 17 *Mendeleevskii congress on General and Applied Chemistry*, Kazan, September 21-26, 2003. Abstracts, Kazan. 2003-P.469. (In Russ.)
- [15] Runduo Zhang, Housbang Alamdari, Serge Kaliaguine, *Appl.Cat.B:Environmental.*, 200., Vol.72, P.331-341(In Eng.)
- [16] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., "Catalysis: Fundamentals and Application", Novosibirsk, 2007, Book of Abstracts, Vol.II., P.532-534. (In Eng.)
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. *Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources*, Berlin, Germany, Preprints of the Conference, 2014,181-187. (In Eng.)
- [18] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T.and Kalykberdiyev M.K., *Int. J. Chem. Sci.*, Vol.14, 1, 2016, 206-212. (In Eng.)
- [19] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V., 15th *International Congress on catalysis ICC15*, Germany, Munich, 2012, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)

[20] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., *International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM*, Greece, Corfu, 2007, P.168-169. (In Eng.)

**К.С.Рахметова¹, Л.Р. Сасыкова^{1,2}, Ш.А. Гильмундинов¹, М.С.Нурахметова³,
М.А. Бердібекова⁴, М.К.Калыкбердиев¹, А.Т.Масенова^{1,2,3}, Ж.Т.Башева¹**

¹ Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан;

² әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті;

³ Қазақстан – Британ Техникалық Университеті, Алматы, Қазақстан;

⁴ Қ.И. Сатбаев атындағы Қазақ Ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы

АВТОКӨЛІК ЖӘНЕ МҰНАЙ ЖЫЛЫТУ ПЕШТЕРІНІҢ УЛАҒЫШ ШЫҒАРЫЛУЛАРЫН БЕЙТАРАПТАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН БЛОК МЕТАЛДЫҚ ТАСЫМАЛДАҒЫШТАРЫ НЕГІЗІНДЕ ЖАСАЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАР

Аннотация. Өнеркәсіп және автокөлік шығарылуларының зиянды әсерлері қоршаған ортаны қорғау шеңберінде ең өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Қоршаған ортаны қорғау шеңберіндегі адамзатқа қойылған талаптардың бірі өнеркәсіп және автокөлік ластау мәселесін шешу ретінде бейтараптандыру катализаторлар синтезі мен газ атындыларын зиянды қоспалардан тазалау жобасын жақсарту болып табылады. Жұмыстың мақсаты – ұялы құрылымды блок металдық тасымалдағыштары бар толық өлшемді катализаторлар дайындау және автокөлік ластағыш газдары мен өнеркәсіп улағыш газдарын тазалау барысында дайындалған катализаторларды тәжірибелік өнеркәсіптік сынақтан өткізу. Авторлар құрастырған металдық тасымалдағыштары бар тиімді катализаторлар улағыш заттарды тазалау дәрежесі бойынша EURO – 3 стандартына сәйкес келеді. Өнеркәсіптік пайдаланылған газдарды тазалау дәрежесі бойынша көміртегі оксиді 90-100% болса, ал көмірсутектер 80-100% көрсетті. Азот оксиді мен көміртегі оксиді және азот оксиді көмірсутектер тобының жиынтығын бейтараптандыру процесінде соңғы сынамалардағы азот оксидінің мөлшері 60% жетті, ал кейбір жағдайларда азот оксиді толығымен жойылғаны анықталды. Металдық тасымалдағыштарға отырғызылған синтезделген толық өлшемді блокты катализаторлар АҚ «Эмбамұнайгаз» мекемесінің мұнай жылыту пештерінің пайдаланылған газдарын тазалау барысында тәжірибелік өнеркәсіптік сынақтан өткізілді. «С.Балгимбаево» кен орнының улағыш шығарылымдарын бейтараптандыру тиімділігі бойынша CO – 99,6%, NO – 20,4%, NO_x – 19,6% мөлшерін көрсетті. «Юго-Западное Камышитовое» кен орнындағы ПТ – 16/150 пешіне катализаторды орнатқан соң, улағыш шығарылымдар азауы келесі қатарда көрсетілді: CO – 100%, NO – 7,7%, NO_x – 7,7%, SO₂ – 57,1%. Каталитикалық сүзгілердің тиімді жұмыс істейтіні анықталды және улағыш газдардың мөлшері азаяды, яғни, азот оксиді 7,7 % азайса, ал көміртегі оксиді 100% жойылады.

Түйін сөздер: экология, мұнай өңдеу, автокөлік, улағыш газдар, катализаторлар, металды блоктар.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 118 – 125

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

L.R.Sassykova^{1,2}, A.Nalibayeva¹ & Sh.A.Gil'mundinov¹

¹JCC «D. V. Sokol'skii Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry»,

²al-Farabi Kazakh National University

e-mail: larissa.rav@mail.ru

SYNTHESIS AND TESTS OF CATALYSTS ON METAL BLOCKS FOR CLEANING OF EXHAUST GASES IN REAL SERVICE CONDITIONS

Abstract. The most effective means of cleaning of exhaust gas transport is a catalytic process. Monolithic blocks - the most suitable catalysts used to solve environmental problems. The paper presents data on the carried-out works on production of full-size block catalysts on metal carriers with a honeycomb structure channels for tests on KAMAZ truck running on diesel fuel. For tests 2 cylindrical block carriers with a diameter of 220 mm and 90 mm high have been prepared. The presence of harmful emissions in the exhaust gases at a minimum idle was considered for a pre-warmed engine of rated power mode. Concentrations of gaseous harmful emissions in the waste gases, including, nitrogen oxides (NO_x), total hydrocarbons (CH_x), carbon oxide (CO), were determined by a multicomponent gas analyzer "Autotest - 02.03" of I-st class. Results of neutralization of exhaust gases of the diesel engine equipped with a catalytic converter show that the use of catalytic converter results in lower of harmful emissions as compared to an engine without the converter: by NO_x -33%, CH_x -82%, CO-98% (at 2200 rev/min). At a minimum idling mode (800 rev/min.) the effectiveness of the neutralizer was on NO_x -59%, CH_x -86%, CO-99%.

Keywords: ecology, catalyst, exhaust gases, diesel-generator, KamAZ

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

Л.Р.Сасыкова^{1,2}, А.Налибаева¹ и Ш.А.Гильмундинов¹

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

²Казахский национальный университет им.аль-Фараби

СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОКАХ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ В РЕАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Аннотация. Самым эффективным средством очистки выхлопных газов транспорта является каталитический способ. Монолитные блоки - наиболее подходящие носители катализаторов, используемых для решения экологических проблем. В статье приведены данные о проведенных работах по изготовлению полноразмерных блочных катализаторов на металлических носителях с сотовой структурой каналов для испытания на грузовом автомобиле КамАЗ, работающем на дизельном топливе. Для испытаний были приготовлены 2 цилиндрических блочных носителя с диаметром 220 мм и высотой 90 мм. Наличие вредных выбросов в отходящих газах на минимальном холостом ходу учитывали для предварительно прогретого двигателя в режиме номинальной мощности. Концентрации газообразных вредных выбросов в отходящих газах, в том числе, оксидов азота (NO_x), суммарных углеводородов (CH_x), оксида углерода (CO) определялись многокомпонентным газоанализатором «Автотест-02.03» I класса. Результаты обезвреживания отработавших газов дизельного двигателя, оснащенного каталитическим нейтрализатором, показывают, что применение каталитического нейтрализатора отработавших газов приводит к снижению

вредных выбросов по сравнению с двигателем без нейтрализатора: по NO_x -33%, CH_x -82%, CO -98% (при 2200 об/мин). На режиме минимального холостого хода (800 об/мин.) эффективность нейтрализатора составила по NO_x -59%, CH_x -86%, CO -99%.

Ключевые слова: экология, катализатор, выхлопные газы, дизель-генератор, КамАЗ.

Введение. Наиболее эффективным средством очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания автомобилей является каталитический способ. В качестве катализаторов окисления CO , углеводородов и разложения оксидов азота, в основном, используются благородные металлы на носителях, которые обладают высокой каталитической активностью, термостойкостью к ядам [1-3]. Разработка составов и способов приготовления нового поколения катализаторов с пониженным содержанием металлов платиновой группы для комплексной очистки выхлопных газов автотранспорта приобретает большую актуальность в мире в связи с ухудшением состояния воздушного бассейна, особенно в промышленных городах, и ужесточением экологических норм. На сегодняшний день каталитические системы, нанесенные на монокристаллические блоки, являются наиболее подходящими катализаторами, используемыми для решения современных экологических проблем [4-8]. При сравнении с катализатором на керамическом носителе катализатор на металлическом носителе (КМН) обладает рядом преимуществ [9-11]. В частности, высокая прочность металла и высокая обрабатываемость дают возможность изготовить стенки носителя достаточно тонкими, что в результате обеспечивает общее значительное увеличение геометрической площади металлической подложки. Процесс химической реакции происходит на каталитической поверхности и общее увеличение площади является несравненным достоинством новой технологии, что приводит к значительному улучшению каталитического эффекта. Это условие позволяет понизить общий объем цилиндрической подложки на 20% по сравнению с традиционным методом при сохранении эффективности работы. Повышенная механическая прочность основания позволяет устранить изоляционную прокладку между корпусом и подложкой и тем самым уменьшить диаметр корпуса на 15%. Приведенные факторы понижают общий вес нейтрализатора на одну треть по сравнению с нейтрализатором на керамическом основании при сохранении каталитического эффекта (табл.1) [12-14].

Таблица 1- Сравнительные характеристики металлических и керамических носителей

Характеристики	Металлический носитель, 77 яч/см ²	Керамический носитель, 62 яч/см ²
Толщина стенки без покрытия (мм)	0,04	0,15
Геометрическая площадь (м ² /дм ³)	3,7	2,8
Эффективное поперечное сечение без покрытия (%)	91	77

Благодаря малой толщине конструкция подложки может быть выполнена таким образом, что эффективное поперечное сечение значительно выше, чем при использовании керамического материала: при этом достигается и заметное снижение гидравлического сопротивления. Также к числу преимуществ металлических носителей при их сопоставлении с наиболее распространенными кордиеритовыми блоками фирмы «КорнингГласс» США следует отнести и более высокую температуру плавления хромоалюминиевой стали (свыше 1500°С), в то время, как температура размягчения кордиерита близка к 1300°С. Важны также и различия в теплофизических свойствах металлического и керамического носителей. Так, для разогрева металлического носителя до рабочих температур требуется только половина тепла, необходимого для нагрева керамического блока аналогичной размерности. Из-за низкой теплоемкости металла катализатор на металлическом носителе значительно быстрее приходит в рабочий режим при запуске холодного двигателя. Характерным показателем для керамических материалов, в противоположность металлам, является их низкая теплопроводность. При низких температурах сталь имеет в 14 раз более высокое значение теплопроводности, чем керамика при высоких температурах этот показатель доходит до 20 (табл.2) [15]. Показатель в большей степени понижает время разогрева нейтрализатора на металлическом основании.

Таблица 2 – Сравнение физических характеристик металлических и керамических носителей

Условия	Удельная теплопроводность (Вт/мК)	
	Металлический носитель	Керамический носитель
20°C	14	1
600°C	20	0,8
Удельная теплоемкость, кДж/кг, 0-100°C	0,5	1,05

Эффективное использование металлов в активной фазе при приготовлении катализаторов на металлических носителях достигается тем, что активная фаза переводится в высокодисперсное состояние. В таком случае большая часть поверхности катализатора доступна для реагирующих веществ, а у частиц металлов появляются особые адсорбционные и каталитические свойства. В связи с этим процесс регулирования зарождения и дальнейшего роста металлических частиц на стадиях приготовления катализаторов приобретают практический интерес.

Цель работы- синтез эффективных и стабильных катализаторов обезвреживания вредных выбросов промышленности и выхлопных газов автотранспорта на металлических блочных носителях и испытание их в реальных условиях эксплуатации на дизельном двигателе КамАЗ.

Экспериментальная часть

Авторами в течение многих лет проводились исследования по синтезу высокоселективных стабильных катализаторов очистки выхлопных газов автотранспорта и вредных выбросов промышленности на основе монолитных металлических блочных катализаторов [16-20]. Для этого имеется необходимое оборудование, опытно-промышленная установка для отработки технологических условий и параметров синтеза каталитических нейтрализаторов. Разработанные монолитные блочные катализаторы с сотовой структурой каналов обладают развитой поверхностью, высокой термической и механической стабильностью, обеспечивают низкий перепад давления при движении газов в системе и сохраняют высокую эффективность очистки выхлопных газов от CO, углеводородов, оксидов азота. Каталитические системы по своей эффективности обезвреживать токсичные выбросные газы автотранспорта и промышленности соответствуют стандарту EURO-3. Степень очистки выхлопных газов автомобилей, работающих на бензине: CO-CH_x-90-100 %, NO_x- 80-100%. Цилиндрическая форма блочных катализаторов обеспечивает легкость и удобство в размещении непосредственно у источника токсичных выбросов. Высокая прочность металла и высокая обрабатываемость дают возможность изготовить стенки носителя достаточно тонкими, что в результате обеспечивает общее значительное увеличение геометрической площади металлической подложки. Приведенные факторы понижают общий вес нейтрализатора на одну треть по сравнению с нейтрализатором на керамическом основании при сохранении каталитического эффекта. Благодаря малой толщине, конструкция подложки может быть выполнена таким образом, что эффективное поперечное сечение значительно выше, чем при использовании керамического материала: при этом достигается и заметное снижение гидравлического сопротивления.

Проведены работы по изготовлению полноразмерных блочных катализаторов на металлических носителях с сотовой структурой каналов для испытания на грузовом автомобиле КамАЗ, работающем на дизельном топливе. По результатам расчетов, это 2 катализатора на цилиндрических блочных носителях с диаметром 220 мм и высотой 90 мм каждый. Приготовление полноразмерных образцов катализаторов на металлических блочных носителях проводили на опытно-экспериментальной базе ИТКЭ им.Д.В.Сокольского (рис.1, 2). Для приготовления носителя используется жаростойкая фольга толщиной 50 мкм. Поверхность фольги смазывается легколетучими антикоррозионными маслами, не содержащими твердых присадок. Фольга помещается в вертикальном положении на установку для гофрирования, гофрирование осуществляется с помощью валиков диаметром 50 мм и длиной 250 мм. Лента удерживается в центре валиков с помощью направляющих щек. Затем концы гофрированной и гладкой лент приваривают друг к другу, после чего их сворачивают в цилиндрический блок диаметром 220 мм. Концы фольги отрезаются и привариваются к цилиндрическому блоку с помощью контактной сварки. Готовый блочный носитель, имеющий 45 каналов на 1см², далее помещается в

электрическую печь для испарения смазочных материалов. Термообработанные блоки направляются на участок нанесения вторичного носителя. Вторичный носитель представляет собой суспензию, содержащую соли алюминия, контролируемую по трем параметрам pH, вязкости и содержанию твердой фазы. Металлические блочные носители полностью погружают в суспензию до прекращения выделения пузырьков воздуха, затем помещают в центрифугу (рисунок 1), где удаляются излишки суспензии. После этого пропитанные суспензией блочные носители помещаются в электрическую печь для 2-х часовой сушки и нагреваются до 150°C. Затем температуру печи увеличивают до 600°C, удерживают ее в течение 4-х часов, при этом происходит разложение солей, входящих в суспензию и формирование требуемой структуры оксида алюминия. Количество вторичного носителя контролируется весовым методом, при необходимости процесс нанесения вторичного носителя повторяется. Нанесенный вторичный носитель обладает высокой адгезионной способностью к металлической фольге. На приготовленный носитель путем пропитки из водных растворов солей наносятся промотирующие металлы: оксиды кобальта, марганца, никеля и т.д. (по влагоемкости). Далее блоки сушатся и прокаливаются в течение 4-х часов при 600°C.

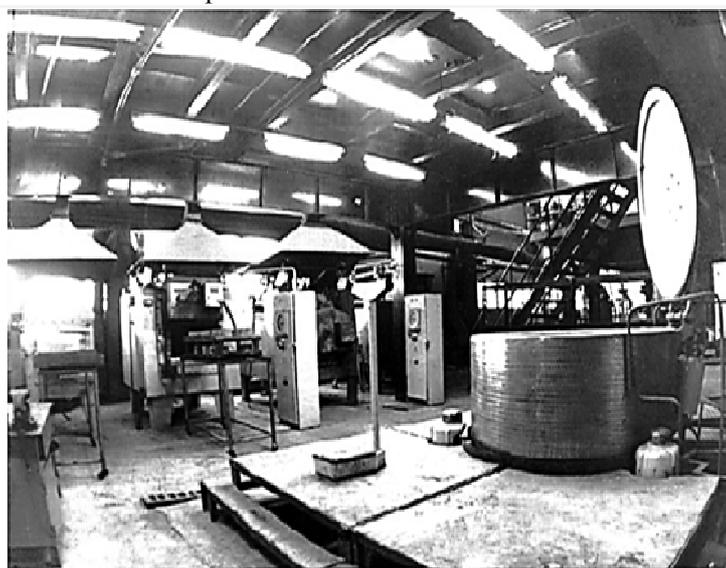


Рисунок 1- Центрифуга для пропитки металлических блочных носителей

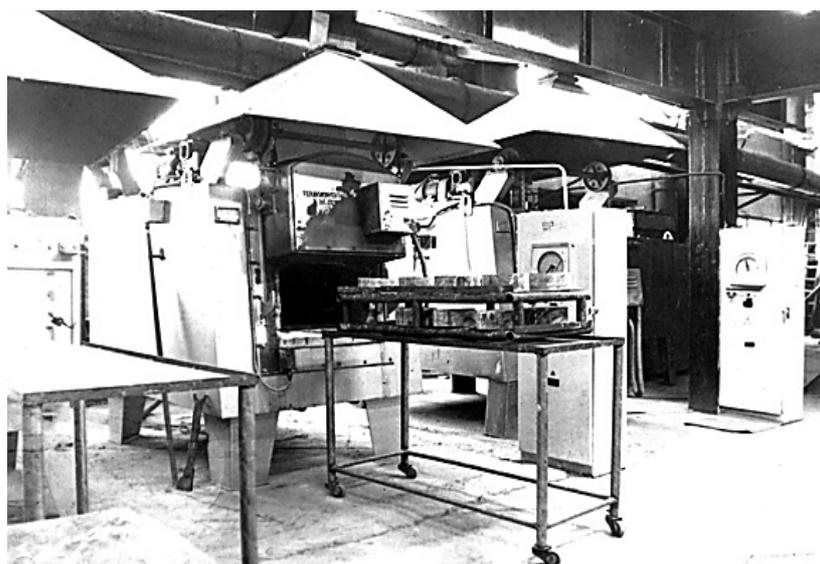


Рисунок 2- Печи для обжига полноразмерных металлических катализаторов

Нанесение благородных металлов проводится на участке, где размещены электрические печи (рисунок 2) для восстановления водородом. Эти печи герметизированы, используются для сушки, водородной обработки и охлаждения. Раствор составляется непосредственно перед пропиткой путем смешения заданного количества раствора необходимой соли с дистиллированной водой. Для предотвращения образования гремучей смеси печь после сушки продувают азотом из баллона.

Далее блоки поступают на сборку, где изготавливаются корпуса. В корпусах имеются фиксаторы для катализаторов. На рисунке 3 изображены полностью готовые к испытаниям в реальных условиях эксплуатации катализаторы на металлических блочных носителях с сотовой структурой каналов.

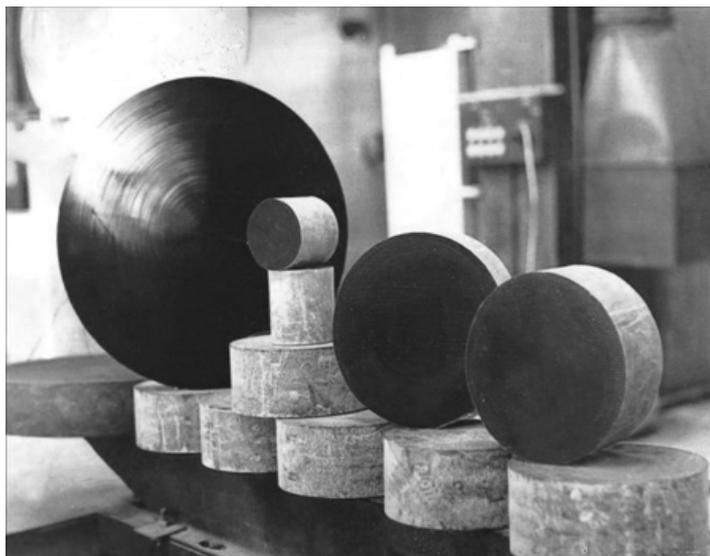


Рисунок 3 – Полноразмерные каталитические нейтрализаторы на блочных металлических носителях

Результаты и их обсуждение

Проводились испытания по оценке экологических показателей отходящих газов дизельного двигателя, оснащенного каталитическим нейтрализатором отработавших газов. Объектом испытания явился дизельный двигатель КамАЗ модели 820.52-260, укомплектованный поршнями модели 820.52-1004015-40 СВ с камерой сгорания диаметром 80 мм, глубиной 25 мм, головками цилиндров модели 7406.1003040, турбокомпрессорами “Schweitzer” S2B/7624TAE с корпусами турбин с A/R=1,0 и комплектом каталитических нейтрализаторов, изготовленном авторами статьи. Нейтрализатор состоит из 2-х блочных катализаторов на металлическом носителе (Рисунок 4) диаметром 220 мм и высотой 90мм каждый с сотовой структурой каналов. В качестве активного компонента использовали 0,1 вес.% Pt. Нейтрализатор испытывали на двигателе, работающем на дизельном топливе с характеристиками: цетановое число, не менее - 49, плотность при 150°С-820-860, концентрация серы- не более-500 ppm. В системе смазки использовалось масло «Лукойл Супер» SAE15W40, API CF4. В качестве охлаждающей жидкости применялась вода. Определение концентрации газообразных вредных выбросов в отходящих газах, в том числе, оксидов азота (NO_x), суммарных углеводородов (CH_x), оксида углерода (CO) производилось многокомпонентным газоанализатором «Автотест-02.03» I класса. Расчет удельных выбросов проводился с учетом потребляемой мощности при $n=1500$ об/мин., потребляемая мощность – 3,5 Ква, при $n=2200$ об/мин. потребляемая мощность - 11,2 Ква.

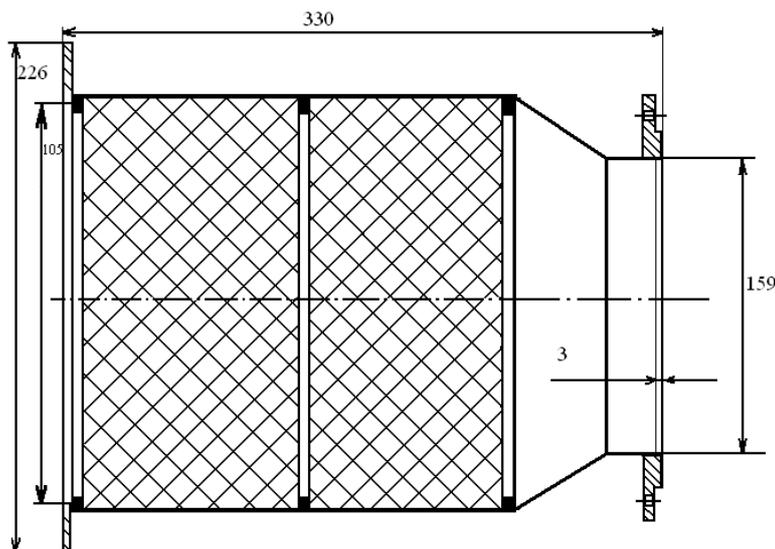


Рисунок 3-Габариты и схема расположения каталитического нейтрализатора в корпусе для испытания на КамАЗе

Определение вредных выбросов в отходящих газах на минимальном холостом ходу проводилось на предварительно прогретом двигателе в режиме номинальной мощности. Результаты обезвреживания отработавших газов дизельного двигателя (Таблица 3), оснащенного каталитическим нейтрализатором, приготовленным авторами, показывают, что применение каталитического нейтрализатора отработавших газов приводит к снижению вредных выбросов по сравнению с двигателем без нейтрализатора: по NO_x -33%, CH_x -82%, CO -98% (при 2200 об/мин).

На режиме минимального холостого хода (800 об/мин.) эффективность нейтрализатора составила по NO_x -59%, CH_x -86%, CO -99%.

Таблица 3 - Значения удельных токсичных выбросов двигателя КамАЗ без нейтрализатора и с нейтрализатором отработавших газов

Число оборотов, об/мин.	CO , ppm			CH_x , ppm			NO_x , ppm		
	без нейтрализатора	с нейтрализатором	степень очистки, %	без нейтрализатора	с нейтрализатором	степень очистки, %	без нейтрализатора	с нейтрализатором	степень очистки, %
800	123	1,3	99	3182	445	86	128	75,25	59
2200	733	8	98	3728	671	82	118	79,06	33

Выводы

Таким образом, проведены работы по изготовлению полноразмерных блочных катализаторов на металлических носителях с сотовой структурой каналов для испытания на грузовом автомобиле КамАЗ, работающем на дизельном топливе. Приготовлены 2 цилиндрических блочных носителя с диаметром 220 мм и высотой 90 мм. Результаты обезвреживания отработавших газов дизельного двигателя, оснащенного каталитическим нейтрализатором, показывают, что применение каталитического нейтрализатора отработавших газов приводит к снижению вредных выбросов по сравнению с двигателем без нейтрализатора: по NO_x -33%, CH_x -82%, CO -98% (при 2200 об/мин). На режиме минимального холостого хода (800 об/мин.) эффективность нейтрализатора составила по NO_x -59%, CH_x -86%, CO -99%.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.

- [2] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [3] Кароль И.Л., Киселев А.А. Оценка ущерба "здоровью" атмосферы // Природа.- 2003.- №6.- С.18-21.
- [4] Колбановский Ю.А. Некоторые вопросы создания экологически чистых топлив для карбюраторных двигателей // Нефтехимия.-2002.-Т.42.-№2.-С.154-159.
- [5] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006.
- [6] Ахатов А. Г. Экология и международное право. Ecology & International Law.- М.: АСТ-ПРЕСС, 1996. - 512 с.
- [7] Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изв-во МНЭПУ, 2000.- 112с.
- [8] Lucena P., Vadillo J.M., Joseana J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry // J.Appl.Spectrosc., 2001, V.55, №3, P.267-272.
- [9] Haggin I. Catalyst cuts nitrogen oxides using methane // Chem. & Eng.News.-1993.-Vol.71, No.15. -P. 34-36.
- [10] Крылов О.В., Третьяков В.Ф. Каталитическая очистка выхлопных газов автомобильного транспорта // Катализ в промышленности.-2007.-№4.- С.44-54.
- [11] Zhenjin K., Zhenchuan K. Quaternary Oxide of Cerium, Terbium, Praseodymium and Zirconium for Three-Way Catalysts // Journal of Rare Earths.-2006.-Vol.24.-P.314 – 319.
- [12] Karakas G., Mitome-Watson J., Ozkan U. In situ DRIFTS characterization of wet-impregnated and sol-gel Pd/TiO₂ for NO reduction with CH₄ // Catal. Commun. - 2002. – Vol.3, No.5. – P.199-206.
- [13] Silva R. , Cataluña R., Martínez-Arias A. Selective catalytic reduction of NO_x using propene and ethanol over catalysts of Ag/Al₂O₃ prepared by microemulsion and promotional effect of hydrogen // Catalysis Today.-2009.-Vol.-143, No.3-4.-P. 242-246.
- [14] Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Матышак В.А., Глебов Л.С. Экологический катализ: достижения и перспективы // 17 Менд.съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003:Тезисы докл., Казань:Типогр. «Центр операт.печ.», 2003.-С.469.
- [15] Runduo Zhang, Housbang Alamdari, Serge Kaliaguine. Water vapor sensitivity of nanosized La(Co, Mn, Fe)_{1-x}(Cu, Pd)_xO₃ perovskites during NO reduction by C₃H₆ in the presence of oxygen // Appl.Cat.B:Environmental.-2007.-V.72.-P.331-341
- [16] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// III Международная конференция «Catalysis:Fundamentals and Application» Novosibirsk, 4–8 july, 2007, Book of Abstracts, V.II.- P.532-534.
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S.// Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014,181-187.
- [18] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T. and Kalykberdiyev M.K.. Creation of high effective nanostructured catalysts on base of Pt, Pd for neutralization of motor transport exhaust // Int. J. Chem. Sci.: 14(1), 2016, 206-212.
- [19] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V.// 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 2012, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)
- [20] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The Nanostructured Catalysts of Neutralization of Motor Transport Exhaust // International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM August 2007, Greece.- Corfu,2007.- P.168-169.

REFERENCES

- [1] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [2] Gryaznov V., Serov Ju. , 12th Int.Congress on Catalysis, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, 2000, P.1583-1588. (In Eng.)
- [3] Karol' I.L., Kisselev A.A. Assessment of damage to "health" of the atmosphere, . Priroda, 6, 2003, p.18-21. (In Russ.).
- [4] Kolbanovskii Y. A. Some questions of creation of environmentally friendly fuels for gasoline engines, Petrochemistry, 2002, 42, 2, P.154-159. (In Russ.).
- [5] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [6] Akhatov A.G. Ecology and International law. M.: AST-PRESS, 1996, 512 (In Russ.).
- [7] Vystrobets E.A. International cooperation in the field of environment and natural resources. M.: Izdatelstvo MNEPU, 2000, 112 (In Russ.)
- [8] Lucena P., Vadillo J.M., Joseana J.J., J.Appl.Spectrosc., 2001, Vol.55, 3, P.267-272. (In Eng.)
- [9] Haggin I., Chem. & Eng.News., 1993, Vol.71, 15, P. 34-36. (In Eng.)
- [10] Krylov O.V, Tretyakov V.Ph., Catalysis in Industry, 4, 2007, P.44-54. (In Russ.).
- [11] Zhenjin K., Zhenchuan K., Journal of Rare Earths, 2006, Vol.24, P.314 – 319. (In Eng.)
- [12] Karakas G., Mitome-Watson J., Ozkan U., Catal. Commun., 2002, Vol.3, 5, P.199-206. (In Eng.)
- [13] Silva R. , Cataluña R., Martínez-Arias A., Catalysis Today, 2009, Vol., 143, 3-4, P. 242-246. (In Eng.)
- [14] Tretyakov V. Ph., Burdeynaya T.N., Matyshak V.A., Glebov L.S. Environmental catalysis: Achievements and Prospects, 17 Mendeleevskii congress on General and Applied Chemistry, Kazan, September 21-26, 2003. Abstracts, Kazan. 2003-P.469. (In Russ.).
- [15] Runduo Zhang, Housbang Alamdari, Serge Kaliaguine, Appl.Cat.B:Environmental., 200., Vol.72, P.331-341(In Eng.)

[16] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., "Catalysis: Fundamentals and Application", Novosibirsk, 2007, Book of Abstracts, Vol.II., P.532-534. (In Eng.)

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

[18] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T. and Kalykberdiyev M.K., *Int. J. Chem. Sci.*, Vol.14, 1, 2016, 206-212. (In Eng.)

[19] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V., *15th International Congress on catalysis ICC15*, Germany, Munich, 2012, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)

[20] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., *International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM*, Greece, Corfu, 2007, P.168-169. (In Eng.)

Л.Р.Сасыкова^{1,2}, А.Налибаева¹ и Ш.А.Гильмундинов¹

¹ Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан,

² әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

ШЫНАЙЫ ЖАҒДАЙЛАРДАҒЫ ЭКСПЛУАТАЦИЯ КЕЗІНДЕ ПАЙДАНЫЛҒАН ГАЗДАРДЫ ТАЗARTУҒА АРНАЛҒАН МЕТАЛДЫҚ БЛОКТАРДАҒЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ СЫНАУ

Аннотация. Көліктің пайдаланылған газдарын тазартуда катализдік әдіс неғұрлым тиімді құрал ретінде саналады. Монолиттік блоктар – экологиялық мәселелерді шешуде пайдаланылатын катализаторлардың неғұрлым қолайлы тасымалдаушылары. Мақалада дизель отынында жұмыс істейтін КамАЗ жүк көлігіне сынақталатын, арналары кәрез құрылымды металдық тасымалдаушылардағы толық өлшемді блоктық катализаторларды өндіру туралы деректер келтірілген. Сыныққа диаметрі 220 мм және биіктігі 90 мм болатын екі цилиндрлік блоктық тасымалдауыштар дайындалды. Минималды бос жүріс кезіндегі пайда болатын пайдаланылған газдардың құрамында зиянды шығындылардың болуы номиналдық күш режиміндегі алдын ала қыздырылған қозғалтқышта қана ескерілді. Газ тәріздес зиянды шығындылардың, соған қоса азот оксидінің (NO_x), жалпы көмірсутектердің (CH_x) және көміртегі оксидің (CO) концентрациялары I класты көпкомпонентті газоанализатор «Автотест-02.03» көмегімен анықталды. Жұмыстың нәтижесінде катализдік нейтрализатормен дизелдік қозғалтқыштың жабдықталуы зиянды заттардың шығуын нейтрализаторсыз қозғалтқышқа карағанда: NO_x -33%, CH_x -82%, CO -98%-ға (2200 об/мин кезінде) кемітті. Минималдық бос жүріс режимінде (800 об/мин) нейтролизатордың тиімділігі NO_x -59%, CH_x -86%, CO -99%-ды құрады.

Түйін сөздері: экология, катализатор, пайдаланылған газ, дизельдік генератор, КамАЗ.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 126 – 134

UDC 665.6+66.097+541.128:665.658.2+665.654.2+665.664.4+661.183.6+66.095.217+
66.095.253.7

L.R.Sassykova^{1,2}, M.K.Kalykberdiyev¹, Zh.T.Basheva¹, A.T.Massenova^{1,2}

¹JCC «D. V. Sokol'skii Institute of Fuels, Organic Catalysis & Electrochemistry»,

²al-Farabi Kazakh National University

e-mail: larissa.rav@mail.ru

LIQUID PHASE HYDROGENATION OF GASOLINE FRACTIONS AT ELEVATED PRESSURE

Abstract. The purpose of research is the development of catalysts for catalytic liquid-phase hydrogenation of gasoline fractions of Atyrau Refinery LLP (hydrodearomatization) at elevated hydrogen pressure. Selective effective catalysts on the basis of the metals of platinum group supported on various carriers are synthesized. The hydrogenation of two gasoline fractions of Atyrau Refinery LLP: Stable catalysate LH (0.37% benzene), straight-run gasoline AVT (3.18% benzene) is studied. Data on the group composition of the organic substances in gasolines show that after the catalytic hydrogenation the benzene is absent, the content of aromatic compounds decreased from 32.5 to 55.12% (wt.). The content of olefins is reduced from 0.23 to 0.11% (wt.) and paraffins content is decreased from 12.41 to 11.99% (wt), and the amount of isoparaffins increased from 30.08 to 34.09% (wt). naphthene content increased from 2.12 to 10.14% (wt). Octane number of petrol fractions after hydrogenation practically unchanged, while the benzene content decreased from 3.18% (initial sample) to the total absence in the samples. Catalysts were studied by the complex physical and chemical methods.

Keywords: catalysts, hydrogenation, an autoclave, gasoline, aromatic ring.

УДК 665.6+66.097+541.128:665.658.2+665.654.2+665.664.4+661.183.6+66.095.217+
66.095.253.7

Л.Р.Сасыкова^{1,2}, М.К.Калыкбердиев¹, Ж. Т.Башева¹, А.Т.Масенова^{1,2}

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

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ЖИДКОФАЗНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Аннотация. Цель исследования- разработка катализаторов для каталитического жидкофазного гидрирования бензиновых фракций ТОО АНПЗ (гидродеароматизация) при повышенном давлении водорода. Синтезированы селективные эффективные катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенных на различные носители. Изучено гидрирование двух бензиновых фракций ТОО АНПЗ: Стабильный катализат ЛГ (0,37% бензола), прямогонный бензин АВТ (3,18 % бензола). Данные по групповому составу органических веществ в бензинах показывают, что после каталитического гидрирования в бензиновых фракциях бензол отсутствует, содержание ароматических соединений уменьшилось с 55,12 до 32,5% (масс.). Содержание олефинов снизилось с 0,23 до 0,11% (масс), а содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс), а количество изопарафинов увеличилось с 30,08 до 34,09% (масс). Содержание нафтенов увеличилось с 2,12 до 10,14% (масс). Октановые числа бензиновых фракций после гидрирования практически не изменились, тогда как содержание бензола снизилось от 3,18% (исходный образец) до

полного отсутствия в пробах. Катализаторы изучены комплексом физико-химических методов исследования.

Ключевые слова: катализаторы, гидрирование, автоклав, бензин, ароматическое кольцо.

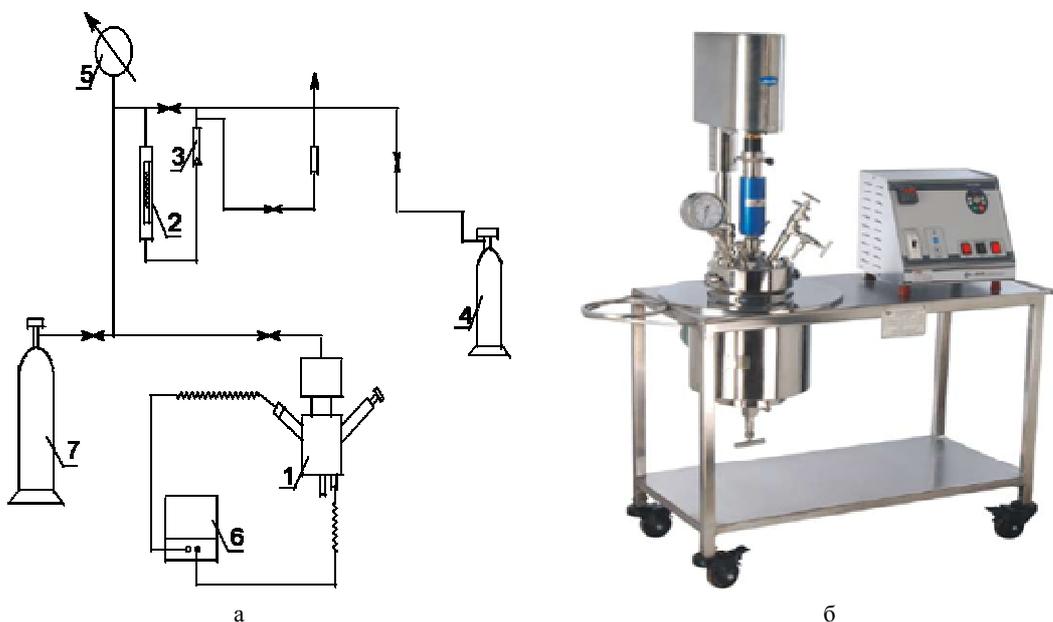
Введение

Бензины являются одним из главных видов горючего для двигателей современной техники, поэтому в настоящее время производство бензинов входит в число основных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности. Успешность в развитии этой отрасли в значительной мере определяет стратегический потенциал любой страны [1-6]. Общеизвестно, что экологические нормы по качеству бензинов, и в частности, содержанию ароматических углеводородов в автомобильных бензинах, от года к году ужесточаются [7-11]. В результате каталитического гидрирования прямогонных бензиновых фракций улучшаются эксплуатационные характеристики нефтяных топлив, масел и сырья для нефтехимической переработки [3-6, 12-14]. Таким образом, разработка высокоэффективных катализаторов и исследование каталитического гидрирования (гидродеароматизации), обеспечивающих гидрирование бензола и полициклических ароматических углеводородов в бензиновых фракциях, улучшающие состав и экологические свойства бензинов - это перспективная и актуальная задача.

Целью настоящего исследования являлась разработка катализаторов для проведения процесса, улучшающего эксплуатационные качества бензинов: каталитического жидкофазного гидрирования бензиновых фракций ТОО АНПЗ (гидродеароматизация) при повышенном давлении водорода.

Экспериментальная часть

Жидкофазную гидрогенизацию ароматического кольца в бензиновых фракциях проводили при повышенном давлении водорода на кинетической установке высокого давления (КУВД) (рис.1, а) и в автоклаве - аппарате для проведения процессов при повышенном давлении с нагревом фирмы «Amar Equipment Ltd» (рис.1, б).

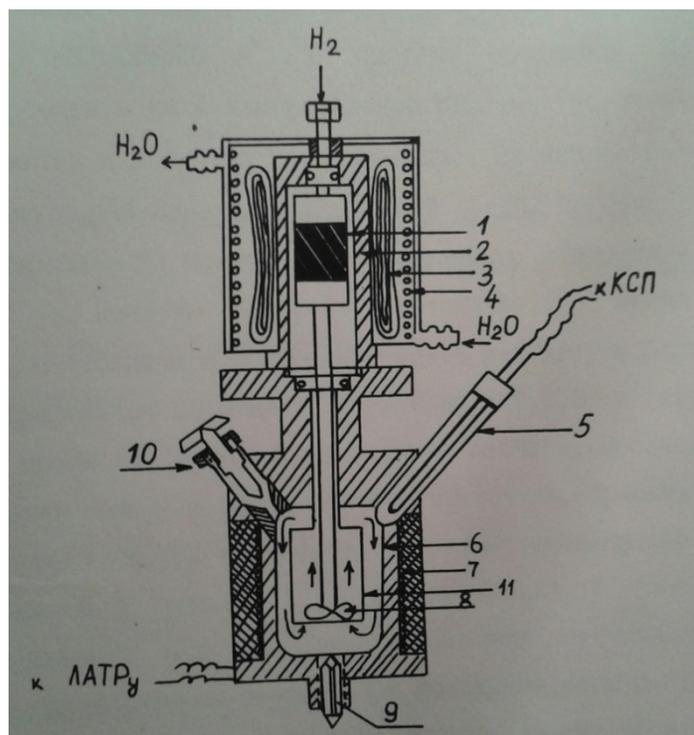


а) Кинетическая установка высокого давления: 1-Усовершенствованный автоклав Вишневого ; 2-измерительная бюретка; 3- уравнильная ёмкость; 4- буферная ёмкость; 5- образцовый манометр; 6- КСП; 7- баллон с водородом;
б) Автоклав для гидрирования при повышенном давлении водорода фирмы Amar Equipment, производство-Индия
Рисунок 1 - Аппаратура для проведения жидкофазной гидрогенизации бензиновых фракций

Основная часть КУВД (рис.1) - усовершенствованный автоклав Вишневого (1) из титана ВТ-3 (общий объем - 60 мл) с герметичным электроприводом, турбинной мешалкой (скорость вращения - 2800 об/мин., интенсивность перемешивания - 40 тыс. Re). Для определения объема водорода, идущего на гидрогенизацию, в системе имеется измерительная бюретка (2). Расчет проводится по изменению столба жидкости (воды), залитой в бюретку и в уравнильный сосуд

(3). Уравнительный сосуд служит в качестве буферной емкости для жидкости при измерениях расхода водорода в ходе гидрирования. Буферная емкость (баллон объемом 5дм³) предназначена для поддержания постоянного гидравлического давления водорода в системе (4). Обогрев автоклава проводится электропечью с помощью хромель-копелевой термопары и КСП (6) для определения и поддержания температуры в системе с точностью до 2°С. Водородный баллон (7) соединен с установкой через вентили тонкой регулировки.

Опыты осуществляли в изобарно-изотермическом режиме по методике [15-18]. Порядок проведения процесса гидрирования был следующий. В автоклав Вишневого через штуцер 10 (рис.2) загружали точно взвешенное на аналитических весах количество катализатора с растворителем. Автоклав закрывали и осуществляли его "промывку" водородом из буферной емкости 3 раза. Затем устанавливали по манометру необходимое давление водорода, включали перемешивающее устройство и насыщали катализатор 30 мин. После этого перемешивание отключали, сбрасывали давление в автоклаве и вводили гидрируемое соединение с растворителем. Далее в системе создавали необходимое давление, температуру, затем после установки уровня воды в измерительной бюретке на нулевой отметке включали перемешивание. За начало реакции принимали начало перемешивания реакционной среды. Процесс гидрирования фиксировали по количеству поглощенного водорода в единицу времени (60 с.). Во время реакции отбирались пробы для хроматографического анализа. По окончании поглощения водорода перемешивание отключали, сбрасывали давление через гидрозатвор в атмосферу, а катализат (конечную пробу) сливали через нижний конусный вентиль и после отфильтровывания от катализатора, анализировали.



1 – ротор, 2 – экранирующая гильза, 3 – статор, 4 – охлаждение статора, 5 – термопара, 6 – корпус реактора, 7 – электрообогрев, 8 – винтовая мешалка, 9 – нижний конусный вентиль, 10 – узел для ввода катализатора, растворителя и гидрируемого соединения, 11 – направляющий стакан

Рисунок 2-Схема усовершенствованного автоклава Вишневого с герметичным электроприводом

Результаты опытов по восстановлению бензиновых фракций оформляли в виде кривых по прямоугольной системе координат, где по оси абсцисс откладывали продолжительность опыта в мин. (τ), по оси ординат-объем поглощенного водорода в см³. Для качественного и количественного анализа исходных соединений и продуктов реакции использовали метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ), йодометрическое титрование и метод анилиновой точки.

Хроматографический анализ исходных соединений и продуктов их превращения проводился на хроматографах: 1) Кристалл 4000 М (Йошкар-Ола, Россия) : капиллярная колонка Zebtron ZB-1 (30 ml x 0,53 mm ID x 5,00 μ m, жидкая фаза – 100% диметилсилоксан, газ-носитель-гелий, детектор-пламенно-ионизационный, 2) газо-жидкостной хроматограф «3700»: набивная колонка с неподвижной фазой 15% Карбовакс -1500. ГЖХ анализ бензиновых фракций проводился согласно [19]. Общее время ГЖХ анализа - 90-120 мин. Пробу углеводорода или бензина вводили в хроматограф, каждый получаемый пик идентифицировали путем сравнения его индекса удерживания по таблице или визуально путем сравнения со стандартными хроматограммами. Данный метод позволяет проводить определение индивидуального состава углеводородов при концентрации не менее 0,05% по массе. Углеводородные компоненты, элюирующие после C_{13+} , определяются как одна группа. Применение низкотемпературного термостатирования позволяет осуществлять определение компонентов автомобильных бензинов, включая оксигенаты. Массовую концентрацию каждого углеводородного компонента определяли по нормализованной площади и коэффициентам чувствительности. Пики, проявляющиеся после н-нонана, суммировали и записывали как C_{10} . Ручной отбор проб бензиновых фракций осуществляли по инструкции [20]. После отбора пробы контейнер закупоривали. Образец охлаждали приблизительно до 4°C и поддерживали эту температуру непосредственно до проведения анализа. Переносили аликвоту охлажденного образца в предварительно охлажденную виалу с прокладкой и герметизировали ее. Образец для испытания отбирали шприцем непосредственно из герметично закрытой виалы, используя ручной ввод пробы. Пробу бензина хранили в холодильнике. Определение октанового числа проводилось по моторному и исследовательскому методам.

Катализаторы для гидрирования бензиновых фракций синтезировали путем нанесения соответствующих соединений активных металлов на основе металлов платиновой группы на различные носители (оксид алюминия Al_2O_3 (модификации γ), силикагель (SiO_2), активированный уголь) методом пропитки. Носители были измельчены, отобраны фракции с размером частиц 0,1 и 0,2 мм. Фракции носителей промывали дистиллированной водой при 80°C и сушили при 100°C.

Для проведения стадии пропитки готовили водный 1%-ный раствор с соединением, содержащим активный компонент. Далее прикапывали раствор с активным компонентом с заданной скоростью в определенном температурном режиме при интенсивном перемешивании. Двух-компонентные катализаторы (на основе Pd-Pt, Rh-Pt, Pd-Rh) готовились совместной пропиткой носителя растворами соответствующих соединений. Для этого брались два раствора с активными компонентами, затем проводили прикапывание одновременно из двух капельных воронок при интенсивном перемешивании, и таким образом происходило осаждение носителя. При приготовлении образцов состава Pd-Pt также использовали 2%-ный раствор Na_2CO_3 . Раствор соды добавляли по каплям после стадии пропитки носителя растворами соединений, содержащими активный компонент. Расчет количества воды для приготовления 2%-ного раствора Na_2CO_3 осуществляли с учетом наличия воды в гидрате. Приготовленный раствор соды прикапывали в стакан с носителем и раствором активного компонента до достижения среды раствора pH=8 (контроль по универсальному индикатору).

Катализаторы оставляли на ночь для завершения пропитки носителя. Далее промывали катализаторную массу дистиллированной водой от ионов хлора. Для этой процедуры использовали водоструйный насос, колбу Бунзена и воронку Бюхнера. Окончание промывки катализатора проверяли по качественной реакции с $AgNO_3$ - в случае наличия даже следов хлора смывочный раствор при добавлении $AgNO_3$ окрашивался в белый цвет.

Сушку катализаторов в заданном температурном режиме проводили в сушильном шкафу. Некоторые образцы катализаторов восстанавливали в токе водорода при 200°C в кварцевой печи. Если во время восстановления были замечены даже незначительные количества HCl, повторяли процедуру промывки катализатора от ионов Cl. Приготовленные катализаторы охлаждали до комнатной температуры и помещали в бюксы. Бюксы с катализаторами хранили в эксикаторах.

Перед каждым опытом катализаторы в условиях, необходимых для проведения опыта, в среде растворителя восстанавливали водородом в течение 30 мин.

Реакции проводили с электролитическим водородом из баллона (99,8%), для газофазной хроматографии (ГЖХ) применяли гелий (99,992 %) из баллона. В качестве растворителей использовали изо-пропанол и гексан марки "хч".

Результаты и их обсуждение

В работе изучено гидрирование бензинов двух марок: Стабильный катализат ЛГ, (0,37% бензола), прямогонный бензин АВТ (3,18% бензола) ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Установлено, что на катализаторах состава Rh-Pd и Rh-Pt уже в первые минуты процесса происходит гораздо большее поглощение водорода, чем на катализаторах другого состава. Результаты конечных проб показали, что уменьшилось содержание и бензола, и ароматических соединений (суммарно). Изучено гидрирование бензиновых фракций при различных давлениях водорода на самом активном и стабильном катализатора - Rh-Pt(9:1)/Al₂O₃. С увеличением давления водорода в интервале 0,5-5,0 МПа время процесса снижается в 2 раза. Бензол с содержанием 0,06% был обнаружен только при давлении 3,0 МПа, при других давлениях водорода бензол в конечной пробе отсутствовал. В результате гидрирования бензиновых фракций содержание ароматических соединений в конечных пробах было в пределах 32,5-34,6%. Порядок реакции по водороду согласно билогарифмической зависимости скорости от давления к моменту поглощения 1 моля водорода близок к 1.

В табл. 1, 2 приведены данные по гидрированию бензиновых фракций на различных катализаторах. Представлены данные по количественному и качественному составу исходных бензиновых фракций и после гидрирования. На рис.3 представлена хроматограмма исходного образца бензина Стабильный катализат ЛГ. На рис.4 показана хроматограмма образца бензина после гидрирования. Видно, что пик бензола отсутствует.

Таблица 1 - Гидрирование бензиновых фракций ТОО АНПЗ на различных катализаторах при P_{H₂} =4,0 МПа, T=25°C в гексане.
V бензиновой фракции=30,0 мл, Vрастворителя=10,0 мл.

№ п/п	Катализатор	Фракция бензина	Содержание компонентов, % масс.			
			бензол		ароматические соединения (суммарно)	
			исходная проба	после гидрирования	исходная проба	после гидрирования
1	2% Rh-Pt/ HУ (80)	Стабильный катализат ЛГ	3,18	0,2	55,12	37,2
		Прямогонный бензин АВТ	0,37	0,1	9,93	5,25
2	5% Rh-Pt/ Al ₂ O ₃	Стабильный катализат ЛГ	3,18	0,0	55,12	32,8
		Прямогонный бензин АВТ	0,37	0,0	9,93	4,8
3	2% Pt/ HZSM-5 (30)	Стабильный катализат ЛГ	3,18	1,2	55,12	42,0
		Прямогонный бензин АВТ	0,37	0,0	9,93	5,4
4	2 % Pt/ HZSM-5 (80)	Стабильный катализат ЛГ	3,18	1,0	55,12	40,9
		Прямогонный бензин АВТ	0,37	0,05	9,93	5,1
5	0,5% Rh-Pd/ Al ₂ O ₃	Стабильный катализат ЛГ	3,18	1,5	55,12	40,0
		Прямогонный бензин АВТ	0,37	0,2	9,93	6,1
6	2% Pd-Cu/C	Стабильный катализат ЛГ	3,18	2,0	55,12	42,0
		Прямогонный бензин АВТ	0,37	0,3	9,93	6,4

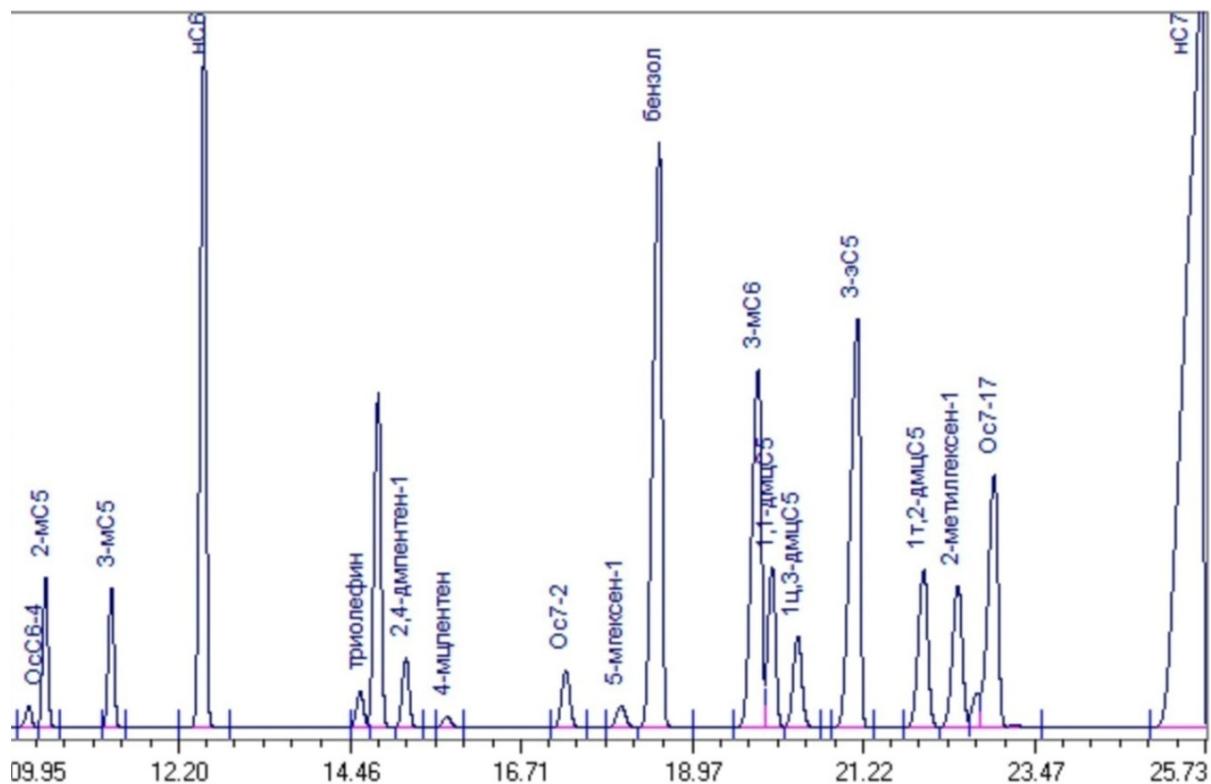


Рисунок 3 – Хроматограмма исходного образца бензина. Стабильный катализат ЛГ

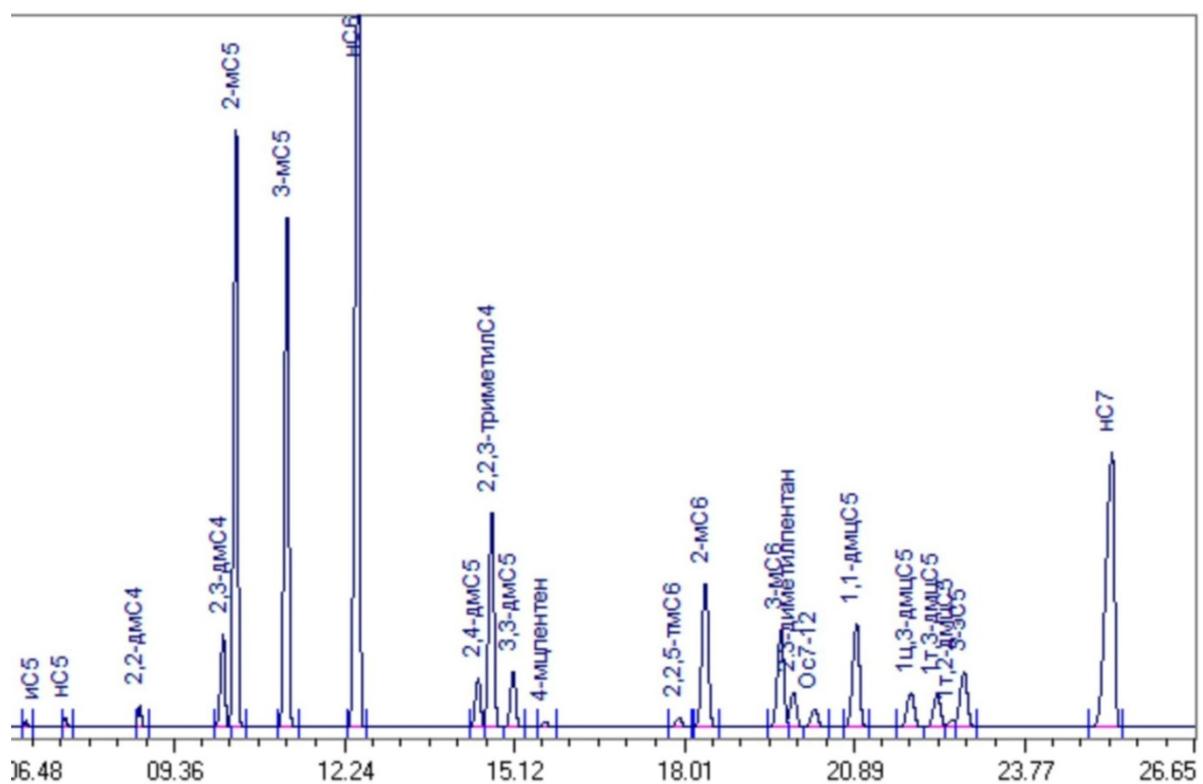


Рисунок 4 – Хроматограмма образца бензина. Стабильный катализат ЛГ после гидрирования

Таблица 2 – Групповой состав углеводородов в бензиновой фракции Стабильный катализат ЛГ до и после гидрирования на 0,5% Rh-Pt/ Al₂O₃

Фракция бензина	Содержание углеводородов, % масс. / % объемн.					
	парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	ароматические соединения(сумм.)	бензол
Стабильный катализат ЛГ (исходный)	12,41/ 14,78	30,08/34,09	0,23/0,25	2,12/2,30	55,12/56,76	3,18/2,78
Стабильный катализат ЛГ (после гидрирования)	11,99/10,55	34,09/37,45	0,11/0,12	10,14/8,21	32,51/33,47	0/0

Данные по групповому составу органических веществ в бензинах показывают, что после каталитического гидрирования бензол отсутствует, содержание ароматических соединений уменьшилось с 55,12 до 32,5% (масс.). Содержание олефинов снизилось с 0,23 до 0,11% (масс), а содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс), а количество изопарафинов увеличилось с 30,08 до 34,09% (масс). Содержание нафтенных увеличилось с 2,12 до 10,14% (масс).

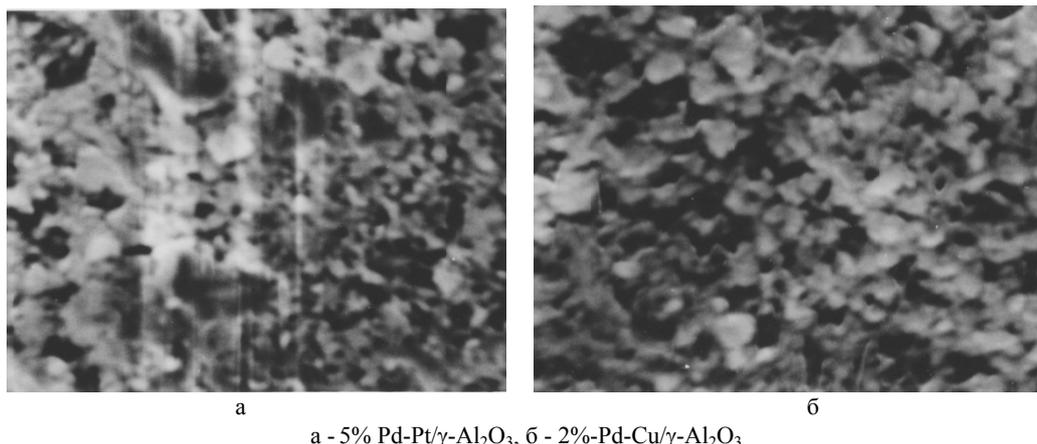
В ТОО «Независимый центр Экспертизы Нефтепродуктов ORGANIC» (Алматы, Казахстан) были определены октановые числа бензиновых фракций до гидрирования и после гидрирования. Октановое число по исследовательскому методу Стабильного катализата и до и после гидрирования не изменилось и равно 94 единицы; октановое число по моторному методу до реакции - 82,6, после реакции -82,7. У фракции прямогонного бензина АВТ октановое число по исследовательскому методу до и после опыта - 60, а по моторному методу - 50. Данные по октановым числам свидетельствуют о том, что процедура гидродеароматизации бензинов не снижает их октанового числа.

Образцы синтезированных катализаторов исследованы комплексом физико-химических методов исследования электронная микроскопия (растровая и проникающая), БЭТ, порометрия. Удельная площадь поверхности разработанных катализаторов на основе различных металлов платиновой группы - в пределах значений 175,0-290,0 м²/г. Добавление второго металла незначительно снижает удельную площадь.

В качестве примера приводим результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии одного из носителей катализаторов Al₂O₃ (рис.5). Данные ЭМ, полученные в работе, показывают, что структура носителя Al₂O₃ состоит из игольчатых кристаллических образований размером 200-300Å, удельной площадью S=117,9 м²/г и размером пор - 400Å. Рисунок 6 показывает ЭМ-снимки некоторых нанесенных на Al₂O₃ катализаторов для гидрирования бензиновых фракций (рис.6).

Рисунок 5-Электронно-микроскопический снимок -γ-Al₂O₃

Результаты анализа и определения физико-химических характеристик катализаторов показывают, что синтезированные катализаторы обладают развитой поверхностью и значительным объемом пор.



а - 5% Pd-Pt/ γ -Al₂O₃, б - 2%-Pd-Cu/ γ -Al₂O₃

Рисунок 6 – Электронно-микроскопические снимки различных нанесенных катализаторов, использованных для гидрирования бензиновых фракций

Выводы

Таким образом, разработаны селективные эффективные катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенных на различные носители. Изучено гидрирование двух бензиновых фракций ТОО АНПЗ: Стабильный катализат ЛГ (0,37% бензола), прямогонный бензин АВТ (3,18% бензола). Данные по групповому составу органических веществ в бензинах показывают, что после каталитического гидрирования в бензиновых фракциях бензол отсутствует, содержание ароматических соединений уменьшилось с 55,12 до 32,5% (масс.). Содержание олефинов снизилось с 0,23 до 0,11% (масс), а содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс), а количество изопарафинов увеличилось с 30,08 до 34,09% (масс). Содержание нафтенов увеличилось с 2,12 до 10,14% (масс). Октановые числа бензиновых фракций после гидрирования практически не изменились, тогда как содержание бензола снизилось от 3,18% (исходный образец) до полного отсутствия в пробах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Данилов А.М., Емельянов В.Е. *Высокооктановый бензин: как сделать?* // [http:// www.newchemistry.ru](http://www.newchemistry.ru)
- [2] Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Матьшак В.А., Глебов Л.С. Экологический катализ: достижения и перспективы // 17 Менд.съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003:Тезисы докл., Казань:Типогр. «Центр операт.печ.», 2003.-С.469.
- [3] Юркина О.В., Краев Ю.Л. Гидрирование ароматических углеводородов средних нефтяных дистиллятов на палладий содержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. -2002. - № 11. – С. 8-11.
- [4] Темкин М.И., Мурзин Д.Ю., Кулькова Н.В. О механизме жидкофазного гидрирования бензольного кольца // Кинетика и катализ.- 1989.- Т.30, № 3.- С. 637-643
- [5] Юркина О.В., Краев Ю.Л., де Векки А.В. Гидродеароматизация керосиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003.- № 1.- С. 24-26.
- [6] Гальперин Л.Б., Федоров А.П., Маслянский Г.Н. и др. Одностадийный процесс гидродеароматизации реактивных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 1974 - №11. - С.42.
- [7] Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа.-2001.- №1.- С.20-29.
- [8] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [9] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [10] Кароль И.Л., Киселев А.А. Оценка ущерба "здоровью" атмосферы // Природа.- 2003.- №6.- С.18-21.
- [11] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of presious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [12] Розовский А.Я., Лин Г.И. Проблемы получения моторных топлив из альтернативного сырья // Изв.РАН, сер.хим.-2004.-№11.-С.2352-2363.
- [13] Bertolacini R.J. Valence state of platinum-alumina catalysts//Nature.-1961.-V.92.-P.1179-1180.
- [14] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation // Appl.Catalysis. A. - 1999. -Vol.185. - P.199-201.
- [15] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts //4-th European Congress on Catalysis. Europacat- IV, Rimini,Italy (Sept.1999). Book of Abstracts, P/028, P.228.
- [16] Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М., Башева Ж.Т., Касенова Д.Ш. Синтез селективных катализаторов гидрирования ароматических углеводородов под давлением // Научно-практическая конференция, посвящ. 50-летию

Нижнекамского нефтехимического института «Проблемы и перспективы развития химии, нефтехимии и нефтепереработки» 25 апреля 2014г., Сборник трудов. /Нижнекамск. -С. 172-174.

[17] Frolova O.A., Massenova A.T., Sassykova L.R., BashevaZh.T., Baytazin E., Ussenov A. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan, *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2), 2014, 625-634.

[18] Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т., Жумабай Н.А., Рахметова К.С. Гидрирование ароматического кольца в ароматических нитросоединениях, углеводородах и бензинах // Изв. НАН РК, серия химии и технологии, 2016, 1, 64-72.

[19] ГОСТ Р 52714-2007

[20] ASTM Д 4057: 95 (2000). Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов.

REFERENCES

[1] Danilov A.M., Emelyanov V.E., High-octane gasoline: how to do? <http://www.newchemistry.ru> (In Russ.).

[2] Tretyakov V. Ph., Burdeynaya T.N., Matyshak V.A., Glebov L.S. *Environmental catalysis: Achievements and Prospects, 17 Mendeleevskii congress on General and Applied Chemistry*, Kazan, September 21-26, 2003. Abstracts, Kazan. 2003-P.469. (In Russ.).

[3] Yurkina O.V. and Krayev Y.L. Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons of Middle Oil Distillates by Palladium Containing Catalysts, *Refining and Petrochemicals*, 2002, 11, 8-11. (In Russ.).

[4] Temkin M.I., Murzin D.Yu., Kul'kova N.V. About the mechanism of liquid-phase hydrogenation of benzene ring, *Kinetics & Catalysis*, 1989, 30 (3), 637-643. (In Russ.).

[5] Yurkina O.V., Krayev Y.L. and de Vecchi A.V., Hydrodearomatization of Kerosene Fractions, *Refining and Petrochemicals*, 2003, 1, 24-26 (In Russ.).

[6] Galperin L.B., Fedorov A.P., Maslyansky G.N. et al., Single-Stage Process of Hydrodearomatization of Jet Fuels, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1974, 1, 42. (In Russ.).

[7] Inozemtsev V.L., *Priroda*, 2001, 1, 20-29 (In Russ.).

[8] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. *Environmental Protection Agency*, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA. (In Eng.)

[9] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS, Astana, 2006 (In Russ.).

[10] Karol' I.L., Kisselev A.A. Assessment of damage to "health" of the atmosphere, *Priroda*, 6, 2003, p.18-21. (In Russ.).

[11] Gryaznov V., Serov Ju., 12th Int. Congress on Catalysis, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, 2000, P.1583-1588. (In Eng.)

[12] Rozovskii A.Y., Lin G.I., *Izv.RAN, ser.khim.*, 2004, 11, 2352-2363. (In Russ.).

[13] Bertolacini R.J., Valence state of platinum-alumina catalysts, *Nature*, 1961, 92, 1179-1180. (In Eng.)

[14] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et., Sulfur tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation, *Appl.Catalysis, A*, 1999, 185, 199-201. (In Eng.)

[15] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts, 4th European Congress on Catalysis, *Europacat- IV*, Rimini, Italy, 1999, Book of Abstracts, P/028, 228. (In Eng.)

[16] Sassykova L.R., Kalykberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Kassenova D.Sh., Synthesis of selective catalysts for hydrogenation of aromatic hydrocarbons under pressure, *Materials of scientific-practical conference, devoted to 50-th anniversary of Nizhnekamskii petrochemical institute "The problems and perspective of development of chemistry, petrochemistry and oil refining"*, 04, 25, 2014, Nizhnekamsk, 172-174. (In Russ.).

[17] Frolova O. A., Massenova A.T., Sassykova L.R., Basheva Zh.T., Baytazin E., Ussenov A. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan, *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2), 2014, 625-634. (In Eng.)

[18] Sassykova L.R., Kalykberdiyev M.K., BashevaZh.T., Massenova A.T., Zhumabai N.A., Rakhmetova K.S. The hydrogenation of the aromatic ring in the aromatic Nitrocompounds, hydrocarbons and gasolines, *News of National Academy of RK*, series of Chemistry and Technology, 2016, 1, 64-72. (In Russ.).

[19] ГОСТ Р 52714-2007, 2007. (In Russ.).

[20] ASTM D 4057:95, Guide to manual sampling of oil and oil product, 2000. (In Russ.).

Л.Р. Сасыкова^{1,2}, М.К. Калыкбердиев¹, Ж.Т. Башева¹, А.Т. Масенова^{1,2}

¹Д.В.Сокольский атындағы жанар май, органикалық катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан

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

БЕНЗИН ФРАКЦИЯЛАРЫН ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДА СҰЙЫҚ КҮЙДЕ ГИДРЛЕУ

Аннотация. Жұмыстың мақсаты – «АМӨЗ» ЖШС алынған бензин фракцияларын сутегінің жоғары қысымында сұйық күйде катализдік гидрлеу процесі үшін катализаторлар дайындау. Әр түрлі тасымалдаушыларға отырғызылған платина тобының металдары негізінде жасалған тиімді іріктемелі катализаторлар синтезделді. «АМӨЗ» ЖШС алынған 2 бензин фракциялары гидрлеу процесінде зерттелінді: Стабильді катализат ЛГ (0,37% бензол), тікелей айдалған бензин АВТ (3,18% бензол). Бензин құрамындағы органикалық заттардың топтық құрам мәліметтері бойынша каталитикалық гидрлеу процесінен соң, бензол бензин фракцияларының құрамында толығымен жойылған және ароматты қосылыстар мөлшері 55,12%-тен 32,5%-ке дейін төмендеді. Олефиндер мөлшері 0,23%-тен 0,11%-ке дейін төмендесе, парафиндер мөлшері 12,41% -тен 11,99%-ке дейін төмендеді, ал изопарафиндер мөлшері 30,08%-тен 34,09%-ке дейін өсті. Нафтен көмірсутектер мөлшері 2,12%-тен 10,14%-ке дейін өсті. Гидрлеу процесінен соң бензин фракцияларындағы бензол мөлшерінің толықтай жойылғанына қарамастан, бензин фракцияларының октан саны өзгермеді. Катализаторлар физикалық-химиялық зерттеу әдістер жиынтығы бойынша зерттелінді.

Түйін сөздер: катализаторлар, гидрлеу, автоклав, бензин, ароматтық сақина.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 135 – 143

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

**L.R.Sassykova^{1,2}, M.S.Nurakhmetova³, Sh.A.Gil'mundinov¹, A.S. Zhumakanova¹,
K.S.Rakhmetova¹, M.K. Kalykberdiyev¹, Zh.T.Basheva¹, A.T.Massenova^{1,2,3}**

¹JSC "D.V.Sokol'skii Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan;

²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

³Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

e-mail: larissa.rav@mail.ru

CATALYTIC SYNTHESIS OF ADDITIVES AND ECOLOGICALLY PURE FUEL

Abstract. The work purpose - development of a catalytic method of synthesis of the octane- raising component of additives – diisopropyl ether (DIPE) and catalytic systems for synthesis of environmentally friendly fuel – dimethyl ether (DME) from methanol. As carriers of catalysts the block metal carriers with a honeycomb structure of channels are used. Processes are studied with an atmospheric pressure. Synthesis of DIPE was investigated on catalysts of various acidity. Optimum composition of catalysts for synthesis of DIPE – on a basis of molybdenum - and nickel-containing compounds. DIPE yield in the interval of optimum temperatures (250-300°C) was equal to 62.0-68.5%. At methanol dehydration in DME were used the catalytic systems of various content, in particular, on the basis of zeolites. Activity of H-ZSM-5 with the module SiO/Al₂O₃=32 of the catalyst was within 80-82%, after 30 hours of work an efficiency of this catalyst has decreased by 20%. Productivity of the zirconium of H-ZSM-5 zeolite modified by oxide is more, than on the Cu and Ni oxides which are contained in zeolites also was equal to 84%. Dehydrating ability of the ZrO-ZSM-5 catalyst within 36 hours was remained at the level of 74%. The superficial promotion of block catalysts oxides with nickel and zirconium allows to keep activity to 90% (on DME). Rare earth elements in the catalyst (La-Y, Ce-Y, Nd-Y) stabilize its activity. The highest selectivity on DME (97.4%) was revealed for sample La-Y. For vanadium-molybdenum catalyst supported on alumina, the maximum yield of DME - 87% at 300°C. The developed highly effective catalysts allow synthesizing the DIPE to yield up to 65-68.3% and reaching the selectivity to DME with 85-97%.

Keywords: motor transport, alternative fuel, additives, dimethyl ether, diisopropyl ether, catalysts, metal blocks.

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

**Л.Р.Сасыкова^{1,2}, М.С.Нурахметова³, Ш.А. Гильмундинов¹, А.С. Жумаханова¹,
К.С.Рахметова¹, М.К.Калыкбердиев¹, Ж.Т.Башева¹, А.Т.Масенова^{1,2,3}**

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

²Казахский национальный университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

³Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРИСАДОК И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТОПЛИВА

Аннотация. Цель работы - разработка каталитического метода синтеза октаноповышающего компонента присадок – диизопропилового эфира (ДИПЭ) и каталитических систем для синтеза экологически чистого топлива – диметилового эфира (ДМЭ) из метанола. В качестве носителей

катализаторов использованы блочные металлические носители с сотовой структурой каналов. Процессы изучены при атмосферном давлении. Синтез ДИПЭ исследовали на катализаторах различной кислотности. Оптимальный состав катализаторов для синтеза ДИПЭ – на основе молибден- и никельсодержащих соединений. Выход ДИПЭ в области оптимальных температур (250-300°C) составлял 62,0-68,5%. При дегидратации метанола в ДМЭ использовали каталитические системы различного состава, в частности, на основе цеолитов. Активность H-ZSM-5 с модулем $\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3=32$ катализатора была в пределах 80-82%, после 30 часов работы эффективность этого катализатора снизилась на 20%. Производительность модифицированного оксидом циркония цеолита H-ZSM-5 больше, чем на оксидах Cu и Ni, содержащихся в цеолитах, и составляет 84%. Дегидратирующая способность катализатора ZrO-ZSM-5 в течение 36 часов сохраняется на уровне 74%. Поверхностное промотирование блочных катализаторов оксидами никеля и циркония позволяет сохранять активность до 90 % (по ДМЭ). Редкоземельные элементы в катализаторе (La-Y, Ce-Y, Nd-Y) стабилизируют его активность. Наибольшая (97,4%) селективность по ДМЭ у образца La-Y. На молибден-ванадиевом катализаторе, нанесенном на оксид алюминия, максимальный выход ДМЭ - 87% при 300°C. Разработанные высокоэффективные катализаторы позволяют синтезировать ДИПЭ с выходом до 65-68,3% и ДМЭ с селективностью до 85-97%.

Ключевые слова: автотранспорт, альтернативное топливо, присадки, диметиловый эфир, диизопропиловый эфир, катализаторы, металлические блоки.

Введение

Автотранспорт - один из крупнейших загрязнителей окружающей среды. В масштабах республики доля автотранспорта в суммарных выбросах загрязняющих веществ в атмосферу всеми техногенными источниками достигает в среднем 40-45%. Для здоровья населения наибольшую опасность представляют выбросы автотранспортом канцерогенных веществ (сажа, бензол, свинец, 1,3-бутадиен) и опасных органических веществ (формальдегид, акролеин, толуол, ксилолы) [1-4]. Использование альтернативных экологически более чистых видов моторного топлива - один из основных путей снижения негативного влияния автомобиля на экологию. Интенсивные работы в этом направлении ведутся во всех развитых странах мира. Ведущие мировые автомобильные концерны инвестируют миллиарды долларов в развитие транспорта и технологий альтернативных видов моторных топлив и источников энергии. Так, например, в Бразилии 60% автомобилей работают на биоэтаноле, в Италии - около 1,5 млн. автомобилей используют пропан - бутан, в Аргентине - более 800 тыс. автомобилей работают на природном газе. Среди множества вариантов альтернативных видов топлив наиболее эффективный результат достигается при частичной замене традиционных видов моторного топлива на природный газ и синтетические жидкие углеводороды, получаемые из природного газа из-за своей низкой себестоимости и практической неограниченности ресурса для страны [5,6]. Использование в качестве моторного топлива метана, пропан - бутана, диметилового эфира позволяет уменьшить выбросы в атмосферу окиси углерода, углеводородов и окиси азотов на 30-70% по сравнению с обычными жидкими моторными топливами. Основу выбросов дизельных двигателей, работающих на традиционных видах дизельного топлива, составляют оксиды азота - самые агрессивные из всех компонентов отработанных газов, а при использовании в городском хозяйстве дизельные двигатели более экономичны, по-видимому, большое внимание будет уделено замещению традиционных дизельных топлив на диметиловый эфир (ДМЭ) [7-10]. ДМЭ обладает целым рядом преимуществ по сравнению с другими альтернативными топливами и даже дизельным топливом по следующим показателям: 1) химическим:- отсутствие валентных углерод - углеродных связей, что понижает склонность к сажеобразованию при горении; - содержанием около 35% связанного кислорода, что приводит к почти полному устранению дымности выхлопных газов; - высокое цетановое число ЦЧ = 55-60 (по сравнению с ЦЧ = 45-50 для дизельного топлива), которое обуславливает отличную самовоспламеняемость в условиях цилиндра дизеля, 2) физическим: - хорошая испаряемость, что приводит к быстрой газификации впрыскиваемых в цилиндры топливных струй, 3) экологическим: - снижение уровня выброса вредных выбросов с выпускными газами по оксидам азота - в 3-4 раза при практически бездымном выхлопе на всех режимах работы. Таким

образом, ДМЭ может стать в XXI веке одним из основных видов моторного топлива для дизелей во всем мире.

Повышение экологических требований к выбросам автомобильных двигателей и ужесточение условий эксплуатации современных двигателей внутреннего сгорания требует использования разнообразных присадок к моторному топливу [11,12]. Широкое распространение присадок к топливам связано с проблемой загрязнения окружающей среды выхлопными газами автомобилей. Присадка не должна ухудшать физико-химические и эксплуатационные свойства бензина, быть полностью совместимой с другими присадками. В настоящее время присадки являются неотъемлемым элементом высокой технической культуры производства и применения топлив. В большинстве западных стран получили развитие процессы производства высокооктановых компонентов, таких как алкилат, изомеризат, оксигенаты. В качестве октаноповышающих компонентов автомобильных бензинов также известны и широко используются оксигенаты - кислородсодержащие соединения: низкомолекулярные спирты, простые эфиры и их смеси [13].

Наиболее эффективные кислородсодержащие добавки в «реформулированные» бензины - простые эфиры, содержащие 5-6 атомов углерода, например метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ) и диизопропиловый эфир (ДИПЭ) (таблица 1). Эти соединения отличаются высоким октановым числом (дорожное ОЧ 102 - 110), хорошей растворимостью в бензине и низкой растворимостью в воде (1-4 масс.%), умеренное значение температуры кипения и упругости паров, а также снижение токсичности выхлопных газов автомобилей.

Таблица 1- Свойства простых эфиров C₅-C₆

Показатель	МТБЭ	ЭТБЭ	МТАЭ	ДИПЭ
Дорожное октановое число	110	109	102	105
Плотность при 20°C, кг/м ³	746	746	775	750
Содержание кислорода, % масс.	18,2	15,7	15,7	15,7
Температура кипения, °C	55	73	86	69
Упругость паров, кПа	56	28	21	35

Диизопропиловый эфир (C₆H₁₄O) (изопропиловый эфир, 2-изопропоксипропан) (CH₃)₂CH-O-CH(CH₃)₂ — простой алифатический эфир. ДИПЭ можно получить либо из пропилена и воды в присутствии серной кислоты либо дегидратацией изопропилового спирта серной кислотой. ДИПЭ, обладая похожими эксплуатационными свойствами с остальными эфирами, получаемыми реакцией этерификации изоолефинов метанолом (этанолом для ЭТБЭ), выгодно отличается от других эфиров гораздо большей доступностью олефинового сырья. Ресурсы пропилена в несколько раз превышают ресурсы изобутилена и изоамиленов. Кроме олефинов каталитического крекинга, есть возможность использовать пропилен из процессов пиролиза, отходы производства ацетона и изопропанола. ДИПЭ - перспективный заменитель МТБЭ, отличающийся от него нетоксичностью, меньшей летучестью и более низкой стоимостью производства. В недалеком будущем ДИПЭ будут неотъемлемым компонентом высокооктановых бензинов.

Цель работы - разработка каталитического метода синтеза октаноповышающего компонента присадок – ДИПЭ и каталитических систем для синтеза экологически чистого топлива, ДМЭ, из метанола.

Были приготовлены катализаторы различного состава на основе металлических блочных носителей по ранее разработанной в лаборатории методике [14-20].

Реакция превращения изо-пропанола в ДИПЭ проводилась при атмосферном давлении в проточной установке на блочном металлическом катализаторе, который размещается в кварцевом реакторе. Реактор с внутренним диаметром 10 мм обогревается электрической печью. Температуру в реакторе варьировали от 200 до 400°C и измеряли при помощи хромель-алюмелевой термопары.

Активность катализаторов определяли по величине конверсии изо-пропанола и выхода ДИПЭ. Хроматографический анализ исходных соединений и продуктов их превращения как в случае синтеза ДИПЭ, так и в случае получения ДМЭ, проводился на хроматографах Кристалл 2000М с капиллярной колонкой Zebron ZB-1 30 ml x 0,53 mm ID x 5,00 μm, жидкая фаза – 100% диметилсилоксан (газ-носитель-гелий, детектор- пламенно-ионизационный), Chrom 3700 и «Хром-5» с набивной колонкой с неподвижной фазой 15% Карбовакс -1500. Общее время анализа 15-20 мин.

Каталитические превращения изопропилового спирта исследовали на катализаторах различной кислотности (таблица 2). Реакцию проводили в интервале температур 150-300°C. Выявлено, что процесс необходимо проводить при температуре, не превышающей 300°C, поскольку селективность катализатора и выход ДИПЭ снижаются из-за образования побочного продукта- пропилена (рисунок 1).

Таблица 2 – Влияние состава катализатора на активность и селективность в реакции конденсации изопропанола в ДИПЭ при 200°C

Катализатор	Конверсия, %.	Селективность, % мол. ДИПЭ
3%Al ₂ O ₃ / NiO	6,2	24,0
3%Al ₂ O ₃ -NaY / NiO	26,3	28,2
3%Al ₂ O ₃ -SiO ₂ / NiO	29,8	29,7
3%Al ₂ O ₃ -SiO ₂ / Mo ₃	40,1	60,0
3%Al ₂ O ₃ -SiO ₂ / Mo ₃ - NiO	56,2	60,8

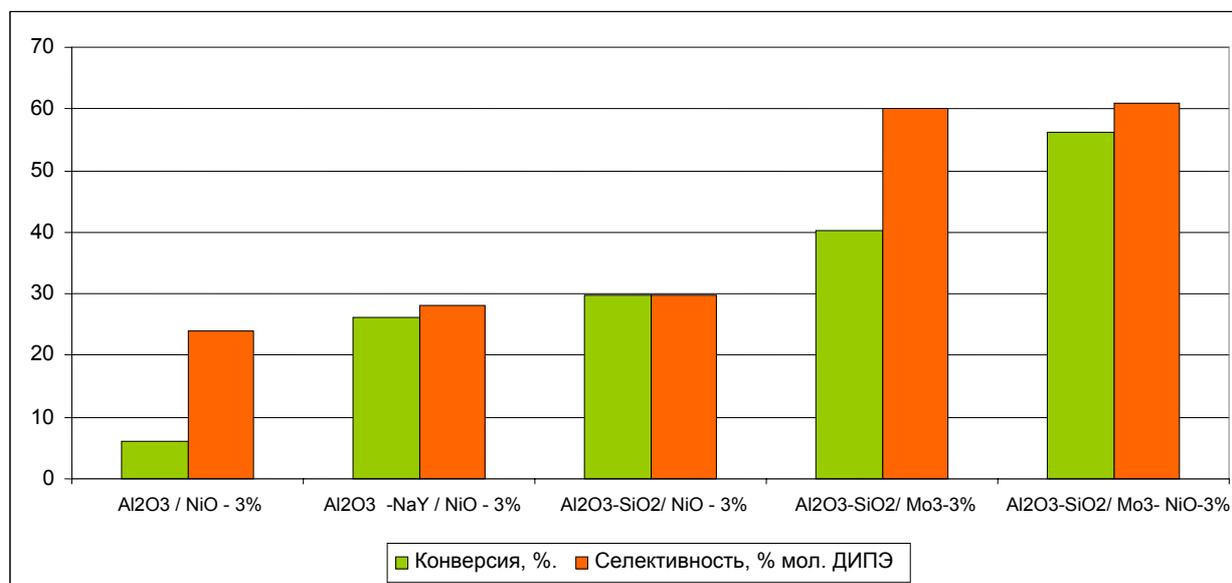


Рисунок 1- Зависимость активности и селективности катализаторов от их состава в реакции синтеза ДИПЭ из изо-пропанола

С ростом кислотности носителя при превращении изо-пропанола активность катализатора заметно увеличивается, а селективность по ДИПЭ незначительно снижается. При добавлении в состав катализатора оксида молибдена существенно увеличивается активность катализаторов. Оптимальный состав катализаторов для синтеза ДИПЭ – на основе молибден- и никельсодержащих соединений. На катализаторах состава 3%Al₂O₃/NiO и 3%Al₂O₃-NaY/NiO образуется сажа и активность катализатора снижается (рисунок 2). Выход ДИПЭ в области оптимальных температур (250-300°C) составлял 62,0-68,5%.

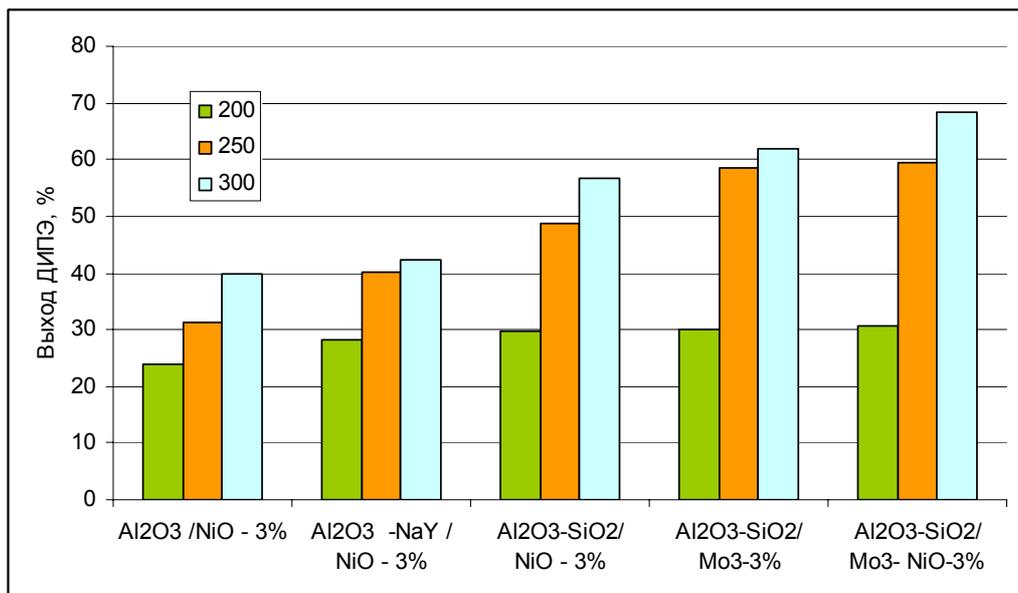
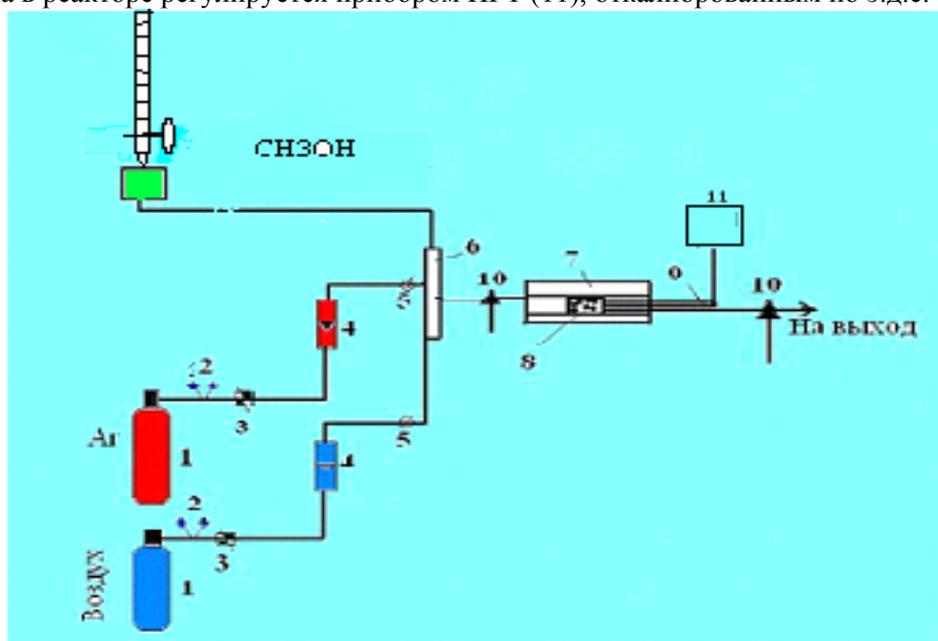


Рисунок 2 - Синтез ДИПЭ на никель-содержащих катализаторах при различных температурах

Реакция превращения метанола в ДМЭ проводилась при атмосферном давлении в проточной установке на блочном металлическом катализаторе, помещенном в кварцевый реактор (рисунок 3). Метанол в смеси с аргоном (или воздухом) подавали в реактор с помощью плунжерного насоса. Установка состоит из баллонов (1), содержащих аргон и сжатый воздух. В систему подается воздух, газы подаются из баллонов, затем через вентили тонкой регулировки (3) поступают на ротаметры (4), откалиброванные индивидуально под каждый газ и предназначенные для регулировки скорости подачи газа, который затем подается в смеситель (6), где газы перемешиваются и поступают в кварцевый реактор (7) диаметром 10 мм. Реактор обогревается трубчатой печью, температура в котором измеряется хромель-алюмелевой термопарой (9). Температура в реакторе регулируется прибором ИРТ (11), откалиброванным по э.д.с. термопары.



1 – Газовый баллон; 2 – Манометр; 3 – Вентиль тонкого регулирования; 4 – Ротаметр; 5 – Кран; 6 – Смеситель; 7 – Система обогрева; 8 – Катализатор; 9 – Термопара; 10 – Отборники проб до и после катализатора, 11 – ИРТ, 12 – Плунжерный насос, 13 – Бюретка с метанолом

Рисунок 3 – Установка для процесса дегидратации метанола в ДМЭ

Удельную поверхность катализаторов определяли на приборе Accusorb по адсорбции жидкого азота. Путем ионного обмена аммиаком порошок цеолита NaY с модулем Si/Al=5,1 переводили в H-форму. Удельная поверхность синтезированного цеолита составляла 420 м²/г. С помощью процедуры пропитки водными растворами нитратов Ce, La, Nd (температура раствора 90°C), а также механического перемешивания на диспергаторе IKA 11 C (при 3000 об./мин.) цеолита HY и оксидов PЗЭ проводили перевод цеолитов HY в редкоземельную форму. По данным эмиссионного спектрального анализа, содержание PЗЭ в цеолите составляет 1,9-2,0 вес.%. С целью исследования влияния кислотности носителя на выход ДМЭ из метанола был также использован катализатор на основе высококремнеземного цеолита H-ZSM-5 с модулем SiO/Al₂O₃=32. Общая кислотность катализатора была определена методом термодисорбции аммиака и составляла 0,35 ммоль/г. Удельная поверхность, измеренная методом BET, составила 372 м²/г. Конверсия метанола в ДМЭ исследовалась на этом катализаторе при 370°C и объемной скорости 800 ч⁻¹. Активность катализатора была в пределах 80-82%, после 30 часов работы эффективность этого катализатора снизилась на 20%. После обработки цеолита ZSM-5 0,2М раствором NaOH активность катализатора возросла до 92%. Через 70 часов работы активность катализатора H-ZSM-5 и ZSM-5, обработанного 0,2 М NaOH, снизилась, соответственно, до 50% и 10%. Таким образом, изменение кислотности цеолита раствором NaOH говорит о снижении термостабильности катализатора при введении щелочного металла.

Катализатор, приготовленный на высококремнеземном цеолите H-ZSM-5, был модифицирован оксидами Zr, Cu, Ni. Было установлено, что производительность модифицированного оксидом циркония цеолита H-ZSM-5 в процессе дегидратации метанола в ДМЭ больше, чем на оксидах Cu и Ni, содержащихся в цеолитах и составляет 84%. Введение оксида циркония в решетку приводит к ее стабилизации. При этом дегидратирующая способность катализатора ZrO-ZSM-5 в течение 36 часов сохраняется на уровне 74%.

В ходе эксперимента выявлено, что поверхностное промотирование блочных катализаторов оксидами никеля и циркония препятствует изменению текстуры катализаторов под действием реакционной среды, при этом сохраняется активность до 90 % (по ДМЭ).

Изучена активность и стабильность (в течение 7 часов) катализаторов на основе цеолитов, модифицированных различными металлами. Так, установлено, что присутствие редкоземельных элементов (образцы La-Y, Ce-Y, Nd-Y) в катализаторе стабилизирует его активность. Все катализаторы показали высокую селективность в реакции, наибольшая (97,4%) селективность по ДМЭ - у образца на основе La-Y. С целью исследования влияния кислотности носителя на выход ДМЭ из метанола был использован катализатор H-ZSM-5 с модулем SiO/Al₂O₃=32.

Изучена реакция дегидратации метанола в ДМЭ на Ni, Mo, V, Ni-Mo. Катализаторы исследовали в интервале температур 100-500°C. Наиболее активным в этом процессе оказался молибден-ванадиевый катализатор, нанесенный на оксид алюминия (таблица 3). Максимальный выход ДМЭ составил 87% при 300°C.

Таблица 3 – Испытание молибден-ванадиевого катализатора в процессе дегидратации метанола до ДМЭ при температурах 100-500°C

№ п/п	Температура, °C	Конверсия CH ₃ OH, %	Выход ДМЭ, %
1	100	100	0
2	200	80	30
3	300	20	87
4	400	22	76
5	500	23	76

Установлено, что поверхностное промотирование блочных катализаторов оксидами никеля и молибдена препятствует изменению структуры катализаторов под действием реакционной среды, а активность по ДМЭ сохраняется до 90%. На Ni-содержащем катализаторе выход ДМЭ составил 64-98% (в зависимости от температуры). На Cu-Ni-контактах выход ДМЭ составлял, в зависимости от температуры и соотношения металлов в активной фазе, 62-88%. На катализаторах на основе Mo выход ДМЭ при T=200-300°C не превышал 40-45%, а при увеличении T до 550°C достигал 64-70%. Методом ИК-спектроскопии в продуктах реакции обнаружены валентные колебания OH-

групп 3080 см^{-1} , валентные колебания $\text{C}=\text{C}-1600\text{ см}^{-1}$, а также $\text{CO}_2-2300\text{ см}^{-1}$. Катализаторы были исследованы с помощью электронного микроскопа ЭМ-125М методом одноступенчатых реплик. На никель-циркониевом и никель - медном образце наблюдаются скопления плотных частиц, которые не срастаются в агрегаты и рассредоточены на поверхности носителя. Размеры частиц составляют преимущественно 20-15 нм.



Рисунок4 - Электронный снимок поверхности никель–медного катализатора с размерами наночастиц 20-15 нм

В ходе эксперимента установлено, что поверхностное промотирование блочных катализаторов оксидами никеля и циркония препятствует изменению текстуры катализаторов под действием реакционной среды, при этом сохраняется активность до 90 % (по ДМЭ).

Выводы

Изучена реакции получения ДМЭ (экологически чистого топлива) из метанола и синтеза ДИПЭ (октано-повышающего компонента присадок к топливу) из изо-пропанола в при атмосферном давлении в мягких условиях. В качестве носителей катализаторов использованы блочные металлические носители с сотовой структурой каналов. Каталитические превращения изо-пропилового спирта исследовали на катализаторах различной кислотности. С ростом кислотности носителя при превращении изо-пропанола активность катализатора заметно увеличивается, а селективность по ДИПЭ незначительно снижается. Установлено, что оптимальный состав катализаторов для синтеза ДИПЭ в условиях эксперимента – на основе молибден- и никельсодержащих соединений. На катализаторах состава $3\%\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ и $3\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaY/NiO}$ образуется сажа и активность катализатора снижается. Выход ДИПЭ в области оптимальных температур ($250\text{-}300^\circ\text{C}$) составлял 62,0-68,5%.

При дегидратации метанола в ДМЭ использовали каталитические системы различного состава, в частности, на основе цеолитов. Активность H-ZSM-5 с модулем $\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3=32$ катализатора была в пределах 80-82%, после 30 часов работы эффективность этого катализатора снизилась на 20%. Производительность модифицированного оксидом циркония цеолита H-ZSM-5 больше, чем на оксидах Cu и Ni, содержащихся в цеолитах, и составляет 84%. Дегидратирующая способность катализатора ZrO-ZSM-5 в течение 36 часов сохраняется на уровне 74%. Поверхностное промотирование блочных катализаторов оксидами никеля и циркония препятствует изменению текстуры катализаторов под действием реакционной среды и позволяет сохранять активность до 90 % (по ДМЭ). Редкоземельные элементы в катализаторе (La-Y, Ce-Y, Nd-Y) стабилизирует его активность. Наибольшая (97,4%) селективность по ДМЭ у образца La-Y. На молибден-ванадиевом катализаторе, нанесенном на оксид алюминия, максимальный выход ДМЭ - 87% при 300°C .

Разработанные высокоэффективные катализаторы позволяют синтезировать ДИПЭ с выходом до 65-68,3% и ДМЭ с селективностью до 85-97%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [2] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006.
- [3] Кароль И.Л., Киселев А.А. Оценка ущерба "здоровью" атмосферы // Природа.- 2003.- №6.- С.18-21.
- [4] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [5] Розовский А.Я., Лин Г.И. Проблемы получения моторных топлив из альтернативного сырья // Изв.РАН, сер.хим.-2004.-№11.-С.2352-2363.
- [6] Колбановский Ю.А. Некоторые вопросы создания экологически чистых топлив для карбюраторных двигателей // Нефтехимия.-2002.-Т.42.-№2.-С.154-159.
- [7] Васильев В. Диметилэтер. Надежды конструкторов, водителей и экологов // Основные средства.-2007.-№1.-С.18-20.
- [8] Патент РФ №2218988. Комплексный способ производства диметилэтер из углеводородных газов // Розовский А.Я., Лин Г.И., Котельников В.Н., Майдунов Н.П., Петров В.Н., Бранд Б.Б., Махлин В.А., опубл.20.12.2003.
- [9] Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu.The effects of yttrium on the hydrogenation performance and surface properties of a ruthenium-supported catalyst // J. Serb. Chem. Soc.- 70.- 12,2005.-1419-1425.
- [10] Ter-Mkrtchyan G.G., Luksho V.A. New stage - dimethyl ether. Domestic developments of new engine are far ahead of the US and Japan findings // Nezavisimaya gazeta, M., April 10, 2007.
- [11] Данилов А.М., Емельянов В.Е. Высокооктановый бензин: как сделать? // <http://www.newchemistry.ru>
- [12] Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Матышак В.А., Глебов Л.С. Экологический катализ: достижения и перспективы // 17 Менд.съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003:Тезисы докл.,Казань:Типогр. «Центр операт.печ.», 2003.-С.469.
- [13] Карпов С.А. Особенности применения оксигенатов в автомобильном топливе //Автореф.дисс...докт.тех.наук.-Уфа 2012.-46 с.
- [14] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// III Международная конференция «Catalysis:Fundamentals and Application» Novosibirsk, 4-8 july, 2007, Book of Abstracts, V.II.- P.532-534.
- [15] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014,181-187.
- [16] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., BashevaZh.T. and Kalykberdiyev M.K.. Creation of high effective nanostructured catalysts on base of Pt, Pd for neutralization of motor transport exhaust // Int. J. Chem. Sci.: 14(1), 2016, 206-212.
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 2012, Abstract, PP-03, 456.
- [18] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The Nanostructured Catalysts of Neutralization of Motor Transport Exhaust// International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM August 2007, Greece.- Corfu,2007.- P.168-169.
- [19] Sassykova L.R., Massenova A.T. // ISCS2012 Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, Tlemcen, Algeria,121(2012).
- [20] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The catalysts for synthesis of dimethyl ether - new ecologically pure fuel // **The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)**, Taipei, Taiwan, **October 13-17, 2013, P2-177, Abstracts P. 255.**

REFERENCES

- [1] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [2] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.)
- [3] Karol' I.L., Kisselev A.A. Assessment of damage to "health" of the atmosphere, . *Priroda*, 6, 2003, p.18-21. (In Russ.)
- [4] Gryaznov V., Serov Ju. , 12th Int.Congress on Catalysis, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, 2000, P.1583-1588. (In Eng.)
- [5] Rozovskii AY, Lin G.I., *Izv.RAN, ser.him*, 2004, 11, 2352-2363. (In Russ.)
- [6] Kolbanovskii Y. A. Some questions of creation of environmentally friendly fuels for gasoline engines, *Petrochemistry*, 2002, 42, 2, P.154-159. (In Russ.)
- [7] Vasil'ev V.Dimethyl ether: Hope designers, drivers and ecologists, *Fixed assets*, 2007, 1, 18-20. (In Russ.)
- [8] Patent RF 2218988, An integrated method for producing of dimethyl ether from the hydrocarbon gases, Rozovskii Ya., Lin G.I., Kotel'nikov V.N., Maydurov N.P., Petrov V.N., Brand B.B., V.A. Makhlin, 20.12.2003.
- [9] Laitao Luo, Songjun Li and Yu Zhu., *J.Serb. Chem. Soc.*, 2005, 70 (12), 1419-1425, (In Eng.)
- [10] Ter-Mkrtchyan G.G., Luksho V.A., New stage - dimethyl ether. Domestic developments of new engine are far ahead of the US and Japan findings, *Nezavisimaya gazeta*, M., April 10, 2007. (In Russ.)
- [11] Danilov A.M., Emelyanov V.E., High-octane gasoline: how to do? <http://www.newchemistry.ru> (In Russ.)

- [12] Tretyakov V. Ph., Burdeynaya T.N., Matyshak V.A., Glebov L.S. *Environmental catalysis: Achievements and Prospects, 17 Mendeleevskii congress on General and Applied Chemistry*, Kazan, September 21-26, 2003. Abstracts, Kazan. **2003**-P.469. (In Russ.).
- [13] Karpov S.A., Features of oxygenates in gasoline, avtoref.diss...dokt.tekh.nauk, Ufa **2012**, 46. (In Russ.).
- [14] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., "Catalysis: Fundamentals and Application", Novosibirsk, **2007**, Book of Abstracts, Vol.II., P.532-534. (In Eng.)
- [15] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. *Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources*, Berlin, Germany, Preprints of the Conference, **2014**,181-187. (In Eng.)
- [16] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T.and Kalykberdiyev M.K., *Int. J. Chem. Sci.*, Vol.14, 1, **2016**, 206-212. (In Eng.)
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V., *15th International Congress on catalysis ICC15*, Germany, Munich, **2012**, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)
- [18] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., *International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM*, Greece, Corfu, **2007**, P.168-169. (In Eng.)
- [19] Sassykova L.R., Massenova A.T., *ISCS2012 Internr.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals*, Tlemcen, Algeria,121(2012).
- [20] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N., *The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)*, Taipei, Taiwan, **2013**, P2-177, 255 (In Eng.)

Л.Р.Сасыкова^{1,2}, М.С.Нурахметова³, Ш.А. Гильмундинов¹, А.С. Жумаканова¹,
К.С.Рахметова¹, М.К.Калыкбердиев¹, Ж.Т.Башева¹, А.Т.Масенова^{1,2,3}

¹Д.В.Сокольский атындағы жанар май, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан;

²Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан;

³Қазақстан – Британ Техникалық Университеті, Алматы, Қазақстан

e-mail: larissa.rav@mail.ru

ПРИСАДКАЛАР МЕН ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ТАЗА ЖАНАРМАЙЛАРДЫҢ КАТАЛИЗДІК СИНТЕЗИ

Аннотация. Жұмыстың мақсаты – октан санын жоғарлататын диизопропил эфир присадкасының компонентін синтездеуге және экологиялық таза жанармай болатын - диметил эфирді метанолдан синтездеуге арналған катализдік әдістер дайындау болып табылады. Катализаторлар тасымалдағышы ретінде ұялы құрылымды арналары бар блок металдық тасымалдағыштар қолданылды. Барлық процестер атмосфералық қысымда зерттелінді. Молибден және никельқұрамды қосылыстар негізінде құрылған катализаторлар құрамы диизопропил эфир синтезі үшін тиімді болып табылады. Оңтайлы температуралар аралығында (250-300°C) диизопропил эфир шығымы 62,0-68,5% құрайды. Метанолды диметил эфирге дейін дегидратациялау барысында әр түрлі катализдік жүйелер қолданылды, сонымен қатар, цеолиттер негізінде жасалған жүйелер де қолданылды. H-ZSM-5 және SiO/Al₂O₃ = 32 модулі бар катализатор белсенділігі 80-82% шамасында болды, ал 30 сағаттық жұмыстан соң осы катализатор тиімділігі 20% төмендеді. Цирконий оксидімен түрлендірілген H-ZSM-5 цеолит өнімділігі 84% құрады және мыс немесе никель оксидтерімен түрлендірілген цеолиттерге қарағанда өнімділігі жоғары болды. ZrO-ZSM-5 катализаторының дегидратациялау қабілеттігі 36 сағат бойы тоқтаусыз жұмыс істегенде 74% шамасын көрсетті. Блокты катализаторлар бетін никель және цирконий оксидтерімен промотирлеу арқылы катализатор белсенділігін 90%-ға дейін тұрақтандыруға ықпал етеді (диметил эфир бойынша). Катализатор құрамындағы сирек кездесетін жер элементтері, (La-Y, Ce-Y, Nd-Y) катализатордың белсенділік тұрақтылығын арттырады. Диметил эфирі бойынша ең үлкен іріктелгіштікті көрсеткен сынама La-Y(97,4%) болып табылады. Температура 300°C болғанда және алюминий оксиді тасымалдағышына отырғызылған молибден – ванадий катализаторын қолданғанда диметил эфирінің ең үлкен шығымы 87% шамасын көрсетті. Жасалған аса тиімді катализаторлар диизопропил эфирді синтездеуде өнім шығымын 65 – 68,3%-ға дейін жеткізді және диметил эфир іріктелгіштігі 85- 97% мөлшерін көрсетті.

Түйін сөздер: автокөлік, баламалы жанармай, присадка, диметил эфирі, диизопропил эфирі, катализаторлар, металдық блоктар.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 144 – 151

UDK 541.138

A. Mamyrbekova, A. Mamitova, A. Tukibayeva, P. Parimbek, A. Mamyrbekova

¹M. Auezov South Kazakhstan state university, Shymkent;

²A. Yasawi International kazakh-turkish university, Turkestan, Kazakhstan)

E-mail: aigul_akm@mail.ru

PRODUCTION OF COPPER POWDERS FROM WATER-DIMETHYLSULPHOXIDE ELECTROLYTES

Abstract. Electrodeposition copper powder of cathodic reduction in organic solvent is investigated and the electrolyte, representing solution $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in dimethylsulphoxide (DMSO) is offered. Varying concentration of electrolyte within the limits of 0,1-0,6 M and cathodic density of a current 200-1200 A/m^2 , at temperatures 288-348 K it is possible to receive qualitative copper powders with a given structure and dispersity. In work the electrolyte on the basis of aprotic polar solvent – dimethylsulphoxide was elaborated and the optimum conditions permitting to obtain electrolytic copper powders with high current efficiency, which differ in microstructure and morphology were determined. The structure electrolytic copper powders received electrolysis of 0,1-0,6 M of solutions $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in DMSO is studied depending on key parameters of a mode electrolysis - cathodic density of a current and temperature by the roentgenographical analysis.

Key words: Electrodeposition, dimethylsulphoxide, copper(II) nitrate crystalhydrate, current density, copper powder, roentgenography.

Introduction. Among developing directions of modern researches fine-dispersed powders have the particular interest. A microstructure of fine-dispersed powders gives them a number of new properties in comparison with usual materials. Recently it is given the great consideration to fine-dispersed copper powders possessing specific properties thanks to which it is possible their application for development of new effective materials of different purpose [1].

The basic application field of copper powder is powder metallurgy, where it is used for development of various products of constructional, antifriction and electrotechnical purposes, and also composite materials. In so doing copper powder is an intermediate product of copper manufacture and should meet the certain requirements. The electrolytic method allows producing chemically pure copper powders, which have unique, stable properties (a dendritic shape, a dense texture of particles). The basic advantage of the given method is a possibility of regulation of a powder's structure and properties by means of variation of electrolytic deposition parameters and an electrolyte composition. It allows to influence a structure, a size, a shape and a chemical composition of powders [2,3].

A problem of metals' isolation without the accompanying (parallel) reaction of hydrogen release, characteristic for electrolysis of water solutions, can be solved if to use the solvents possessing higher electrochemical stability, than water. Aprotic organic solvents, which do not contain mobile hydrogen and can be reduced at sufficiently high cathodic potentials, are the most admissible in this respect [4-6]. In this connection, in the given work as a solvent it has been chosen dimethylsulfoxide ($\text{CH}_3)_2\text{SO}$ – a cation-tropic compound describable by a high dissolving and ionising ability ($\epsilon=47$). Also it is known high adsorption activity of the solvent on a border «copper-electrolyte» [7].

In the work influence of various parameters has been investigated: a current density, temperatures and concentrations for the electroreduction of copper(II) ions in DMSO, a composition and purity of the copper powders produced.

Electrodeposition of a copper powder has been carried out on an electrolysis installation [8] with consecutive switching on an electrolytic cell and a copper coulombmeter. The electrolysis has been performed in a glass constant-temperature electrolytic cell in volume of 150 cm³. Electrodeposition of a copper powder was carried out in galvanostatic mode at a temperature-controlled glass cell equipped with a vinyl plastic cap with parallel fixed anodes, without forced stirring. As a cathode using a cylindrical steel rod that is placed in the center of the lid. The soluble anodes used as a plate made of electrolytically pure copper. The advantage of using soluble anodes is that electrolysis for quite a long time can be performed.

As a direct current source has been applied a universal power supply UIP-2 providing high stabilisation of rectified current. Electric circuit current has been measured by a multirange ampere-voltmeter AVO-5MI.

Quality of the electrolytic powders produced has been estimated visually and according to the microphotos made by means of a scanning electronic microscope J.SM-840 at increase in 2000 times.

The X-ray structural analysis of copper electrolytic powders has been performed on a diffractometer DRON-2,0 (monochromatic CuK_α-radiation). The counter speed is 2 deg/min.

Experimental

The researches of volume and transport properties of copper(II) nitrate crystalhydrate solutions in DMSO have shown, that the electroconductivity maximum is observed in the 0,4 M solution of copper(II) nitrate in DMSO at 288 K, which is displaced to 0,6 M at higher temperatures [9,10]. In this connection, for study of a possibility of a copper powder electrodeposition from dimethylsulfoxide the copper salt's concentration interval was in the limits of 0,1-0,6 M. The solutions with the copper salt concentration of 0,5 M and higher have high viscosity, which decreases the metal ions' mobility.

In the electrolyte used for obtaining a copper powder as a result of the components' interaction probably are formed copper(II) ions, nitrate ions, and also solvated [Cu(DMSO)₄(H₂O)₂]²⁺ complexes and inclusion complex ions – [(CH₃)₂SONO₃]⁻ [11], causing electroconductivity of the solution. The influence of DMSO on the copper powder electrocrystallization is obviously connected with its surface-active and complexing properties.

At the current density of 200-300 A/m² it is observed the copper powder de- position, but with lower current efficiency (63-64%). With increase of the current density to 500 A/m² the powder becomes fine-crystalline. The current efficiency of copper powder makes 75-86%. The further growth of current density to 1200 A/m² leads to small decrease in the current efficiency to 81%. The results of copper powder electrodeposition from 0,1 M of Cu(NO₃)₂·3H₂O solution in DMSO at T = 288 K are represented in table 1.

Table 1 – Results of the copper powder electrodeposition from 0,1 M Cu(NO₃)₂·3H₂O solution in DMSO at T = 288K

№	i _k , A/m ²	CE, %	The powder exterior view and quality
1	200	63,8	dark brown, large dendrites
2	300	64,2	dark brown, coarse-grained
3	400	75,1	dark brown with tints of red, coarse-grained
4	500	86,3	dark red, grained
5	600	86,8	pink, fine-dispersed
6	700	87,9	pink, fine-dispersed
7	800	88,5	pink, fine-dispersed
8	900	88,9	pink, fine-dispersed
9	1000	89,5	pink, fine-dispersed fraction
10	1100	86,2	pink, fine-dispersed fraction
11	1200	81,1	dark pink, fine-dispersed

At the electrolysis with the minimum current density of 100 A/m² and temperature of 298 K the dark brown powders with large dendrites are isolated. In the microphoto zoomed in 2000 times it is well visible the crystallites in the size from 45 to 90 microns ingrown into a grained surface. The yield of copper powder on the current is equal 79,1 % (tab.2, fig.1, a).

Table 2 – Results of the copper powder electrodeposition from 0,1 M Cu(NO₃)₂·3H₂O solution in DMSO at T = 298 K

№	i _k , A/m ²	CE, %	The powder's exterior view and surface morphology (x2000)
1	100	79,1	dark brown, the crystallites in the size of 45-90 micron on the grained surface
2	250	84,2	dark brown, the lengthened crystallites from 30 to 100 micron
3	500	96,8	brown with tints of red, decrease of the grains' average size
4	600	97,3	pink-red, the dendrite-form grains
5	750	97,9	pink, the grains are smaller than at i _k = 500 A/m ²
6	800	98,2	dark pink, fine-dispersed
7	900	97,5	dark pink, fine-dispersed
8	1000	97,1	dark pink, fine-dispersed

At the current density increase to 250 A/m² the dark brown sediments are formed. The electron microscope research has shown that the surface consists from lengthened crystalline grains in the size from 30 to 100 microns. The current yield has increased to 84,2%. The copper powder morphology is represented on fig.1, b.

The further increase in current density to 500-750 A/m² leads to the formation of average size grains (fig.1, c).

The copper powders obtained are thickness-uniform, have the dendrite morphology and very high purity. The copper grains have a dendrite form. The current yield of the copper powder practically does not vary and is within 96,8-98%.

With the current density increase above 800 A/m² the current yield slowly falls; in this case the light pink fine-dispersed copper powders are precipitated (fig.1, d).

The increase of current density to 1000 A/m² leads to the isolation of fine-dispersed powders and causes side processes leading to the formation of by-products, which lower the copper powders' quality and current yield. The electron microscope research has shown that the powder surface represents a uniform layer of small dendrites not exceeding 35 microns (fig.1, e).

The minor temperature increase (to 298 K) of 0,1 M copper nitrate trihydrate- DMSO electrolyte influences the electrolysis indicators: the metal yield considerably increases; the limit of cathodic current density, which provides obtaining a high-quality copper powder rises. Hence, the temperatures increase from T= 288 K to 298 K is favourable to isolation of high-quality copper powders from diluted copper nitrate - DMSO solutions. In these conditions at the current density above 1000 A/m² there is the reduction of copper powders' quality and current yield.

A roentgenogram of the copper powder produced from a 0,1 M Cu(NO₃)₂·3H₂O - DMSO solution at current density of 100 A/m² and temperature of 298 K has the strongly pronounced peaks with reflections distinctive for pure copper: 1,277; 1,81 and 2,08 A^o, the reflection of 1,81 A^o is the most intensive one. The observable peaks testify to high purity and a crystal structure of the copper powder. With the increase of current density to 500 and 750 A/m² the roentgenograms are similar the previous one, but it is noticeably observed the increase in intensity of reflections of 1,277 A^o and 2,08 A^o.

The results of X-ray phase analysis of the copper powders produced at constant current density of 800 A/m² and different temperatures have shown, that at temperature of 298 K an absolutely pure powder is precipitated. On the X-ray pattern (fig.2) can observe the peaks, characteristic for pure copper (1,277 A^o; 1,81 A^o and 2,08 A^o).

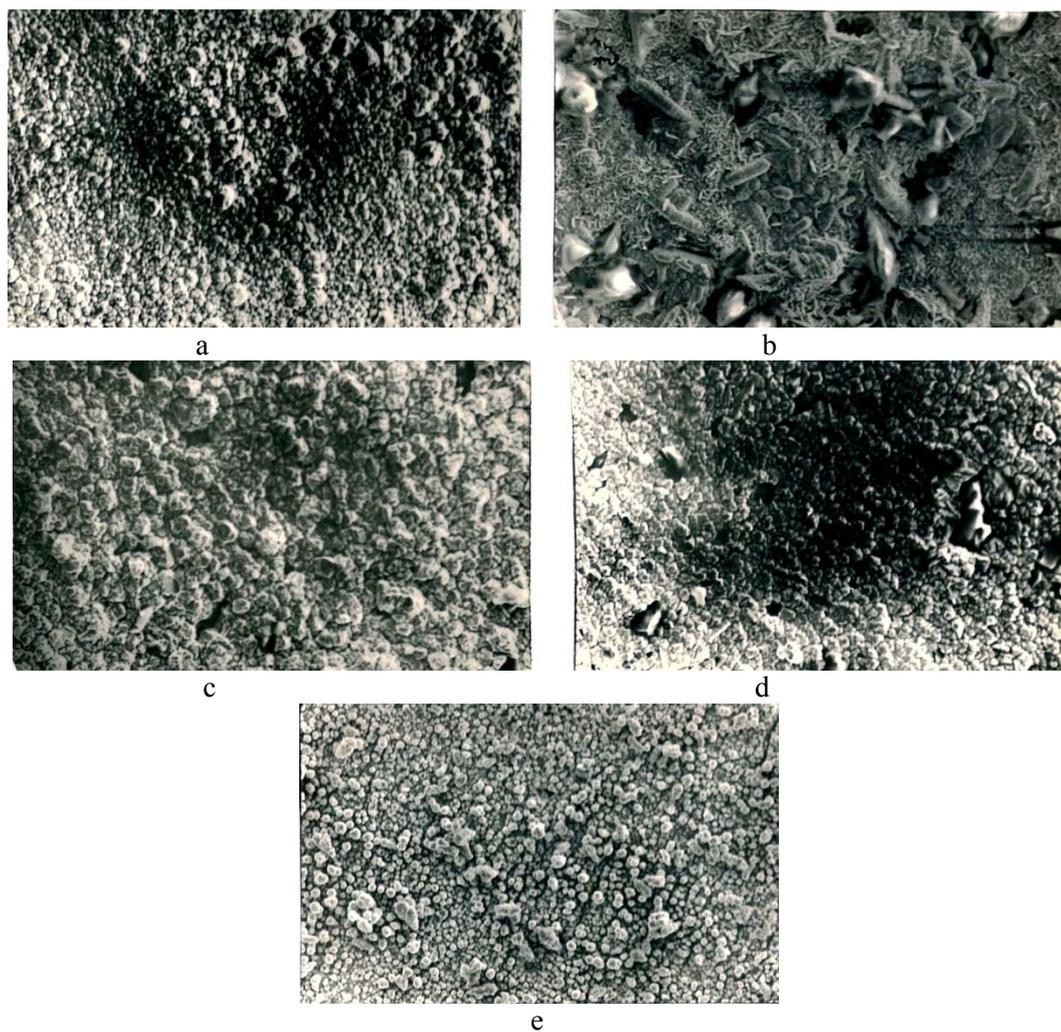


Figure 1 – Morphology of the copper powders produced from a 0,1 M solution of copper nitrate trihydrate in DMSO at temperature of 298 K and different current density: a – 100 A/m²; b – 250 A/m²; c – 600 A/m²; d – 800 A/m²; e – 1000 A/m² (zoom 2000)

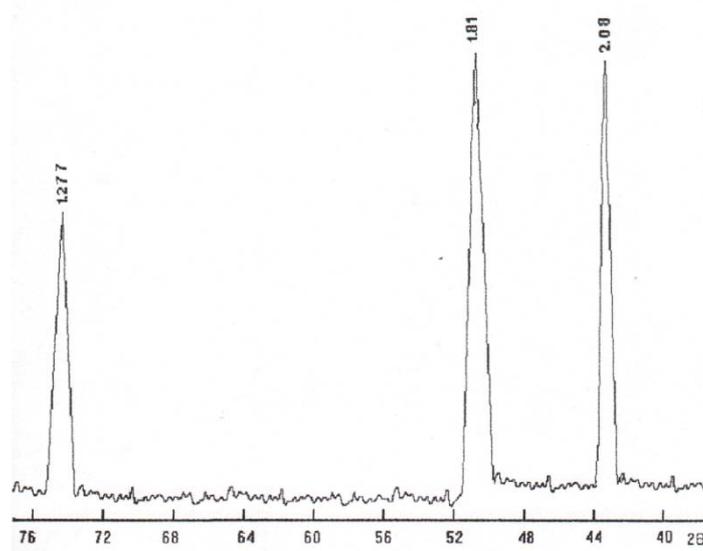


Figure 2 – An X-ray pattern of the powder produced from a 0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -DMSO solution at $i_k = 800 \text{ A/m}^2$ and $T = 298 \text{ K}$

Temperature effect on the copper electrodeposition from 0,1 M copper nitrate trihydrate - DMSO solution has been studied at current density of 800 A/m². The results are represented in table 3.

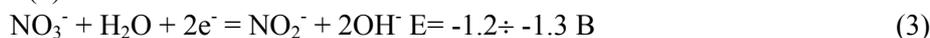
Table 3 – Results of the copper powder electrodeposition from a 0,1 M Cu(NO₃)₂·3H₂O-DMSO electrolyte at $i_k = 800 \text{ A/m}^2$ and different temperatures

№	T, K	CE, %	The powder exterior view and quality
1	288	88,5	pink, fine-dispersed
2	298	98,2	light pink, fine-dispersed, dense
3	308	94,5	light pink, separate strongly distorted crystal particles on medium-grained background
4	318	86,3	dark pink, grained, dispersed powder
5	328	84,0	dark pink, a surface of the powder is friable; small spheroidal crystallites
6	338	57,1	brick-red, coarse-dispersed
7	348	43,1	dark, coarse-dispersed

From the findings follows, that at the electrolysis of a diluted copper nitrate-DMSO solution the formation of high-quality powders is favoured by low temperatures to 298 K. In these conditions the basic cathode process happens on the equations (1) and (2).



With the rise of temperature to 308 K and above in the electrolyte occurs the breakage of hydrogen bonds that complicates the physicochemical processes and intensifies fluctuations in the solution. As a result of the breakage of nitrate ions-DMSO complexes the overstrain decreases and their reduction in accordance with the equation (3) is facilitated.



As a consequence, the nitrate ion reduction speed considerably increases pH of the cathode zone increases, the metal yield decreases and the powder quality sharply worsens. In the conditions of high basicity in the cathode area a probability of formation of copper(I) slightly soluble compounds, probably CuOH and Cu₂O, increases; these compounds, by-turn, are captured by the growing deposit and causes colouring the powder.

At the rise of temperature to 308 K the roentgenogram along with the pure copper reflections – 1,089 A°; 1,277 A°; 1,81 A°; 2,08 A°, contains reflections of other phase – 1,51 A°; 2,12 A° and 2,45 A°, which correspond to monovalent copper oxide Cu₂O; obviously, it forms owing to the interaction of copper(I) ions with hydroxyl ions and is joined to the cathode powder. Intensity of these peaks is insignificant.

At temperature of 318 K there are new peaks (1,283 A°; 3,00 A°) on the X-ray pattern (fig.3), which also are part of copper(I) oxide. The appearance of new peaks is obviously caused by the increase of copper(I) oxide amount in the copper powder. At the further increase in temperature (to 328 K) new peaks characteristic for copper(I) oxide are not observed, but intensity of the available peaks become stronger. Simultaneously intensity of the copper peaks 1,089 A° and 1,277 A° decreases (fig.4).

Inclusions of copper oxide Cu₂O formed on the cathode surface indicate the stepwise reduction of Cu²⁺ ions on the cathode.

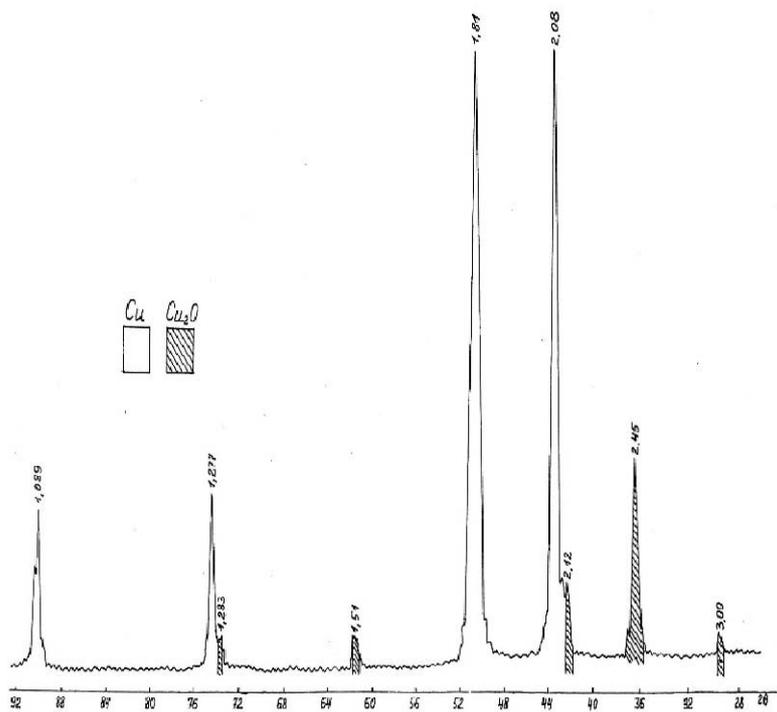


Figure 3 – An X-ray pattern of the powder produced from a 0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -DMSO solution at $i_k = 800 \text{ A/m}^2$ and $T = 318 \text{ K}$

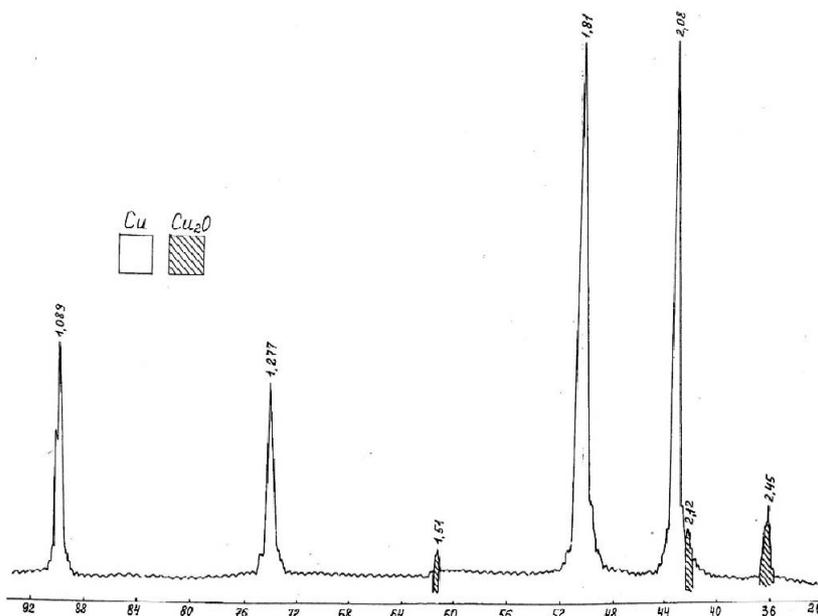


Figure 4 – An X-ray pattern of the powder produced from a 0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -DMSO solution at $i_k = 800 \text{ A/m}^2$ and $T = 328 \text{ K}$

The influence of various factors (concentration, temperature, current density) on the copper electrocrystallization from a dimethylsulfoxide electrolyte can be explained as follows.

The main cathode process is the reduction of copper ions expressed by the equations (1-2). Discharge of Cu^{2+} complex ions is connected with penetration through a dense adsorption film consisting of DMSO molecules.

It leads to the certain inhibition of complex copper(II) ion electroreduction. In these conditions, according to the theory, on the cathode it is isolated a more fine-dispersed copper powder, than at the electrolysis of water solutions of simple salts, which do not contain surface-active additives.

The rise of temperature (above 298 K) reduces adsorption activity of DMSO molecules, sharply increases reactionary activity of nitrate ions solvated by the molecules of an organic solvent in a less degree.

Presence of small water amounts in the solution (to 3,6 %), temperature growth and high polarization of the cathode most likely accelerate the reduction speed of more reactive nitrate ions; it leads to inclusion of copper(I) insoluble compounds in the cathodic powder, and, it is quite probable, the modification of growing metal crystals occurs at the expense of these compounds and not the solvent molecules.

The experiment results have shown that high-quality copper powders can be obtained from copper nitrate-dimethylsulfoxide solutions by means of electrolysis both diluted and concentrated solutions. From the diluted (0,1 M) solutions high-quality copper powders can be produced to 1000 A/m². Use of higher concentrations allows to produce qualitative coverings in wider interval of current density (in a 0,4 M solution – to 2200 A/m²).

The rise of temperature (above 303 K) and current density (above 1000 A/m²) causes the side reactions leading to formation of by-products; as a result of it the copper powder quality and yield decrease. The ion association, increasing with temperature growth, and increase of the electrolyte viscosity in concentrated copper nitrate trihydrate-DMSO solutions, reducing conductivity of the solution, cause difficulties of the copper ion reduction and quality loss of the copper powders produced.

The temperature effect on electrolysis in the investigated concentration interval has shown, that the rise of temperature to 303 K and above accelerates the reaction (2) reducing the copper current yield. In these conditions the accumulation of OH^- ions in the cathode zone, which is characterized by high basicity, leads to the formation of copper(I) oxide, which contaminates the cathodic deposit. The electrolytic deposits obtained are non-uniform by thickness, have an ordinary appearance. The presence of copper(I) oxide in the cathodic deposits is confirmed by the X-ray phase analysis data.

The temperature growth above 303 K also promotes the breakage of hydrogen bonds and disintegration of heteromolecular complexes on molecules of DMSO and H_2O . Also this phenomenon is probably accompanied by the dissociation of solvated complexes of copper(II) ions and inclusion complex ions, that creates the favorable conditions for electrolyte ion association; this phenomenon was confirmed by the results of transport properties of the solutions.

It is necessary to note the electrolytes, which contain 0,6 M of copper(II) nitrate crystalline hydrate. The copper yield from these solutions is lower than one from the diluted solutions. The copper powder obtained from such solutions has an unsatisfactory appearance in all interval of the investigated temperatures and current density. A dominant cause of it is the copper(I) sulphide formation and its inclusion in the powder. This supposition is confirmed by chemical and X-ray phase analyses.

Conclusion. Thus, the optimum conditions for obtaining high-quality fine-dispersed copper powders are concentration of 0,1-0,4 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and temperature of 283-298 K. The ion association, increasing with the temperature growth, and the increase of electrolyte viscosity in concentrated copper nitrate trihydrate-dimethyl sulfoxide solutions, reducing conductivity of the solution, cause the difficulties of copper ion reduction and deterioration of the powders produced.

REFERENCES

- [1] Sosnovskij G.N., Sosnovskaja N.G. The electrolytic production of metal powders and the electrolysis of molten media. Angarsk: AGTA, **2006**. 91 p. (in Russ.).
- [2] Nichiporenko O.S., Pomosov A.V., Nabojchenko S.S. The powders and copper alloys. M.: Metallurgija, **1988**. 204 p. (in Russ.).
- [3] Nomborg M.I. Production of electrolytic copper powder method. M.: Metallurgija, **1971**. 134 p. (in Russ.).

- [4] Savenko P.V., Trachuk S.V. Jelektoosazhdenie medi iz nevodnyh rastvorov. Kiev, **1988**. 17 p. Dep. v Ukr NIINTI 858 Uk 88. (in Russ.).
- [5] Gusel'nikova O.V., Obratcov S.V. Jelektoosazhdenie metallov i splavov iz nevodnyh jelektrolitov. Cherkassy, **1989**. 58 p. Dep. v ONIITJehim. N826 XII 89. (in Russ.).
- [6] Vahidov R.S. // Jelektrohimija, **1994**, T.30, №97, 1165-1166 (in Russ.).
- [7] Vahidov R.S., Mamyrbekova A.K., Dzhemilev U.M., Selimov F.A., Starchenko A.A. // Tez. dokl. X Vseross. soveshh. «Sovershenstvovanie tehnologii gal'vanopokrytij». Kirov: Izd. VjatGTU, **1997**, 112 (in Russ.).
- [8] Kudrjavceva V.N., Varypaev V.N. Practical works on applied electrochemistry. L.: Himija, **1990**. 304 p. (in Russ.).
- [9] Mamyrbekova A.K. //Russ. J. Phys. Chem., **2013**, V. 87, N.3, 414-417 (in Eng.).
- [10] Mamyrbekova A.K. //Russ. J. Gen. Chem., **2013**, V. 83, N. 10, 1799–1802 (in Eng.).
- [11] Matrin D., Hauthal H. Dimethylsulfoxid. Berlin: AcademieVerlag, **1971**. 494 p. (in Eng.).

А. Мамырбекова¹, А. Мамитова¹, А. Тукибаева¹, П. Паримбек¹, А. Мамырбекова²

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент;

* Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан

СУЛЫ-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДТІ ЭЛЕКТРОЛИТ ЕРІТІНДІЛЕРДЕН МЫС ҰНТАҚТАРЫН АЛУ

Аннотация. Жұмыста органикалық еріткіште мыс ұнтағын катодты тотықсыздану арқылы электротұндыруы зерттеліп, құрамында $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ және диметилсульфоксиді (ДМСО) бар ерітінді электролит ретінде ұсынылған. Электролиттің концентрациясын 0,1-0,6 М, катодты тоқ тығыздығын 200-1200 A/m^2 және температураны 288-348 К аралығында өзгере отырып, белгілі құрылымы мен дисперстілікке ие сапалы мыс ұнтақтарын алуға болады. Жұмыста апроtonды полярлы еріткіш – диметилсульфоксид негізінде мыстың тұндыруына арналған электролит ұсынылған. Микроқұрылымы мен морфологиясы бойынша ерекшеленетін, тоқ бойынша жоғары шығымымен түзілетін мыстың электролиттік ұнтағын алудың оптималды жағдайлары анықталған. Электролиздің негізгі параметрлеріне – катодты тоқ тығыздығы мен температураға байланысты 0,1-0,6 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – ДМСО ерітінділерден алынған мыстың электролиттік ұнтақтарының құрылымы рентгенографиялық талдаумен зерттелген.

Түйін сөздер: электротұндыру, диметилсульфоксид, мыс(II) нитратының кристаллогидраты, тоқ тығыздығы, мыс ұнтағы, рентгенография.

А. Мамырбекова¹, А. Мамитова¹, А. Тукибаева¹, П. Паримбек¹, А. Мамырбекова²

(¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент;

²Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясауи, Туркестан, Казахстан)

ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Аннотация. Исследовано электроосаждение медного порошка путем катодного восстановления в органическом растворителе и предложен электролит, представляющий раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в диметилсульфоксиде (ДМСО). Варьируя концентрацию электролита в пределах 0.1-0.6 М и катодную плотность тока 200-1200 A/m^2 , при температурах 288-348 К можно получить качественные медные порошки с заданной структурой и дисперсностью. В работе предложен электролит на основе апроtonного полярного растворителя – диметилсульфоксида и определены оптимальные условия, позволяющие получать электролитические порошки меди с высоким выходом по току, различающиеся микроструктурой и морфологией. Структура электролитических порошков меди, полученных электролизом 0.1-0.6 М растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО изучена в зависимости от основных параметров режима электролиза – катодной плотности тока и температуры рентгенографическим анализом.

Ключевые слова: электроосаждение, диметилсульфоксид, кристаллогидрат нитрата меди(II), плотность тока, медный порошок, рентгенография.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 152 – 156

A. Mamyrbekova¹, A. Mamitova¹, A. Tukibayeva¹, P. Parimbek¹, A. Mamyrbekova²

¹M. Auezov South Kazakhstan state university, Shymkent;

²A. Yasawi International kazakh-turkish university, Turkestan, Kazakhstan)

E-mail: aigul_akm@mail.ru

PURITY OF ELECTROLYTIC REDUCTION IN METAL DEPENDING ON THE STATE OF ITS IONES IN THE ELECTROLYTE

Abstract. Thermodynamic properties of solutions of salt of copper in DMSO and quality electrolytic the deposits of copper allocated from these solutions depending on concentration of salt (0,1-0,6 M), temperature (283-348 K) and cathodic density of a current (1-60 mA/cm²) are studied. The opportunity of reception qualitative galvanoplatings is shown. The structure electrolytic the deposits of copper received electrolysis of 0,1-0,6 M of solutions Cu(NO₃)₂·3H₂O in DMSO is studied depending on key parameters of a mode electrolysis - cathodic density of a current and temperature by the roentgenographical analysis. The results of experimental studies of the influence of cathodic current density, temperature and concentration of electrolyte copper output over-current, X-ray and the quality of plating, is produced by electrolysis dimetilsulfoksidnovodnyh solutions of copper nitrate(II). Correlation dependence of quality of coatings and their current output from the concentration dependence of the electrical conductivity of these solutions on the concentration. The new law is formulated depending on the purity of the electrodepositable metal on the state of its ions in the electrolyte.

Key words: Electrodeposition, dimethylsulphoxide, crystalohydrate of nitrate of copper (II), electrolyte, electroconductive, current density, yield current of copper.

УДК 541.138.3:546

А. Мамырбекова¹, А. Мамитова¹, А. Тукибаева¹, П. Паримбек¹, А. Мамырбекова²

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент;

²Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави, Туркестан, Казахстан)

ЧИСТОТА ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМОГО МЕТАЛЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТОЯНИЯ ЕГО ИОНОВ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Аннотация. Изучены термодинамические свойства растворов соли меди в ДМСО и качество электролитических осадков меди, выделяемых из этих растворов в зависимости от концентрации соли (0,1-0,6 М), температуры (283-348 К) и катодных плотностей тока (1-60 mA/cm²). Показана возможность получения качественных гальванопокрытий. Структура электролитических осадков меди, полученных электролизом 0,1-0,6 М растворов Cu(NO₃)₂·3H₂O в ДМСО изучена в зависимости от основных параметров режима электролиза – катодной плотности тока и температуры рентгенографическим анализом. Изложены результаты экспериментальных исследований влияния катодной плотности тока, температуры и концентрации электролита на выход меди по току, рентгенограммы и качество гальванопокрытий, получаемых электролизом диметилсульфоксидноводных растворов нитрата меди(II). Установлена корреляция зависимости качества покрытий и их выход по току от концентрации с зависимостью электропроводности исследованных растворов от концентрации. Сформулирована новая закономерность о зависимости чистоты электроосаждаемого металла от состояния его ионов в электролите.

Ключевые слова: электроосаждение, диметилсульфоксид, кристаллогидрат нитрата меди(II), электролит, электро-проводность, плотность тока, выход меди по току.

Введение. В литературе имеется достаточное количество информации об электроосаждении меди из неводных электролитов. Известны [1,2] около 20 органических и неорганических жидкостей, предлагаемых в качестве растворителей соединений меди для приготовления электролитов меднения. Каждый предлагаемый электролит отличается своими особенностями. Электролит предлагаемый нами [3], получаемый растворением кристаллогидрата нитрата меди

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в диметилсульфоксиде (ДМСО) представляет раствор соли меди в смеси ДМСО с небольшими количествами воды, вводимой кристаллогидратом. Концентрация воды в растворе увеличивается по мере повышения в нем концентрации соли меди.

Методика эксперимента

Электроосаждение меди проводили в стеклянной ячейке с водяной рубашкой рабочим объемом 100 см^3 . Катод из медной фольги толщиной $0,5 \text{ мм}$, размерами $25 \times 30 \text{ мм}^2$ с общей рабочей поверхностью 15 см^2 завешивали между параллельными анодами из платины с теми же размерами. В качестве источника тока использовали универсальный (стабилизированный) источник питания УИП-2. Температура в электролитической ячейке поддерживалась с помощью термостата УТУ-4 с точностью $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Медный катод предварительно обезжиривается в 10 \% -ном растворе КОН при комнатной температуре, после промывки горячей водой травил в растворе смеси азотной, серной и соляной кислот. Выход меди по току определяли при помощи медного кулонометра. Качество электролитических порошков оценивали визуально и по микрофотографиям, полученным на растровом электронном микроскопе J.SM-840, при увеличении в 2000 раз.

Рентгеноструктурный анализ электролитических порошков меди выполнен на дифрактометре ДРОН-2.0 (монохроматическое $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Скорость вращения счетчика задавалась 2 град/мин .

В данной работе исследовано влияние концентрации тригидрата нитрата меди (II) в диметилсульфоксидном растворе, плотности тока и температуры на электроосаждение меди.

Экспериментальная часть

Ниже представлены результаты исследований термодинамических свойств растворов соли меди в ДМСО и анализ качества электролитических осадков меди, выделяемых из этих растворов в зависимости от концентрации соли ($0,1$ - $0,6 \text{ М}$), температуры (283 - 348 К) и катодных плотностей тока (1 - 60 мА/см^2). Влияние концентрации соли меди изучено при 298 К в указанных пределах плотности тока, а влияние температуры – при электролизе $0,1$ - $0,4 \text{ М}$ растворов при $j_k = 5 \text{ мА/см}^2$.

Зависимость выхода металла по току от катодной плотности тока, как следует из экспериментальных данных (рис. 1) при всех исследованных концентрациях электролита выражается экстремальными кривыми. При электролизе самого разбавленного ($0,1 \text{ М}$) раствора (кривая 1) и растворов более высоких концентраций ($0,25$ и $0,4 \text{ М}$, кривые 2,3) при постоянной температуре 298 К с увеличением катодной плотности тока от начала до максимального выхода меди по току на катоде осаждаются светлорозовые равномерные беспористые покрытия. Из более концентрированных растворов выделяются более плотные покрытия. Повышение плотности тока приводит к росту выхода металла по току и к обычному некоторому росту размеров кристаллитов. Возрастание выхода металла по току с ростом катодной плотности тока сопровождается повышением качества по внешнему виду получаемых гальванопокрытий.

Из $0,1 \text{ М}$ раствора при невысоких температурах (288 и 298 К) и низкой плотности тока выделяется исключительно чистая медь (рис. 2). Медное покрытие является светлым, ровным, отличается плотностью и некоторым блеском. Покрытие, полученное при 288 К , обладает средним размером зерна $0,27 \text{ мкм}$.

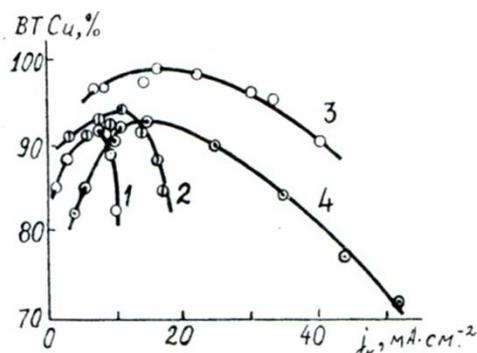


Рисунок 1 – Зависимость выхода меди по току от катодной плотности тока при температуре 298 К и концентрациях в электролите кристаллогидрата нитрата меди(II): 1- $0,1 \text{ М}$; 2 – $0,25 \text{ М}$; 3 – $0,4 \text{ М}$; 4 – $0,6 \text{ М}$

Увеличение температуры до 308 К и плотности тока до 5 мА/см² обуславливают попадание в катодный осадок небольших количеств оксида меди Cu₂O, возникающего на катоде вследствие побочных процессов. Средний размер зерна возрастает до 1,2 мкм, на поверхности катодного осадка встречаются отдельные укрупненные кристаллиты. Качество медного покрытия понижается.

Дальнейшее повышение температуры до 318 К приводит к заметному увеличению содержания оксида меди(I) в осадке и снижению выхода меди по току. Катодный осадок загрязняется нерастворимыми оксидами и гидроксидами меди, снижается воспроизводимость результатов эксперимента. Повышение концентрации электролита в пределах 0,1-0,4 М при 298 К, как следует из ослабления наклона кривых 1-3 (рис. 1), затрудняет понижение выхода меди по току. Из 0,25 М растворов при температуре 283 К получаются светлорозовые, плотные, мелкокристаллические осадки. Выход меди по току составляет 87-88%. Повышение температуры до 288 и 298 К приводит к выделению на катоде розовых, равномерных покрытий. Заметно увеличивается размер кристаллитов. Выход меди по току возрастает до 92 % (рис. 1, кривая 2).

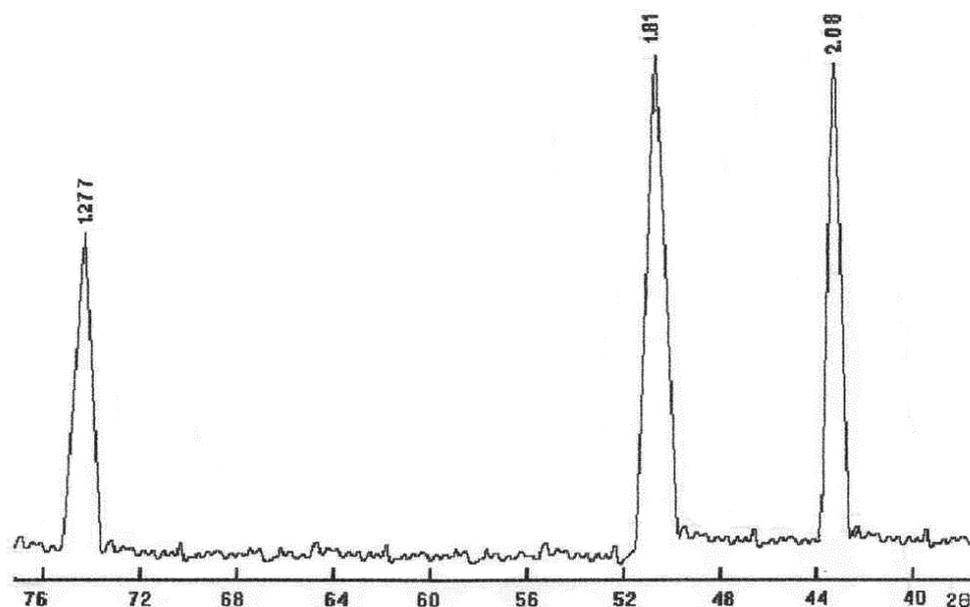


Рисунок 2 – Рентгенограмма электролитического осадка меди, полученного из 0,1 М раствора Cu(NO₃)₂·3H₂O в ДМСО при T=298 К и j_к= 1 мА/см²

Из 0,4 М растворов электролитов при температурах 288-298 К выделяются ровные, светлорозовые, мелкозернистые осадки с выходом меди по току 93,5-95% (рис. 1, кривая 3). Повышение температуры до 303 К и далее до 308 К приводит к выделению на катоде пористого, темного и неравномерного осадка со снижением выхода по току до 77%.

Как видно из полученных результатов, повышение температуры благоприятно сказывается на электроосаждении меди из органо-водной среды только при невысоких температурах – до 298 К. С дальнейшим повышением температуры, очевидно, становятся возможными соучастие в катодном процессе восстановления нитрат-ионов и возможно и других процессов, обуславливающие затруднение беспрепятственного восстановления ионов меди и формирование на катоде нормального осадка. Одновременное возрастание катодной плотности тока и температуры усиливает негативное влияние на выход меди по току и качество металлических покрытий.

Рассматриваемые закономерности резко изменяются с переходом к электролиту, концентрация которого 0,6 М (рис. 1, кривая 4). Во-первых, при любом испытанном режиме электролиза этого электролита на катоде невозможно получить розовый осадок: он всегда пятнистый, неравномерное покрытие, полученное при 5,3 мА/см², уже пористое. Во-вторых, выход меди по току намного ниже относительно предыдущих серий экспериментов. Как видно из рентгенограммы (рис.3), в катодном осадке содержится сульфид меди(I).

Изменения показателей электроосаждения металла на катоде хорошо коррелируют с изменением термодинамических свойств растворов электролита. Так, избыточный объем кристаллогидрата (рис. 4) подвергается резкому изменению в зависимости от концентрации около $C=0,7-0,8$ М, что соответствует $x_2=0,6$ на графике. Зависимость электропроводности растворов нитрата меди в ДМСО от концентрации при 298 К [4] обладает максимумом также при 0,4 М, как и на рисунке 1. В последнем случае снижение проводимости раствора с дальнейшим повышением его концентрации объясняется усилением ассоциации ионов, уплотнением структуры жидкости и повышением вязкости раствора.

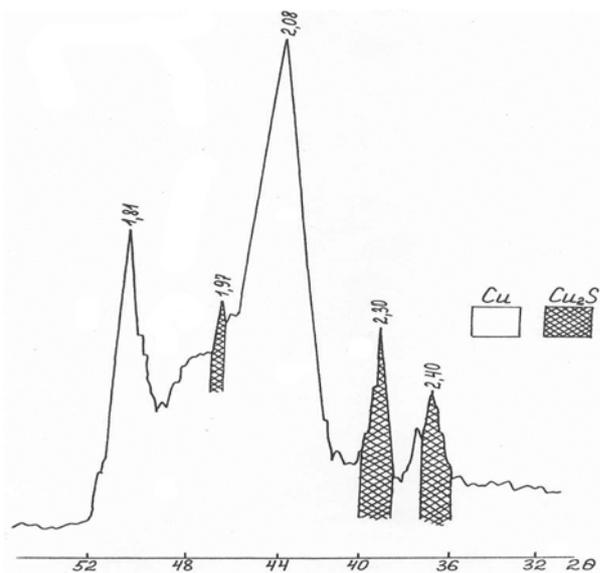


Рисунок 3 – Рентгенограмма электролитического осадка меди, полученного из 0,6 М раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО при $T=298$ К и $j_k=35$ mA/cm^2

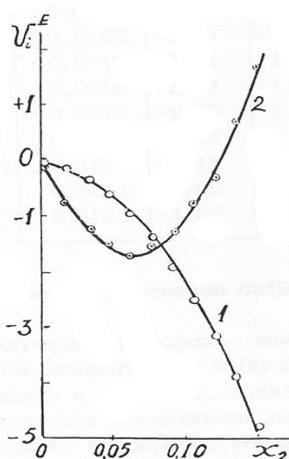


Рисунок 4 – Избыточные молярные объемы ДМСО (1) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) как функция молярной доли соли меди в растворе

Расчет энергии Гиббса, энтальпия активации, проводимости электролита и по ним – энтропии активации переноса ионов Cu^{2+} и NO_3^- в ДМСО при невысоких температурах приводит к значению – 34,37 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Отрицательное значение энтропии активации свидетельствует о высокой степени сольватации ионов в ДМСО-водной смеси и прочных межмолекулярных связях.

Выводы. Таким образом, доставка электроактивных ионов к катоду и их восстановление с формированием чистых характерных для данных условий электроосаждения структур протекает благоприятно лишь в электролитах, в которых ионы обладают достаточно высокой подвижностью, другие частицы не участвуют в электродном процессе. Пределы концентраций электролитов,

благоприятных для получения высококачественных электролитических покрытий коррелируются с данными по зависимости электропроводности электролита от концентрации [5]. Для рассматриваемых целей наиболее соответствуют растворы от разбавленных до обладающих максимальной электропроводностью. Оптимальные для каждой концентрации раствора температура и катодная плотность тока устанавливаются экспериментально. Из более концентрированных растворов, в которых явно выражены ассоциация ионов, структурные осложнения жидкой фазы и повышены плотность и вязкость [6], затруднен транспорт электроактивных ионов, возрастает вероятность подхода к электроду других молекул и ионов и их участие в электродном процессе, обуславливая загрязнение катодного осадка и снижая его качество, уменьшая выход металла по току.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Савенко П.В., Трочук С.В. Электроосаждение меди из неводных растворов. – Киев: Деп. в Укр НИИТИ 858-Ук 88. - 17 с.
- [2] Гусельникова О.В., Образцов С.В. Электроосаждение металлов и сплавов из неводных электролитов. - Деп. в ОНИИТЭхим.Черкассы, 1989. N826-XII 89. - 58 с.
- [3] Мамырбекова А.К. Электроосаждение меди из неводных растворов // Тез. докл. VI Международной конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». - Иваново. - 1995. - С. 155.
- [4] Кудрявцева Н.Т., Вячеславова П.М. Практикум по прикладной электрохимии. - Л.: Химия, 1980. – 259 с.
- [5] Mamyrbekova A.K. The Solvent Influence on Some Physicochemical Properties of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – $\text{OS}(\text{CH}_3)_2$ Solutions // Russ. J. Gen. Chem.- 2013. - V. 83. - N. 10. - P. 1799–1802.
- [6] Mamyrbekova A.K. Concentration Dependences of the Density, Viscosity, and Refraction Index of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solutions in DMSO at 298 K // Russ. J. Phys. Chem.- 2013. - V.87. - N. 3. - P. 414-417.

REFERENCES

- [1] Savenko P.V., Trachuk S.V. Elektroosazhdenie medi iz nevodnykh rastvorov. Kiev. Dep. v Ukr NIINTI 858, 1988, 17 (in Russ.)
- [2] Gusel'nikova O.V., Obratsov S.V. Elektroosazhdenie metallov i splavov iz nevodnykh elektrolitov. Dep. v ONIITEKhim. Cherkassy, 1989, N826-XII 89, 58 (in Russ.)
- [3] Mamyrbekova A.K. Tез. dokl. VI Mezhdunarodnoi konf. «Problemy sol'vatatsii i kompleksobrazovaniia v rastvorakh». Ivanovo, 1995, 155 (in Russ.).
- [4] Kudryavtseva V.N., Varypaev V.N. Practical works on applied electrochemistry. L.: Himija, 1990. 304 p. (in Russ.).
- [5] Mamyrbekova A.K. // Russ. J. Gen. Chem., 2013, V. 83, N. 10, 1799–1802 (in Eng.).
- [6] Mamyrbekova A.K. // Russ. J. Phys. Chem., 2013, V. 87, N.3, 414-417 (in Eng.).

А. Мамырбекова¹, А. Мамитова¹, А. Тукибаева¹, П. Паримбек¹, А. Мамырбекова²

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент;

* Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан

ЭЛЕКТРОЛИТТЕГІ МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНЫҢ КҮЙІНЕ БАЙЛАНЫСТЫ ОНЫҢ ЭЛЕКТРОТҮНДЫРУ КЕЗІНДЕГІ ТАЗАЛЫҒЫ

Аннотация. Мыс тұзы - ДМСО ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттері және тұздың концентрациясына (0,1-0,6 М), температураға (283-348 К) және катодты тоқ тығыздығына (1-60 мА/см²) байланысты бұл ерітінділерден түзілетін мыстың электролиттік қаптамаларының сапасы зерттелген. Сапасы жоғары гальваноқаптамаларының алу мүмкіндігі көрсетілген. Электролиздің негізгі параметрлеріне – катодты тоқ тығыздығы мен температураға байланысты рентгенографиялық талдаумен 0,1-0,6 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – ДМСО ерітінділерден алынған мыстың электролиттік қаптамалардың құрылымы зерттелген. Жұмыста мыс нитратының диметилсульфоксидтегі ерітінділерінің электролизі арқылы алынған мыстың тоқ бойынша шығымына катодты тоқ тығыздығы, температура мен электролит концентрациясының әсері, рентгенограммалары және гальваножабындылардың сапасы зерттеліп, нәтижелері ұсынылған. Жабындылардың сапасы мен тоқ бойынша шығымының, зерттелген ерітінділер электрөткізгіштіктің концентрациясына байланысты корреляциясы анықталған. Электролиттегі металл иондарының күйіне байланысты оның электротүндыру кезіндегі сапасы туралы жаңа заңдылық анықталған.

Түйін сөздер: электротүндыру, диметилсульфоксид, мыс(II) нитратының кристаллогидраты, электролит, электрөткізгіштік, тоқ тығыздығы, мыстың тоқ бойынша шығымы.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 157 – 167

UDC 542.943;547.21

**S.A. Tungatarova, T.S. Baizhumanova, Z.T. Zheksenbaeva, D.B. Abdukhalykov,
M. Zhumabek, K. Kassymkan, R. Sarsenova**

D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty
tungatarova58@mail.ru

OXIDATION OF LIGHT ALKANES INTO HYDROGEN AND HYDROGEN-CONTAINING MIXTURE

Abstract. Results of the study of rational ways of selection of catalysts for the synthesis of hydrogen and hydrogen-containing fuel mixtures of alkanes have been presented in the work. Investigation of the variation of technological parameters (temperature, space velocity, concentrations of substances, composition of reaction mixture) of the oxidative conversion of alkanes of natural and associated petroleum gas was carried out.

Supported mono-, bi- and multicomponent catalysts for oxidation of methane of natural gas to hydrogen and hydrogen-containing mixtures were established. It was determined that bimetallic and three-component catalyst systems are optimal for the conversion of feed reaction mixture into hydrogen and hydrogen-containing mixtures.

It was found that $T = 800-900^\circ\text{C}$ and $V = 6000\text{ h}^{-1}$ are optimal for the conversion of methane of natural gas into 65-69% hydrogen on the developed active bimetallic 5,0% Cu-La / ZSM-5 + Al_2O_3 catalyst. On the other hand, $T = 800-900^\circ\text{C}$ and $V = 1058 \cdot 10^3 - 900 \cdot 10^3\text{ h}^{-1}$ are optimal for the conversion of initial methane to hydrogen-containing mixture on the low-percentage 1,0% Pt-Ru / 2% Ce / $(\theta + \alpha)\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. It has been determined that up to 70% hydrogen at $T = 550^\circ\text{C}$ and $V = 3150\text{ h}^{-1}$ was obtained on supported 1% MoCrGa catalyst at oxidation of $\text{C}_3 - \text{C}_4$ mixture.

Key words: alkanes, catalyst, hydrogen, hydrogen-containing mixture.

УДК 542.943;547.21

**С.А. Тунгатарова, Т.С. Байжуманова, З.Т. Жексенбаева, Д.Б. Абдухалыков,
М. Жумабек, К. Касымхан, Р. Сарсенова**

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

ОКИСЛЕНИЕ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В ВОДОРОД И ВОДОРОДСОДЕРЖАЩУЮ СМЕСЬ

Аннотация. В работе представлены результаты исследования установления рациональных путей подбора катализаторов синтеза водорода и водородсодержащих топливных смесей из алканов. Проведено исследование варьирования технологических параметров реакции (температура, объемная скорость, варьирование концентрации веществ, состав реакционной смеси) окислительной конверсии алканов природного и попутного нефтяного газов.

Разработаны нанесенные моно-, би- и многокомпонентные катализаторы для реакции окисления метана природного газа в водород и водородсодержащую смесь. Определено, что по превращению исходной реакционной смеси в водород и водородсодержащую смесь оптимальными являются биметаллические и трехкомпонентные каталитические системы.

Установлено, что оптимальными условиями в превращении исходного метана природного газа на разработанном активном биметаллическом 5,0% Cu-La/ZSM-5+ Al_2O_3 катализаторе являются: $T=800-900^\circ\text{C}$ и $V = 6000\text{ ч}^{-1}$ с получением в реакционной системе 65-69% водорода. Для превращения исходного метана в водородсодержащую смесь на низкопроцентном 1,0%Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$) Al_2O_3 катализаторе оптимальными

условиями являются: $T = 800-900^{\circ}\text{C}$ и $V = 1058 \cdot 10^3 - 900 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Определено, что на нанесенном 1%MoCrGa катализаторе при окислении $\text{C}_3\text{-C}_4$ смеси получено до 70% водорода при $T=550^{\circ}\text{C}$ и $V=3150 \text{ ч}^{-1}$.

Ключевые слова: алканы, катализатор, водород и водородсодержащие смеси.

Введение. Целью исследования является установление рациональных путей подбора катализаторов путем варьирования технологических параметров реакции (температура, объемная скорость, варьирование концентрации веществ, состав реакционной смеси) окислительной конверсии алканов природного и попутного нефтяного газов для синтеза водорода и водородсодержащих топливных смесей.

В настоящее время для химической и нефтехимической промышленности происходящие изменения в структуре добычи и потребления углеводородов свидетельствуют о неуклонном возрастании роли природного газа как энергоносителя и сырья. Данному факту содействуют две наиболее важные причины:

- значительные запасы природного газа, существенно превосходящие запасы нефти;
- более высокая экологическая безопасность используемых газообразных углеводородов.

Между тем широкому использованию метана – основного компонента природного газа – в качестве сырья для производства нефтехимических продуктов препятствует его химически высокая устойчивость. Поэтому осуществление химического превращения метана является не только практически важной задачей, но и фундаментальной первопричиной, связанной с активацией инертных молекул [1].

Энергетика – основа развития человеческой цивилизации. В настоящее время суммарное потребление энергии в мире составляет около 460 млн. ТДж в год и продолжает расти. Основными видами первичных энергоресурсов являются нефть, природный газ и уголь. В меньшей степени для получения электроэнергии используются также гидроэнергетика и уран. Ресурсы ископаемых энергоносителей, в первую очередь нефти, ограничены. Кроме того, использование углеродных энергоносителей является причиной нарастающего экологического кризиса, в том числе глобальных климатических изменений.

Отрицательные экологические последствия использования нефтяных топлив на транспорте в первую очередь заметны в крупных промышленных и культурных центрах. Например, для города с населением примерно 1 млн. человек на долю автотранспорта приходится примерно 70% от суммарного количества (несколько сот тонн в сутки) экологически вредных, в том числе токсичных выбросов, суммарный ущерб от которых составляет в год десятки миллионов тенге, хотя в общем энергетическом балансе города на моторное топливо приходится не более 20%.

Водород может быть идеальным в качестве синтетического энергоносителя для транспортного сектора в виду высокой энергии гравиметрической плотности, он в изобилии находится в комбинированной форме на земле, а продукт окисления – вода не является источником эмиссии парниковых газов. Тем не менее, его стабильное производство из возобновляемых ресурсов пока что не налажено. Существуют определенные технические проблемы по обеспечению желаемой инфраструктуры от производства, до хранения и доставки конечному пользователю [2].

В настоящее время невозобновляемые источники доминируют в процессе производства водорода, актуальным является проблема по развитию и продвижению доли возобновляемых источников для производства водорода, чтобы сделать его производство полностью стабильным. Водород может быть использован в качестве топлива, где используется ископаемое топливо [3].

Многие исследователи, промышленные и государственные организации ищут пути решения технических проблем связанных с ранним зажиганием, неправильным сгоранием, и высокой скоростью нарастания давления при работе двигателя на водороде. В работе [4] проведена работа по определению наилучших технологических параметров работы от свечи зажигания и от воспламенения путем сжатия водородного топлива для получения оптимальной производительности и низких характеристик по выбросам отработавших газов, без каких-либо нежелательных явлений сгорания. Также исследованы влияние добавок водорода и потенциала смешанных видов топлива с водородом на технические характеристики. Обсуждены различия между обычным двигателем и на водородном топливе.

В работе [5] был использован другой подход, для преодоления трудности применения водорода в качестве топлива двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Смесь газов водорода и

кислорода производится электролизером и далее используются одновременно, чтобы исключить необходимость применения системы хранения газов. Для оптимизации электролизера, параметры зазора между пластинами, концентрации раствора и напряжения контролировались и менялись. Затем газовая смесь H_2/O_2 используется в качестве вторичного топлива в ДВС, сгенерированного электролизером для оптимальных условий эксплуатации. В впускной коллектор двигателя смеси H_2/O_2 подавалась при помощи газовых форсунок скоростью 0 и 20 л/мин, в качестве дополнительного топлива, где 0 л/мин ссылается на случай без водорода и 20 л/мин в случае водорода. Показано, что за счет введения водорода, энергия и тепловая эффективность тормозной системы увеличилась. Кроме того, наблюдается снижение выбросов углеводородов и окиси углерода, в то время как резкое увеличение выбросов оксидов азота не может быть предотвращено во время экспериментальных работ.

В работе [6] авторы представляют сравнительный анализ энергии топливной смеси водород-метан для прямого впрыска в дизельный двигатель. Двигатель был изменен, создан порт для впрыска водорода, установлены форсунки для водорода в впускной коллектор. Двигатель использовался для получения экспериментальных данных при полной нагрузке при постоянной скорости 3100 оборотов в минуту. Показано, что выхлопная эксергия обратно пропорциональна добавлению водорода, а также биодизеля.

После добавления водорода тепловая эффективность тормозной системы увеличилась и достигла почти постоянного значения. Что касается уровня выбросов, то CO_2 и углеводороды снижались при добавлении водорода, но выбросы CO имели тенденцию к увеличению, когда коэффициент избытка воздуха приближается к стехиометрическим условиям. Выбросы оксидов азота увеличиваются с увеличением водорода из-за повышенной температуры цилиндра. Эти данные также очень полезны для оперативного изменения, необходимых для оптимизации дизайна двигателя на водороде. Таким образом, показано, что водород является хорошей альтернативой в качестве моторного топлива.

Исследования по изучению состава водородных смесей, используя гидропровод с контактом жесткого чистого металла, показали, что увеличение содержания в топливе кислорода с 0,16 до 0,35 в 15% смеси водорода приводит к значительной степени вероятности возгорания. Возможные причины таких результатов обсуждены и сделан вывод, что увеличение скорости возгорания вероятно связано из-за механического действия металлов [8].

В работе [9] исследованы влияние на расход топлива и выбросы загрязняющих веществ от транспортного средства, работающих на топливной смеси бензино-этанольной смеси (E22), водного этанола (E100) и водорода, получаемого отдельно. Целью исследования являлось выяснить, может ли водород способствовать сокращению потребления топлива и выбросов. Водород подавался к транспортному средству, и смешивался с потоком воздуха в впускном коллекторе. Двигатель протестировали на динамометрическом стенде, с двигателем, работающим на холостом ходу и при 1400 об/мин. Результаты показали, что небольшие количества водорода могут обеспечить стабильную работу двигателя с обедненной топливно-воздушной смесью и, таким образом, уменьшить расход топлива без ущерба по выбросам выхлопа. Сокращение составило до 11,8% и 13,1% по расходу топлива на E22 и E100 соответственно.

На основании характеристик исследованной смеси генераторного газа и водорода в соотношении 60:40, сделан вывод о возможности использования в качестве дополнительного топлива для экономии дизельного топлива [10].

В работе [11] исследовали влияние добавления водородно-кислородных смесей (ВКС) на производительность бензинового двигателя с искровым зажиганием. Испытание проводили на модифицированном двигателе с искровым зажиганием оснащенной системой впрыска водорода и кислорода. Применен гибридный электронный блок управления, чтобы управлять открытием и закрытием ввода через форсунки водорода, кислорода и бензина. В эксперименте применены три стандарта ВКС с фиксированным соотношением мольной доли $H_2:O_2 = 2:1$ и в совокупном объеме на входе составил 0%, 2% и 4%. Далее сравнивали работу двигателя на бензине, водороде и ВКС. Результаты испытаний показали, что оптимальным топливом является ВКС, его применение увеличивает тепловую эффективность тормозной системы, а также способствовали снижению выбросов углеводородов и CO выбросов, но наблюдается увеличение выбросов NOx .

В отличие от используемых уже не одну сотню лет в энергетике и хорошо изученных процессов полного окисления или горения бедных и стехиометрических смесей углеводородов, процессы в богатых углерод-кислородных смесях, являющиеся основой окислительных газохимических процессов, пока изучены не столь хорошо. Их основой является кинетика окисления углеводородов в среднетемпературной области от примерно 300°C и почти до 1200°C, т.е. значительно ниже характерных температур газофазного горения углеводородов. Различие между горением и парциальным окислением носит принципиальный характер и определяется не только различием в температуре процесса, но, прежде всего, в его механизме. В качестве одной из отличительных особенностей механизма парциального окисления алканов следует указать на большую роль пероксидных соединений и радикалов. В низкотемпературной части указанного диапазона определяющую роль играют радикалы $\text{ROO}\cdot$ и молекулы ROOH и R_1OOR_2 (для метана, соответственно, $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ и CH_3OOH), а в высокотемпературной - радикалы $\text{HO}\cdot$ и молекулы HOOH . В то же время роль таких частиц, как O , CH , CH_2 , C_2 , а также возбужденных молекул и радикалов, активно участвующих в процессах горения, в парциальном окислении незначительна [12].

Не традиционный способ получения водорода представлен исследователями в работе [13]. Пиролиз смеси шин/угольные отходы проводили с использованием кварцевого реактора в стационарном слое. Смеси нагревали со скоростью 5°C/мин до конечной температуры 900°C с временем замачивания 30 мин при требуемой температуре. Полученный при пиролизе или совместного пиролиза отходов шин/угольных смесей газ содержит большое количество водорода (выше 60% по объему) и метана (свыше 20% по объему).

Исследования по определению времени задержки воспламенения с помощью смесей первичных эталонных топлив и водорода проводились при сжатых температурах в диапазоне 735-847K [14]. Отношение эквивалентности топливо/воздуха варьировали, чтобы исследовать его влияние на задержку воспламенения *n*-гептана и изооктана. Водород был добавлен с коэффициентами водородной энергии в диапазоне 0-10%, а это означает, что энергия водорода заменена на 0-10% от веса либо *n*-гептана или изооктана. При добавлении водорода к *n*-гептану наблюдалось значительное увеличение времени задержки воспламенения, особенно в области реакции первой стадии. Было обнаружено, что эффекты концентрации водорода зависят от отношения эквивалентности и температуры для обоих видов топлива.

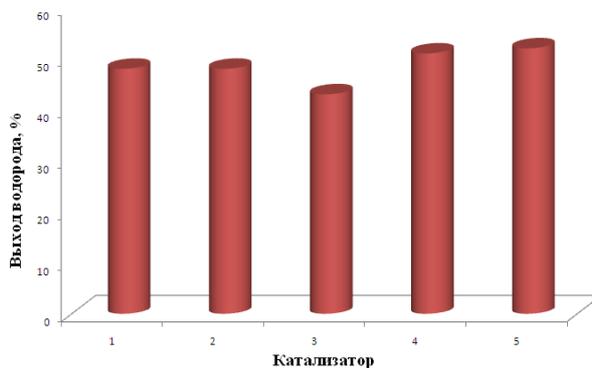
С развитием техники и технологии усиливаются требования к эксплуатации, так транспорт должен быть безопасным, экономическим и незначительно загрязнять окружающую среду. Лидером топливного сектора являются легкие фракции нефти, в частности бензин для легкового автотранспорта. Для достижения требуемых нормами параметров по качеству топлива, необходимо проводить очистку от различных вредных веществ и примесей. Данные процессы энергоемки и многостадийны. Для улучшения состава топлива и его удешевления применяют различные модифицирующие топливные смеси – водород, водородсодержащие и кислородсодержащие составы.

Методы исследования - разработанные составы катализаторов готовились методом капиллярной пропитки смешанных водных растворов азотнокислых солей металлов, нанесенных на природные и синтетические носители по влагоемкости с последующей сушкой при $T=473\text{K}$ в течение 2 часов, а затем для разложения нанесенных солей металлов и соответственного улетучивания нитратов с поверхности катализаторов была проведена прокалка образцов при $T=773\text{K}$ также 2 часа в атмосфере воздуха [15]. Проведено исследование последовательного и совместного способа введения активных компонентов в состав разработанных катализаторов. Определено, что в случае оксидных катализаторов последовательное введение одного или двух компонентов отрицательно влияет на эффективность катализатора.

Однако, биметаллический низкопроцентный 1,0% Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$) Al_2O_3 катализатор готовился путем последовательного нанесения элементов на ($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 (100 - 200 μm , $S_{\text{уд}} = 70,2 \text{ м}^2/\text{г}$) из водных растворов солей металлов методом капиллярной пропитки по влагоемкости с последующим прогревом на воздухе при 873 K в течение 3 часов [16].

Результаты исследования - изучено окислительное превращение метана природного газа в водород на моно-, би- и трехкомпонентных каталитических системах при соотношении

реакционных газов в рабочей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}=7,0:1,0:92,0$ (36,0:5,0:59,0%), $V=7800\text{ч}^{-1}$, $\tau=0,45\text{с}$ и $T=750^\circ\text{C}$ (рисунок 1).

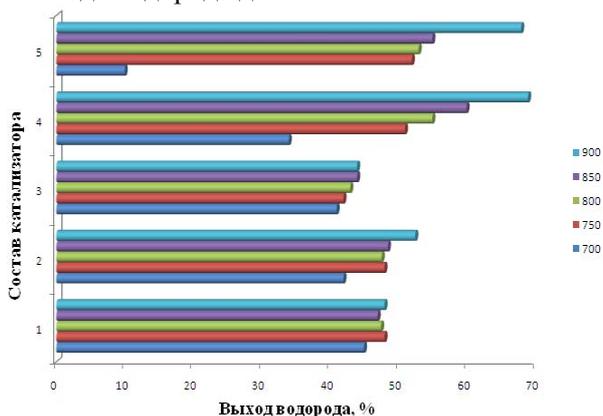


Обозначения: 1 - 5,0% Ni/ZSM-5+ Al₂O₃; 2 - 5,0% Ni-K/ZSM-5+ Al₂O₃; 3 - 5,0% Ni-La/ZSM-5+ Al₂O₃;
4 - 5,0% Cu-La/ZSM-5+ Al₂O₃; 5 - 5,0% Ni-Cu-Nd/ZSM-5+Al₂O₃

Рисунок 1 – Окислительное превращение метана природного газа в водород на моно-, би- и трехкомпонентных каталитических системах

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных работ определено, что по выходу водорода активными катализаторами являются как монометаллические, так и биметаллические каталитические системы, а также трехкомпонентные системы, где выход водорода составил от 42 до 52%.

На разработанных каталитических системах было изучено окислительное превращение метана природного газа в водород при варьировании температуры реакции от 700 до 900°C с интервалом в 50°C (рис. 2). При температуре реакции 700°C выход водорода варьировался от 10 до 48%, так максимальный выход водорода определен на 5,0%Ni/ZSM-5+Al₂O₃ катализаторе, а минимальный на 5,0%Ni-Cu-Nd/ZSM-5+Al₂O₃ катализаторе. При повышении температуры реакции на 50°C наблюдается резкое увеличение выхода водорода до 52% на трехкомпонентном катализаторе. При дальнейшем повышении температуры реакции до 800°C также наблюдается постепенное увеличение выхода водорода до 55%. Рост температуры реакции до 850 и 900°C приводит к дальнейшему повышению выхода водорода до 69%.



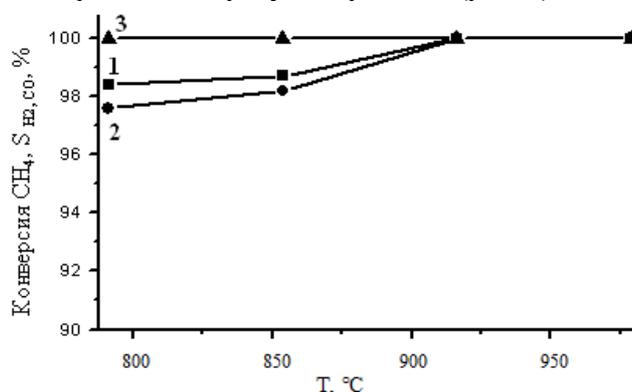
Обозначения кривых: 1 - 5,0% Ni/ZSM-5+Al₂O₃; 2 - 5,0% Ni-K/ZSM-5+Al₂O₃; 3 - 5,0% Ni-La/ZSM-5+Al₂O₃; 4 - 5,0% Cu-La/ZSM-5+Al₂O₃; 5 - 5,0% Ni-Cu-Nd/ZSM-5+Al₂O₃.

Рисунок 2 – Окислительное превращение метана природного газа в водород на моно-, би- и трехкомпонентных каталитических системах при варьировании температуры реакции при

$\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}=7,0:1,0:92,0$ (36,0:5,0:59,0%), $V=7800\text{ч}^{-1}$, $\tau=0,45\text{с}$

Но, необходимо отметить, что на 5,0% Ni/ZSM-5+Al₂O₃ катализаторе вне зависимости от варьирования температуры выход водорода не изменялся от первоначального значения и составил 48%. На остальных каталитических системах с увеличением температуры реакции выход водорода повышался. Выявлено, что начиная с температуры 750°C и выше превращение исходной смеси в водород активно проходит на биметаллическом 5,0%Cu-La/ZSM-5+Al₂O₃ катализаторе.

Исследование влияния температуры процесса на активность низкопроцентного биметаллического 1,0%Pt-Ru катализатора на носителе показало, что с повышением температуры реакции степень конверсии возрастала, причем начиная с 800⁰С происходило резкое повышение конверсии и селективности образования продуктов реакции (рис. 3).



Обозначения кривых: 1 - X_{CH₄}, 2 - S_{CO}, 3 - S_{H₂}
Условия опыта: T=800–950⁰С, τ=0,004с, V=9·10⁵ ч⁻¹.

Рисунок 3 - Изменение X_{CH₄}, селективности по H₂ и CO в зависимости от температуры реакции на 1,0% Pt-Ru/2%Ce/(θ+α)Al₂O₃ катализаторе

Конверсия метана составила 98,4% при аналогичном увеличении селективности по CO 97,6%. При последующем увеличении температуры до 850⁰С конверсия метана увеличивается до 98,7% при селективности по CO 98,0%. После увеличения температуры до 900 и 950⁰С конверсия метана и селективности равны 100%. Селективность по основному продукту реакции водороду, начиная с 800 и до 950⁰С в ходе всей реакции стабильно равна 100%. Установлено, что для низкопроцентного 1,0%Pt-Ru/2%Ce/(θ+α)Al₂O₃ катализатора оптимальным по показателям конверсии и селективности процесса окислительного превращения метана в водородсодержащую смесь является температурный интервал от 800 до 900⁰С.

Далее нами проведено исследование влияния варьирования температуры реакции каталитического окисления C₃-C₄ смеси до водородсодержащих топливных смесей на нанесенных 1%MoCrGa/ТБГ, 10%MoCrGa/ТБГ и 5%MoCrGa/ТБГ+ZSM-5+Al_n(OH)_{3n-1}NO₃ катализаторах (рис. 4). Определено, что с повышением температуры реакции в продуктах реакции обнаружены C₂H₄, H₂, CO и CO₂. Как видно из рисунка 4 наиболее оптимальным составом для синтеза водорода является 1%MoCrGa/ТБГ на котором наблюдается образование до 70,0% водорода.



Обозначения: 1 – 1%MoCrGa/ТБГ; 2 – 10% MoCrGa/ТБГ; 3- 5% MoCrGa/ТБГ+ZSM-5+Al_n(OH)_{3n-1}NO₃.

Рисунок 4 - Влияние состава активной фазы катализатора на выход водорода при C₃-C₄ УВ:O₂:N₂:Ar=0,95:1:3,76:0,95, T=550⁰С, V=3150 ч⁻¹

Далее нами исследовалось влияние варьирования объемной скорости реакции на выход водорода в процессе окислительного превращения метана на оптимальном 5%Cu-La/ZSM-5+Al₂O₃ катализаторе (рис. 5). Эксперименты проводились при температуре 800⁰С с исследованием реакционной смеси состава 67%CH₄+33%O₂ и варьировании объемной скорости от 1000 до 12000 ч⁻¹. При исследовании процесса с объемной скоростью 1000 ч⁻¹ выход водорода составил 10%.

Увеличение объемной скорости до 3000 ч^{-1} не привело к значительным изменениям показателей процесса (14%), однако повышение до 6000 ч^{-1} положительно повлияло на выход водорода, где наблюдалось образование 65,0% водорода. Однако, дальнейшее увеличение объемной скорости привело к снижению выхода водорода до 20%.

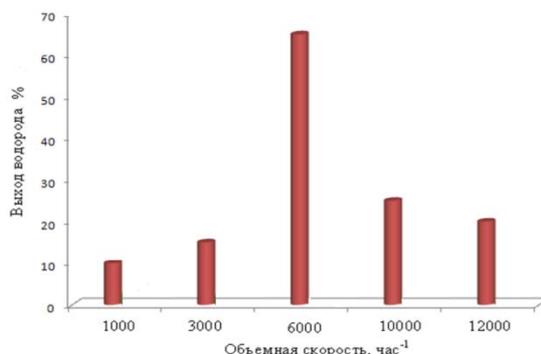


Рисунок 5 – Влияние объемной скорости на выход водорода в процессе окислительного превращения метана на 5%Cu-La/ZSM-5+Al₂O₃ катализаторе

Группа американских ученых исследовали в реакции парциального окисления метана восстановленные Pt, Pd, Rh катализаторы на носителях и показали, что при $\tau = 10^{-2} - 10^{-4} \text{ с}$ в избытке CH₄ при высокой температуре образуется синтез-газ с высокой селективностью по H₂ и CO ~ 80% [17-20]. Подробный анализ литературных данных о новом процессе селективного каталитического окисления (СКО) CH₄ в смеси с недостатком кислорода показывает, что эта реакция протекает при высоких объемных скоростях (до $10^6 - 10^7 \text{ ч}^{-1}$) с предотвращением протекания вторичных реакций, т.е. с большой производительностью с получением смеси CO и H₂ в соотношении 2, идеально подходящим для производства метанола, аммиака, более высокомолекулярных углеводородов (синтез Фишера-Тропша), в качестве восстановительных смесей в металлургии.

Таблица 1 - Влияние объемной скорости на выход водородсодержащей смеси на восстановленном 1,0%Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)Al₂O₃ катализаторе

Условия опыта: исходная реакционная смесь CH₄:O₂:Ar=1,6:0,8:97,6,%, T=1173K, V=1·10⁶- 6·10⁵ ч⁻¹

Объемная скорость, ч ⁻¹	Содержание продуктов реакции на выходе, %				H ₂ /CO
	C _{CH₄}	C _{H₂}	C _{CO}	C _{CO₂}	
1560000	0,07	2,39	0,97	0,01	2,46
1530000	0,07	2,39	1,08	0,02	2,21
1500000	0,08	3,04	1,38	0,02	2,20
1385000	0,08	3,04	1,42	0,02	2,14
1200000	0,07	3,06	1,49	0,02	2,05
1058000	0	3,20	1,60	0	2,0
900000	0	3,20	1,60	0	2,0
750000	0	2,81	1,32	0,01	2,12
666000	0	2,76	1,28	0,01	2,15
632000	0	2,72	1,28	0,01	2,12

Так, влияние объемной скорости на процесс СКО CH₄ исследовалось на восстановленном при 1173 K в H₂ 1,0%Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)Al₂O₃ катализаторе в исходной реакционной смеси CH₄:O₂:Ar=1,6:0,8:97,6,%, T=1173K, V=1·10⁶-6·10⁵ ч⁻¹. Из таблицы 1 видно, что при снижении объемной скорости от $1560 \cdot 10^3$ до $632 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ наблюдается уменьшение выхода непрореагировавшего метана. Выход CO повышается от 0,97 до 1,6, а затем снова понижается до 1,28% при уменьшении объемной скорости от $1560 \cdot 10^3$ до $1058 \cdot 10^3$ ($900 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) и до $632 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ соответственно. При уменьшении V от $1560 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ до $632 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ содержание CO₂ в реакционной смеси изменяется от 0,01 до 0,02, а соотношение H₂/CO от 2,12 до 2,46. Однако, при V=900·10³ и 1058·10³ ч⁻¹ выход водорода и CO равны максимальному значению, а также в системе не

обнаруживаются CO_2 и соотношение H_2/CO равно 2 оптимальному значению процесса каталитического окисления метана в синтез-газ.

Установлено, что оптимальной объемной скоростью для каталитического окисления метана в водородсодержащую смесь на Pt - Ru катализаторе на носителе является $V = 1058 \cdot 10^3 - 900 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$.

Далее нами проведено исследование влияние варьирования объемной скорости реакции каталитического окисления $\text{C}_3\text{-C}_4$ углеводородов до водородсодержащих топливных смесей на нанесенном 1% MoCrGa катализаторе (рис. 6).

Как видно из рисунка 6 при повышении объемной скорости от 330 до 2700 ч^{-1} максимальные значения выходов водорода получены при малой и высокой объемной скорости (69,7% при 330 ч^{-1} и 65,5% при 2700 ч^{-1}), а при промежуточных объемных скоростях наблюдались значительно низкие выходы водорода. Причины подобной закономерности предстоит изучить в дальнейших запланированных исследованиях с помощью физико-химических методов исследования.

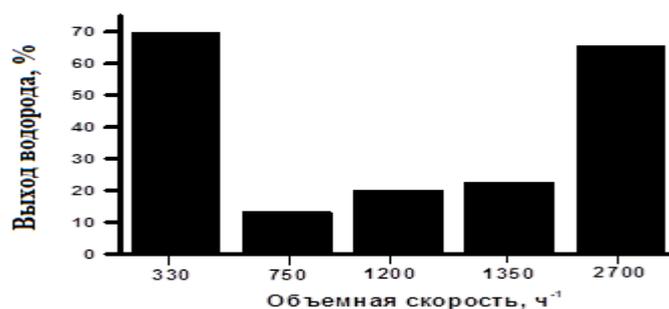


Рисунок 6 – Влияние объемной скорости на выход водорода при окислительном превращении $\text{C}_3\text{-C}_4$ смеси на нанесенном 1% MoCrGa катализаторе при $T=500^\circ\text{C}$

Проведены исследования по определению оптимальной концентрации веществ и состава реакционной смеси окислительной конверсии алканов. Так, для определения оптимального состава реакционной смеси основных реакционных газов было изучено влияние соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в парциальном окислении метана на 5%Cu-La/ZSM-5+ Al_2O_3 катализаторе при ранее определенных оптимальных условиях реакции $T=800^\circ\text{C}$, $W=6000 \text{ ч}^{-1}$. Из данных таблицы 2 видно, что при исследовании превращения метана при соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=1,0:1,0$, с процентным содержанием реакционных газов $\text{CH}_4(50,0\%):\text{O}_2(50,0\%)$ конверсия метана составила 10,0% с образованием 20,0% водорода, а также 1,0 и 2,0% этана и этилена, соответственно. При увеличении содержания метана в исходной реакционной смеси (соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2=2,0:1,0$, или в процентном отношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=67,0:33,0$) превращение исходного метана повышается до 35,0% с выходом 65,0% водорода, 8,0% C_2 -углеводородов (2,0% этана и 6,0% этилена) и незначительного количества (0,2%) пропилена.

Таблица 2 - Влияние соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в процессе окислительного превращения метана на 5%Cu-La/ZSM-5+ Al_2O_3 катализаторе
Условия реакции: $T=800^\circ\text{C}$, $V=6288 \text{ ч}^{-1}$, $\tau=0,57\text{c}$

Концентрация $\text{CH}_4 : \text{O}_2$, %	Соотношение $\text{CH}_4 : \text{O}_2$	X_{CH_4} , %	Выход H_2 , %	Выход C_2H_6 , %	Выход C_2H_4 , %
50,0% : 50,0%	1,0 : 1,0	10,0	20,0	1,0	2,0
67,0% : 33,0%	2,0 : 1,0	35,0	65,0	2,0	6,0
75,0% : 25,0%	3,0 : 1,0	15,0	28,0	1,5	3,3
80,0% : 20,0%	4,0 : 1,0	5,0	5,0	1,2	2,9

Однако при дальнейшем повышении содержания метана $\text{CH}_4:\text{O}_2=3,0:1,0$ ($\text{CH}_4:\text{O}_2=75,0:25,0$, (%)) конверсия метана уменьшилась до 15,0% с одновременным понижением количества образования водорода до 28,0% и C_2 -углеводородов до 4,8% (1,5% этана и 3,3% этилена). При дальнейшем повышении содержания метана до $\text{CH}_4:\text{O}_2=4,0:1,0$ ($\text{CH}_4:\text{O}_2=75,0:25,0$, (%)) превращение метана уменьшалась до 5,0%. При варьировании объемной скорости реакции в реакционной смеси наблюдалось образование малого количества пропилена до 1,0% и незначительного количества диоксида углерода.

Таким образом, показано, что при $T=800^{\circ}\text{C}$, $V=6000\text{ч}^{-1}$, $\tau=0,57\text{с}$ процесс идет селективно согласно стехиометрии реакции при оптимальном соотношении исходной реакционной смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=2,0:1,0$.

Для определения оптимального соотношения основных реакционных газов было изучено влияние соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в СКО CH_4 на $1,0\%\text{Pt-Ru}/2\%\text{Ce}/(\theta+\alpha)\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при оптимальной $T=1173\text{K}$, $V=9 \cdot 10^5\text{ч}^{-1}$, $\tau=0,004\text{ с}$. Из данных таблицы 3 видно, что при соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:1$ конверсия метана составляла 50,0%, селективности H_2 и CO 50,0 и 40,0%, соответственно, соотношение $\text{H}_2/\text{CO}=2,5$. Увеличение соотношения до 2,0:1,0 при изменении концентрации CH_4 от 2,0 до 1,6 улучшает все показатели процесса до максимальных значений, однако при дальнейшем повышении соотношения до 3,0:1,0 и 4,0:1,0 превращение исходного метана постепенно уменьшалось до 41,2%.

Таблица 3 - Влияние соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в процессе СКО CH_4 на $1,0\%\text{Pt-Ru}/2\%\text{Ce}/(\theta+\alpha)\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе
Условия опыта: $T=1173\text{ K}$, $V=9 \cdot 10^5\text{ч}^{-1}$, $\tau=0,004\text{ с}$

Концентрация $\text{CH}_4:\text{O}_2, \%$	Соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2$	$X_{\text{CH}_4}, \%$	$S_{\text{H}_2}, \%$	$S_{\text{CO}}, \%$	H_2/CO
1,0% : 1,0%	1,0 : 1,0	50,0	50,0	40,0	2,5
2,0% : 1,0%	2,0 : 1,0	100	100	100	2,0
1,6% : 0,8%	2,0 : 1,0	100	100	100	2,0
2,7% : 0,9%	3,0 : 1,0	66,6	100	100	2,0
3,4% : 0,85%	4,0 : 1,0	41,2	100	100	2,0

Определено, что при $T=1173\text{K}$, $V=9 \cdot 10^5\text{ч}^{-1}$, $\tau=0,004\text{ с}$ процесс идет селективно согласно стехиометрии реакции СКО метана в синтез-газ $\text{CH}_4+\frac{1}{2}\text{O}_2\rightarrow\text{CO}+2\text{H}_2$ при оптимальном соотношении исходной реакционной смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=2,0:1,0$.

Таким образом, установлено, что при варьировании концентрации веществ и состава реакционной смеси в окислительном превращении метана природного газа в водород и водородсодержащую смесь на разработанных каталитических системах вне зависимости от состава катализатора оптимальным является соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2=2,0:1,0$ при котором достигается полное превращение исходного метана в целевые продукты.

Выводы – проведено исследование варьирования температуры и объемной скорости при окислительном превращении метана и пропан бутановой смеси в водород и водородсодержащую смесь на $5,0\%\text{Ni}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $5,0\%\text{Ni-K}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $5,0\%\text{Ni-La}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $5,0\%\text{Cu-La}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $5,0\%\text{Ni-Cu-Nd}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $1,0\%\text{Pt-Ru}/2\%\text{Ce}/(\theta+\alpha)\text{Al}_2\text{O}_3$, а также на нанесенном 1% MoCrGa катализаторе. Установлено, что оптимальными условиями в превращении исходного метана природного газа на разработанном активном биметаллическом $5,0\% \text{Cu-La}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе являются: $T=800-900^{\circ}\text{C}$ и $V=6000\text{ч}^{-1}$ с получением в реакционной системе от 65-69% водорода. Установлено, что для превращения исходного метана в водородсодержащую смесь на низкопроцентном $1,0\%\text{Pt-Ru}/2\%\text{Ce}/(\theta+\alpha)\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе оптимальными условиями являются: $T=800-900^{\circ}\text{C}$ и $V=1058 \cdot 10^3-900 \cdot 10^3\text{ч}^{-1}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2=2,0:1,0$. Определено, что на нанесенном 1% MoCrGa катализаторе при окислении C_3-C_4 смеси получено до 70% водорода при $T=550^{\circ}\text{C}$ и $V=3150\text{ч}^{-1}$.

Источник финансирования исследований. Эта работа была поддержана Министерством образования и науки Республики Казахстан, грант 0220/ПЦФ-15-МОН/1-15от.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана // М., Наука, 1998, с. 361.
- [2] Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология // К., Наукова думка, 2006, с. 761.
- [3] Sonal S., Shikha J., Venkateswaran P., Avani K., Mansa R., Jitendra K., Sanket G. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector V. 51, 2015, p. 623–633.
- [4] Das L.M. Hydrogen-fueled internal combustion engines, Compendium of Hydrogen Energy V.3, 2016, p. 177–217.
- [5] Karagöz Y., Yuca N., Sandalcı T. Effect of hydrogen and oxygen addition as a mixture on emissions and performance characteristics of a gasoline engine, *International Journal of Hydrogen Energy* V.40, Issue 28, 2015, p. 8750–8760.
- [6] Açıkgöza B., Çelika C., Soyhanb H., Gökalka B., Karabağa B. Emission characteristics of an hydrogen- CH_4 fuelled spark ignition engine, *Fuel* V.159, 2015, p. 298–307.

[7] Zhi-jun Zhanga, Shu-juan Suia, Shun Tana, Qing-wen Wanga Catalytic conversion of bio-oil to oxygen-containing fuels by simultaneous reactions with 1-butanol and 1-octene over solid acids: Model compound studies and reaction pathways, *Bioresource Technology* V.130, 2013, p. 789–792.

[8] Averill A.F., Ingram J.M., Battersby P., Holborn P.G. Ignition of flammable hydrogen in air (and other H₂/N₂/O₂ mixtures) by mechanical stimuli. Part 3: Ignition under conditions of low sliding velocity (<0.8 m/s), *International Journal of Hydrogen Energy* V.40, Issue 31, 2015, p. 9847–9853.

[9] Leandro Quetz de Almeida, Luis Carlos Monteiro, José Ricardo Sodr . Fuel consumption and emissions from a vehicle operating with ethanol, gasoline and hydrogen produced on-board, *International Journal of Hydrogen Energy* V.40, Issue 21, 2015, p. 6988–6994.

[10] Dholea A.E., Yarasub R.B., Latac D.B. Effect on performance and emissions of a dual fuel diesel engine using hydrogen and producer gas as secondary fuels, *Priyamd International Journal of Hydrogen Energy* V.39, Issue 15, 2014, p. 8087–8097.

[11] Wang S., Ji C., Zhang J., Zhang B. Improving the performance of a gasoline engine with the addition of hydrogen–oxygen mixtures, *International Journal of Hydrogen Energy*, V.36, Issue 17, 2011, p. 11164–11173.

[12] Арутюнов В.С. Перспективные технологии на основе парциального окисления углеводородных газов, *Газохимия*, 2009, № 2(6), с. 50-61.

[13] Bcakova O., Straka P. Co-pyrolysis of waste tire/coal mixtures for smokeless fuel, maltenes and hydrogen-rich gas production, *Energy Conversion and Management*, V.116, 2016, p.203-213.

[14] An H., Chung J., Lee S., Song S., The effects of hydrogen addition on the auto-ignition delay of homogeneous primary reference fuel/air mixtures in a rapid compression machine, *International Journal of Hydrogen Energy*, V.40, 2015, p.13994-14005.

[15] Досумов К., Масалимова Б.К., Тунгатарова С.А., Кузембай К.К. Пропан-бутан қоспасының ароматты көмірсутектерге жартылай тотығыуы, *Известия НАН РК серия химическая*, №4, 2009, с. 8-12.

[16] Досумов К., Байжуманова Т.С., Н.М. Попова, С.А. Тунгатарова Низкопроцентные Pt-Ru катализаторы селективного окисления метана в синтез-газ, *Известия НАН РК серия химическая*, №3, 2009, с.15-19.

[17] Дедов А.Г., Локтев А.С., Махлин В.А. Место метана в сырьевой базе нефтехимии // III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии», 2009. - С.93.

[18] Argentinier Ph., Cavani F., Trifiro F. The contribution of gomonous reactions in catalytic oxidation process: safety and selectivity aspects, *Catalysis today* Vol.99, №1, 2005, p.15-22.

[19] Zhu T., Flytzani-Stephanou M. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂, *Appl. Catal.* V.208, №3, 2001, p.403-417.

[20] Basile F., Basini L., Fornasari G., Guarinoni A., Trifir  F., Vaccari A. Catalytic behavior of Ni- and Rh-containing catalysts in the partial oxidation of methane at short residence times, *Studies in Surface Science and Catalysis* V.119, №1, 1998, p.693-698.

REFERENCES

- [1] Arutyunov V.S., Krylov O.V. The oxidative conversion of methane. M.: *Nauka*, 1998, 361p. (in Russ.).
- [2] Kozin L.F., Volkov S.V. Modern energy and ecology. K.: *Naukova Dumka*, 2006, 761p. (in Russ.).
- [3] Sonal S., Shikha J., Venkateswaran P., Avani K., Mansa R., Jitendra K., Sanket G. Renewable and Sustainable Energy Reviews, *Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector*, **2015**, 51, 623–633 (in Eng.).
- [4] Das L.M. Hydrogen-fueled internal combustion engines, *Compendium of Hydrogen Energy*, **2016**, 3, 177–217 (in Eng.).
- [5] Karag z Y., Yuca N., Sandalci T. Effect of hydrogen and oxygen addition as a mixture on emissions and performance characteristics of a gasoline engine, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, *40*, 8750–8760 (in Eng.).
- [6] Açıkg za B.,  elika C., Soyhanb H., G kalpa B., Karabađa B. Emission characteristics of an hydrogen–CH₄ fuelled spark ignition engine, *Fuel*, **2015**, 159, 298–307 (in Eng.).
- [7] Zhi-jun Zhanga, Shu-juan Suia, Shun Tana, Qing-wen Wanga Catalytic conversion of bio-oil to oxygen-containing fuels by simultaneous reactions with 1-butanol and 1-octene over solid acids: Model compound studies and reaction pathways, *Bioresource Technology*, **2013**, 130, 789–792 (in Eng.).
- [8] Averill A.F., Ingram J.M., Battersby P., Holborn P.G. Ignition of flammable hydrogen in air (and other H₂/N₂/O₂ mixtures) by mechanical stimuli. Part 3: Ignition under conditions of low sliding velocity (<0.8 m/s), *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 9847–9853 (in Eng.).
- [9] Leandro Quetz de Almeida, Luis Carlos Monteiro, José Ricardo Sodr . Fuel consumption and emissions from a vehicle operating with ethanol, gasoline and hydrogen produced on-board, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 6988–6994 (in Eng.).
- [10] Dholea A.E., Yarasub R.B., Latac D.B. Effect on performance and emissions of a dual fuel diesel engine using hydrogen and producer gas as secondary fuels, *Priyamd International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 8087–8097 (in Eng.).
- [11] Wang S., Ji C., Zhang J., Zhang B. Improving the performance of a gasoline engine with the addition of hydrogen–oxygen mixtures, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 11164–11173 (in Eng.).
- [12] Arutyunov V.S., Advanced technologies based on partial oxidation of hydrocarbon gases, *Gas Chemistry*, **2009**, 2(6), 50-61 (in Russ.).
- [13] Bcakova O., Straka P. Co-pyrolysis of waste tire/coal mixtures for smokeless fuel, maltenes and hydrogen-rich gas production, *Energy Conversion and Management*, **2016**, 116, 203-213 (in Eng.).

- [14] An H., Chung J., Lee S., Song S., The effects of hydrogen addition on the auto-ignition delay of homogeneous primary reference fuel/air mixtures in a rapid compression machine, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 13994-14005 (in Eng.).
- [15] Dossumov K., Massalimova B.K., Tungatarova S.A., Kuzembaev K.K. Partial oxidation of propane-butane mixture into aromatic hydrocarbons, *Izvestiya of NAS RK, series chemical*, **2009**, 4, 8-12 (in Russ.).
- [16] Dossumov K., Baizhumanova T.S., Popova N.M., Tungatarova S.A. Low percentage Pt-Ru catalysts of selective oxidation of methane to synthesis gas, *Izvestiya of NAS RK, series chemical*, **2009**, 3, 15-19 (in Russ.).
- [17] Dedov A.G., Loktev A.S., Makhlin V.A. Place methane resource base petrochemicals. , III «Russian conference "Actual problems of petrochemistry», Zvenigorod, Russia, october 27-30, 2009. - P.93.
- [18] Arpentinier Ph., Cavani F., Trifiro F. The contribution of homogenous reactions in catalytic oxidation process: safety and selectivity aspects, *Catalysis today*, **2005**, 99, 15-22 (in Eng.).
- [19] Zhu T., Flytzani-Stephanou M. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂, *Appl. Catal*, **2001**, 208, 403-417 (in Eng.).
- [20] Basile F., Basini L., Fornasari G., Guarinoni A., Trifirò F., Vaccari A. Catalytic behavior of Ni- and Rh-containing catalysts in the partial oxidation of methane at short residence times, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1998**, 119, 693-698 (in Eng.).

**С.А. Тунгатарова, Т.С. Байжуманова, З.Т. Жексенбаева, Д.Б. Абдухалыков,
М. Жумабек, К. Касымхан, Р. Сарсенова**

Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электролиз институты, Алматы қ.

ЖЕҢІЛ АЛКАНДАРДЫҢ СУТЕК ПЕН СУТЕКТІ ҚОСПАҒА ТОТЫҒУЫ

Аннотация. Жұмыста алкандардан жасалған сутегі бар және сутекті отын қоспаларды синтездеу үшін катализаторларды іріктеу тиімді жолдарын құруға нәтижелері ұсынылған. Табиғи және ілеспе мұнай газдарының алкандар қышқылдану айырбастау реакция (температура, жалдамдық көлемі, заттектер концентрациясының түрлендіруі, реакциялық қоспаның құрамы) технологиялық параметрлерінің түрлендіру зерттеуі өткізілген.

Табиғи газдағы метанды сутек және сутекті қоспаға тотығу реакциясы үшін моно-, би- және көпкомпонентті катализаторлар өндірілген. Биметаллды мен үш компонентті каталитикалық жүйелер алғашқы реакциялық қоспаның сутек және сутекті қоспаларға айналуы бойынша оңтайлы екені анықталды.

5,0% Cu-La/ZSM-5+ Al₂O₃ өңделген белсенді биметаллды катализаторда табиғи газдың алғашқы метанының айналуында оңтайлы жағдайлар: реакциялық жүйеде 65-69% сутекті алуымен T=800-900°C және V = 6000 ч. Алғашқы металдың сутекті қоспаға айналуы үшін 1,0%Pt-Ru/2%Ce/(θ+α)Al₂O₃ төменпайыздық катализаторда оңтайлы жағдайлар: T = 800-900°C және V = 1058·10³ - 900·10³ ч⁻¹. 1%MoCrGa катализаторында C₃-C₄ қоспасының тотығу нәтижесінде T=550°C және V=3150 ч⁻¹ жағдайында 70% дейін сутек өндірілді.

Түйін сөздер: алкандар, катализатор, сутек және сутекті қоспалар.

N E W S

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 168 – 176

**N. Bekturganova¹, M. Kerimkulova²,
A. Tleuova¹, A. Sharipova¹, S. Aidarova¹**

1-Kazakh National Research Technical University after K.Satpayev

2- Kazakh National University after Al-Faraby

PURIFICATION OF WASTE WATER IN AUEZOV DISTRICT, ALMATY, WITH THE HELP OF THE KAZAKHSTANI ADSORBENTS

Wastewater a complex heterogeneous systems containing mainly insoluble organic and mineral impurities. Increased wastewater treatment measures will help in the future production of new water treatment facilities, industrial water re-use in the industry, which will lead to less use of clean water for the needs of industry. In the present study we investigated the possibility of wastewater in natural adsorbents.

In the process of determining of organoleptic and the series of colloidal-chemical properties of the wastewater samples of Auezov district of Almaty before and after adsorption is set high adsorption capacity of domestic adsorbents (diatomite, bentonite, kaolinite). Also found to decrease pH value from 9.0 to 7.0, and a significant decrease in the concentration of harmful organic substances (furan, indole, fluorobenzene).

Key words: wastewater, adsorbents, organoleptic and colloidal-chemical properties, the pH value

УДК 544.77

**Н.Е.Бектүрғанова¹, М.Ж.Керімқұлова²,
А.Б.Тлеуова¹, А.А.Шарипова¹, С.Б.Айдарова¹**

1-Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

2-Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті

АЛМАТЫ ҚАЛАСЫ ӘУЕЗОВ АУДАНЫНЫҢ АҒЫН (КОММУНАЛДЫ) СУЫН ТАБИҒИ ОТАНДЫҚ АДСОРБЕНТТЕРМЕН ТАЗАЛАУ

Резюме. Ағынды су гетерогенді күрделі жүйе болып саналады, оның құрамында болатын органикалық және минералды қоспалар ерімейтін, коллоидты және еритін түрде кездеседі. Суды ластандырудан қорғау шараларын күшейтуі (көптеген ірі қалаларында ірі-ірі су тазалайтын құрылыстар салу, өнеркәсіп салаларында суларды екінші қайтара пайдалану) болашақта өнеркәсіп мұқтаждарын қанағаттандыру үшін таза суларды қолданбауына алып келеді. Осы жұмыста ағын су тазалау шаралары табиғи адсорбенттермен жүзеге асыруы мүмкіндігі көрсетілген.

Алматы қаласы Әуезов ауданының ағын су нысандарының органолептикалық және бір қатар коллоидтық-химиялық қасиеттерін адсорбцияға дейін және адсорбциядан кейін анықтау арқылы отандық табиғи адсорбенттердің (диатомит, каолинит пен беннтонит) сорбциялау қабілеті өте жоғары екені анықталды. Адсорбенттермен тазалау нәтижесінде ағын су нысандарының сутектік көрсеткіші сілтілі (9.0) ортадан бейтарап (7.0-7.5) ортаға дейін төмендетіп, бір қатар зиянды органикалық заттардың концентрациялары едәуір төмендегені байқалды.

Кілт сөздер: ағынды су, адсорбенттер, органолептикалық және коллоидты-химиялық қасиеттері, сутектік көрсеткіш.

1.Кіріспе

Қазіргі таңда өндірістің дамуына және суды пайдаланудың артуына байланысты ағын сулардың мөлшері де артып отыр. Суды ластаушы заттардан тазалау үшін олардың судағы қасиеттерін білу қажет. Өзендер және су қоймаларында судың өздігінен тазалану үдерісі жүреді, бірақ ол қазіргі кезде өндіріс пен үй шаруашылығынан бөлініп шығатын қалдықтармен күресуге жеткіліксіз. Сол себепті ағынсуларды ластанғыштардан тазарту, залалсыздандыру және өтелдеу қажеттілігі туындайды [1-3]. Табиғи көздерін тиімді пайдаланудың негізгі бағыттарының бірі – өңдеп қайта пайдалану және тазалаудың жаңа технологияларын қолдану[3-5]. Суды екінші рет пайдалану өнеркәсіп орындарында әртүрлі технологиялық үдерістерде қолданылады. Ағын судың құрамында шикізат (ағын су) және дайын өнім (тазартылған су) болады. Бұл аталған мақсатқа қол жеткізу үшін бірнеше сатыдан тұратын химия-технологиялық тазартуды іске асыру қажет. Ағын суларды тазартудың бірінші сатысы механикалық тәсілмен жүргізілсе, екінші саты – белсенді лай қолданылатын биологиялық тазалау, ал, тазалаудың үшінші сатысы – технологиялық өңделген биологиялық әдіс[6-9].

Ағын суларды тазалаудың химиялық, биотехнологиялық, физикалық, физика-химиялық седиментация, флотация, кері осмос, ион алмасу, активтелген көмірге адсорбциялау, микросүзу, т.б. әдістері қолданылады. Бірақ бұл әдістердің қымбаттылығы, көпсатылығы мен төмен эффективтілігі – ағын сулар ластаушы ионадарынан толық тазарту үшін жаңа, экономикалық жағынан тиімді және қарапайым әдістер іздестіруге мүмкіншілік жасайды. Бұндай тиімді әдістердің бірі ағын сулардың құрамындағы ластаушы заттарды отандық табиғи сорбенттермен адсорбциялау [7-14].

2.1Зерттеу нысандары

Зерттеу нысаны ретінде Алматы қаласының Әуезов және Наурызбай аудандарыныңағын (коммуналды) сулары қолданылды.

Адсорбент ретінде диатомит, каолинит және бентонит қолданылды. Диатомит табиғи жоғары кеуекті материал болып табылады. Бұл минерал шоғыры Қазақстанның Ақтобе облысында көп мөлшерде табылған. Аталған минерал өзінің жоғары механикалық беріктігімен және ерекше сорбциялау қабілетімен сорбент ретінде пайдалануға өте қолайлы болып саналады. Тағы да бір аса маңызды бір артықшылығы – диатомиттің арзан құнды шикізат екендігі. Каолинит пен бентонит ағартқыш саздарға жатады. Олар табиғатта кеңінен таралған, бағасы арзан, сондықтан оларды көптеген өндірістерде пайдаланылады: май өндірісінде, регенерациялау кезінде, түйіспелі тазалау әдісінде, керамика жасауда, фармацевтикада, косметологияда және т.б. Жұмыста қолданылған каолинит ақшыл-қоңыр түсті ұнтақ, тығыздығы 2,1 г/см³. Бентонит - ақшыл-кремді табиғи балшықты минералдарға жататын, суды сіңіру қабілеті өте жоғары гидроалюмосиликат, тығыздығы 0,80 г/см³. Адсорбенттердің химиялық құрамы мен құрылысы 1 кестеде келтірілген.

2. Зерттеу әдістері

2.1 Органолептикалық қасиеттерді анықтау

а) Ағын судың иісін анықтау. 20⁰С температурадағы иісті анықтау.

250-350 см³ колбаға 20⁰С температурадағы 100 см³ зерттелетін суды құйып, аузын тығынмен жауып, жақсылап араластырылады. Содан кейін колбаны ашып, иісті байқайды.

60⁰С температурадағы иісті анықтау. Колбаға 100 см³ зерттелетін суды құйып, аузын тығынмен жауып, 50-60⁰С дейін сулы моншада араластыра отырып, қыздырады. Иістің интенсивтілігін 20-60⁰С бес балдық жүйе бойынша 1-кестеден анықтайды.

Кесте1 – Ағын сулардың иісінің интенсивтілігін анықтау критерийі

Иістің интенсивтілігі	Иістің зерттелуі	Балдық жүйе
Жоқ	Иіс мүлдем білінбейді	0
Өте әлсіз	Қолдануға жарамсыз, бірақ лабораторияда пайдалануға жарамды	1
Әлсіз	Қолдануға жарамсыз	2
Белгілі	Қолдануға жарамсыз	3
Өткір	Қолдануға жарамсыз	4
Өте өткір	Қолдануға жарамсыз	5

б) Ағын судың түсін анықтау. Стандартты ерітінді дайындау(1-ерітінді). 0,0875 г $K_2Cr_2O_7$, 2г $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ және $1\text{см}^3 H_2SO_4$ ($\rho=1.84\text{ г}\backslash\text{см}^3$) дистилденген сумен 1дм^3 дейін ерітіндіні толтырады. Ерітінді 500°C түске келеді.

Күкірт қышқылды ерітінді дайындау(2- ерітінді). $1\text{см}^3 H_2SO_4$ ($\rho=1.84\text{ г}\backslash\text{см}^3$) дистилденген сумен 1дм^3 дейін ерітіндіні толтырады.

Әрбір цилиндрде 1-2-ерітінді қатынастарын араластырып,2-кесте көмегімен түстің қатынастарын анықтауға болады.

Кесте 2 – Ағын сулардың түсін анықтау критерийі

1-ерітінді, см^3	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2-ерітінді, см^3	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	85
Түстің градусы	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

2.3 Микробиологиялық зерттеулер

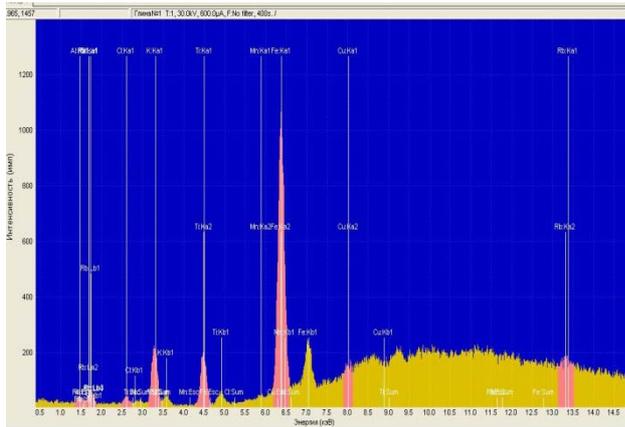
Микробиологиялық зерттеулер салыстыру әдісімен (сапалық талдау) жүргізілді. Әр үлгі үшін судың 2 дана үлгіден таңдап алынды: 1-мұздаттық, 2- Петри табақшасында өсірілді, қоректік орта ретінде MEA (уыттан жасалған агар : *Суло-агар* қолданылды). *Суло-агар* дайындау үшін уыттан жасалған сыра ашытқысына 2% агар қостық. Қышқыл тудыратын микроорганизмдерді анықтау үшін аздап борды қостық. Орта 30 минутта $0,05\text{МПа}$ қысымда зарарсыздандырылды. Ортаны мицелиалды саңырауқұлақтарды, сүтқышқылды және сіркеқышқылды бактерияларды және NA - ны бөліп алу, ашытқыны өсіру және сақтау үшін (қоректі агар: сүтті-тұзды агар: 100см^3 қоректік агарды $6,5\text{г}$ қайнаған натрий хлоридта ерітіп, $0,1\text{МПа}$ қысымда 20 минут аралығында зарарсыздандырылды) қолдандық. Еріген және 45°C -қа дейін салқындатылған 100см^3 агарға 10см^3 майсыздандырылған сүтті қосып, жақсылап араластырып және жұқа қабықша етіп Петри табақшасына құйдық. 30° температурада 72 сағат бойы зонаны ескеріп отырдық. Үш күннен соң визуалды түрде анықтап және берілген мәліметтермен микроорганизмдердің отарын, мөлшерін, түсін және отарлардың Петри табақшасына орналасуын анықтады.

Сонымен қатар, ағын сулардың сутектік көрсеткішін, оптикалық тығыздығын ($340\text{-}1000\text{нм}$ және $200\text{-}400\text{нм}$ аралықтарында PD-303 және UV-7504 сериялы спектрофотометрлер), электрөткізгіштігін («Consort» құрылғысы), адсорбенттердің химиялық құрамын «ФОКУС-М2» рентгенофлуоресцентті спектрометрiнiң құралында фундаменталды параметрлер әдісі бойынша спектралды талдау жүргізілді.

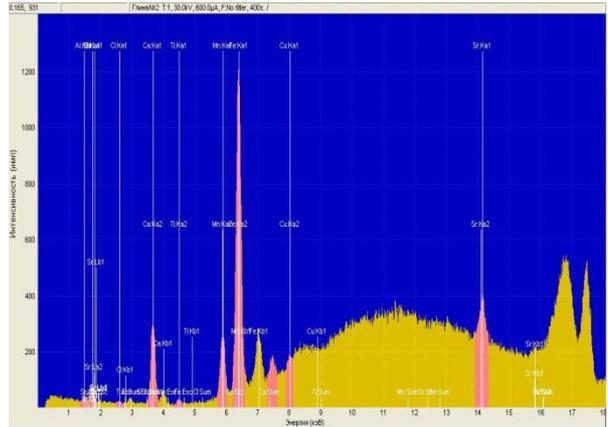
3.Нәтижелерді талқылау

Адсорбенттердің химиялық құрамын анықтау

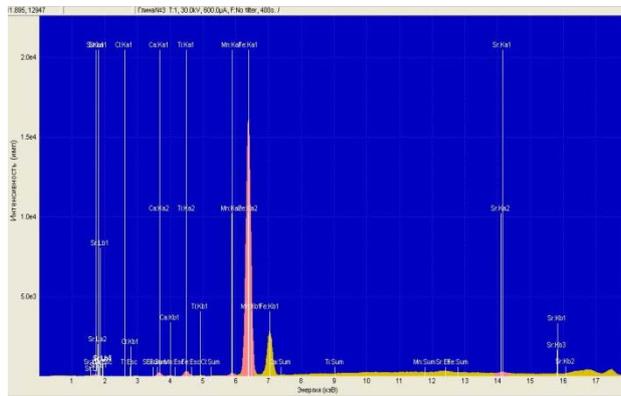
Жоғарыда айтылып кеткендей ластанған суларды табиғи адсорбенттермен тазалау қазіргі заманғы зерттеушілердің айрықша назарындағы мәселелердің қатарына жатады. Аса маңызды толтырғыштардың ішінде бентонит, каолинит және диатомит сияқты табиғи сазды минералдардың рөлі үлкен. Сазды минералдар қатпарлы құрылымды, алюминий, темір, магнийдің сулы силикаттары болып табылады. Осындай құрылымының арқасында оларға жоғары дисперстлік, гидрофильдік, сорбциялау және ион алмасу тәрізді бағалы қасиеттер тән. Адсорбент ретінде зерттеу барысында қолданылған бентонит, каолинит және диатомиттың элементтік құрамы «ДРОН-3М» дефрактометрінде жүргізілініп рентгенофазды талдау нәтижелерімен сәйкестендірілді. Зерттеу нәтижелері 1-3 суреттердекөрсетілген.



Сурет 1 – Каолиниттың элементтік құрамы



Сурет 2 – Бентониттың элементтік құрамы



Сурет 3 – Диатомиттың элементтік құрамы

Осы мәліметтерге сәйкес зерттеу нысан ретінде алынған адсорбентердің негізін қалайтын SiO₂ болғандықтан, үш нысанда да кремнийдің концентрациясы үлкен (45.66%; 57.68%; 43.17%). Сонымен қатар, 1-2 нысандарында алюминийдің (34.54%, 25.4%), 3-де - темірдің (52.87%) концентрациялары үлкен.

Ластанған суларды физика-химиялық, биологиялық зерттеулер жүргізу алдында органолептикалық сипаттамаларын анықтаған жөн. Әуезов ауданының ағын су нысанындарының органолептикалық сипаттамаларын (иісі, түсі) зерттеу нәтижелері 3 кестеде берілген.

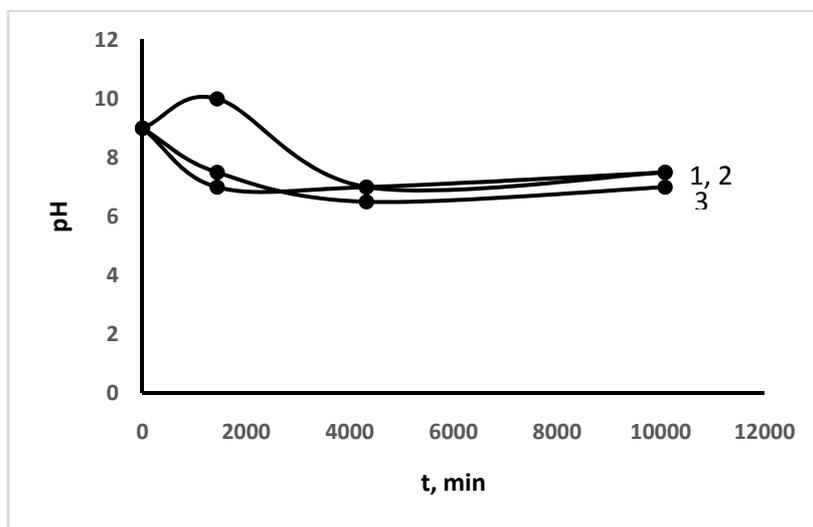
Кесте 3 - Әуезов ауданының ағын су иісінің сипаттамасы

Адсорция дейін		Адсорциядан кейін		
		Каолинит	Бентонит	Диатомит
Зерттеу түрі	Зерттеу нәтижесі	Зерттеу нәтижесі		
Иістің интенсивтілігі	Өткір иісті	Өте әлсіз	Әлсіз	Әлсіз
Иістің әсері	Қолдануға жарамсыз	Қолдануға жарамсыз	Қолдануға жарамсыз	Қолдануға жарамсыз
Балл	4	1	2	2

Стандартты және күкірт қышқылы ерітінділері көмегімен анықталған зерттеуге арналған ағын су түсінің көрсеткіші 60 градусқа сәйкес келді. Бұл нәтиже судың өте лай, мөлдірлігі өте төмен екенін білдірді.

Адсорбенттердің сорбциялық қабілетін білу үшін ағын судың бірқатар физика-химиялық сипаттарын адсорбцияға дейін және адсорбциядан кейін салыстырмалы түрде зерттеу қажет. Ластанған сулардың физика-химиялық көрсеткіштерінің бірден бірі сутектік көрсеткіш болып табылады. Зерттеу нысанының рН зерттеу барысында адсорбция жүргізбей тұрып сутектік

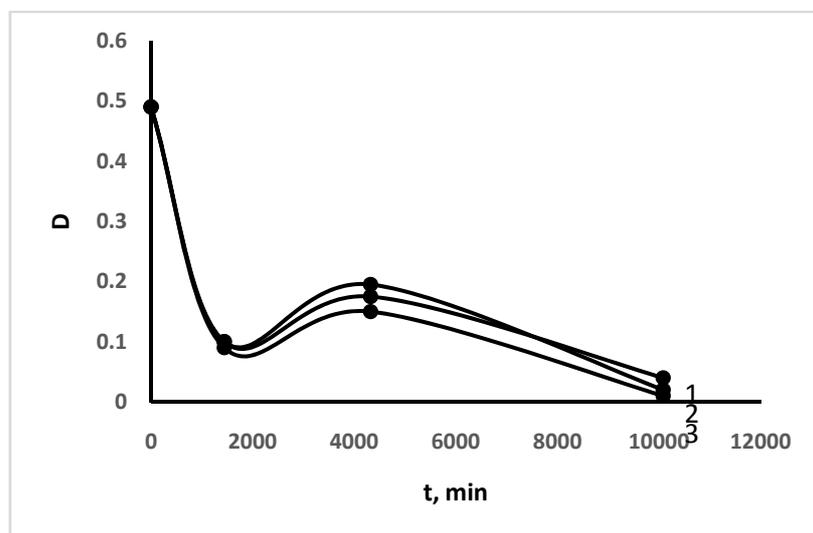
көрсеткіші 9 көрсетті (Сурет 4). Бұл жағдайда зерттеу нысанының ортасы сілтілі, яғни судың құрамында еритін негіздердің барын білдіреді. Ағын суды адсорбенттермен тазалау барысында сутектік көрсеткіш біршама төмендеді.



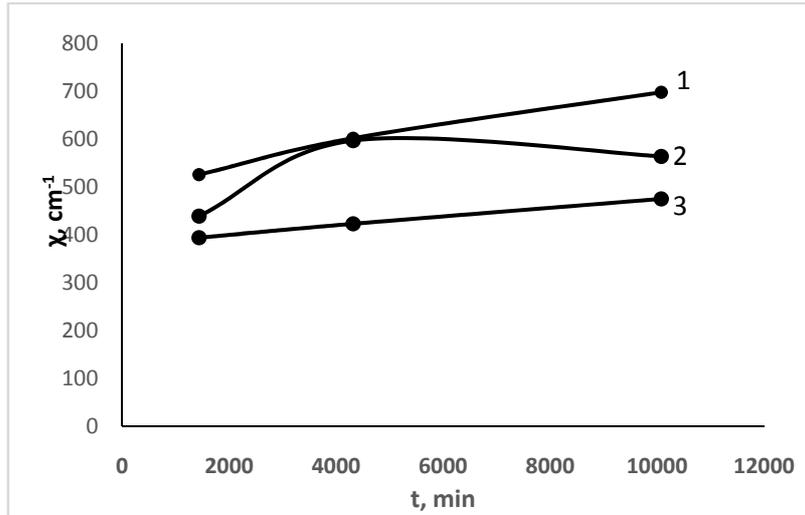
Сурет 4. Әуезов ауданының ағын суының сутектік көрсеткішінің уақытқа тәуелділігі.
Адсорбенттер: 1-бентонит, 2- диатомит, 3-каолинит

1, 3 және 7 күн аралығында ағын суды адсорбенттермен тазалау нәтижесінде сутектік көрсеткіш 7.0-7.5 дейін төмендеп, бейтарап орта көрсеткішіне жақындады. Бұл жағдай үш адсорбенттің сорбциялау қабілеті жоғары екенін білдірді.

Зерттеулеріміздің келесі сатысы –ластанған судың оптикалық тығыздығы мен электрөткіздігішін анықтау болып табылды (5,6 суреттер).



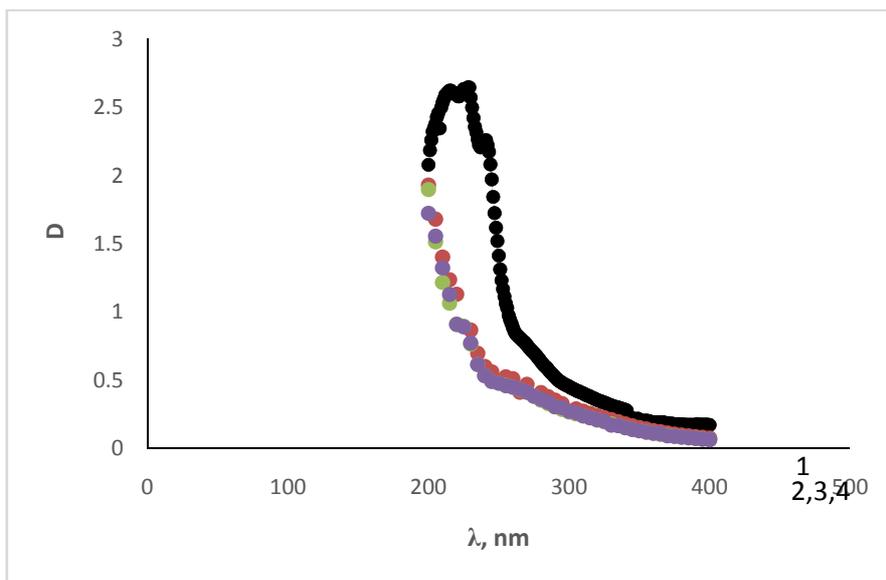
Сурет 5 – Әуезов ауданының ағын суының оптикалық тығыздығының уақытқа тәуелділігі.
Адсорбенттер: 1- каолинит, 2 - диатомит, 3 – бентонит



Сурет 6 – Әуезов ауданыныңағын суының электрөткізгішінің уақытқа тәуелділігі. Адсорбенттер: 1 – бентонит, 2 – диатомит, 3 – каолинит

5,6 суреттерден көрініп тұрғандай адсорбенттердің ластанған суды тазалау қабілеті анық. Адсорбцияға дейін Әуезов ауданының коммуналды суының оптикалық тығыздық 0,5 мәніне ие болса, бентонит, каолинит және диатомитпен 7 күн бойы адсорбцияға ұшыратқаннан кейін оптикалық тығыздықтың мәндері 0,04; 0,01 және 0,02 тең болды. Коммуналды судың 10 есе тазарғанын байқадық. Ал судың электрөткізгіштігінің мәндері каолинит үшін 394 тен 475см⁻¹, бентонит – 526дан 698см⁻¹, диатомит үшін 439дан 564см⁻¹ ие болды. Оптикалық тығыздықтың адсорбцияға дейін және адсорбциядан кейін мәндерін салыстырғанда үлкен айырмашылық көрінбеді. Бұл жағдай адсорбенттердің түс беретін ластанушы заттардан тазалайтынын, бірақ судың электрөткізгіштігін арттырмайтынын, яғни коммуналды су құрамында органикалық заттардың тазаланбай қалғанын білдіреді.

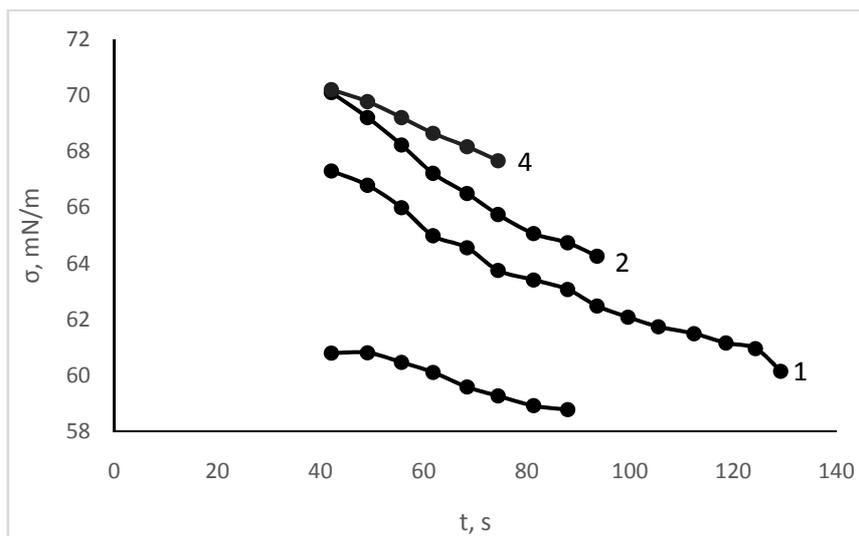
Зерттеу нысаны ретінде коммуналды су болғандықтан үй тұрмысында қолданылатын гигиена заттарында (сабын, тіс пастасы, кір жуатын ұнтақ жән т.б.) көптеген органикалық заттардың болу мүмкіндігі жоғары. Сол себептен судың органикалық құрамын ультракүлгін жұтылу спектрлерін анықтау арқылы жүргізілді (сурет 7).



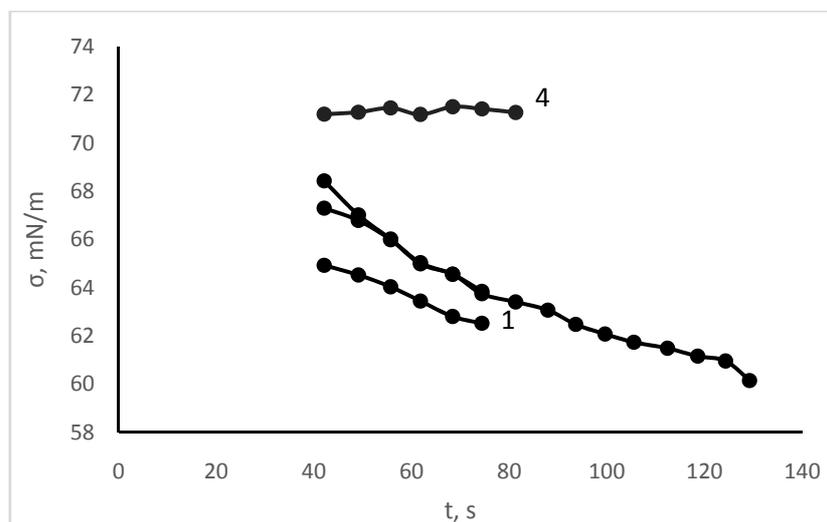
Сурет 7 – Ағын судың ультракүлгін жұтылу спектрлерінің сәуле толқындығына тәуелділігі. 1 – адсорбцияға дейін, 2- адсорбциядан (бентонит бетінде) кейін

7 суреттен көрініп тұрғандай Әуезов ауданының суының құрамында индол (C_8H_7N), фторбензол (C_6H_5F), фуран (C_4H_4O) бар екендігі анықталды. Сорбенттермен тазаланған судың құрамын қайта зерттегенде бұл заттардың концентрациясы едәуір төмендегенін көруге болады.

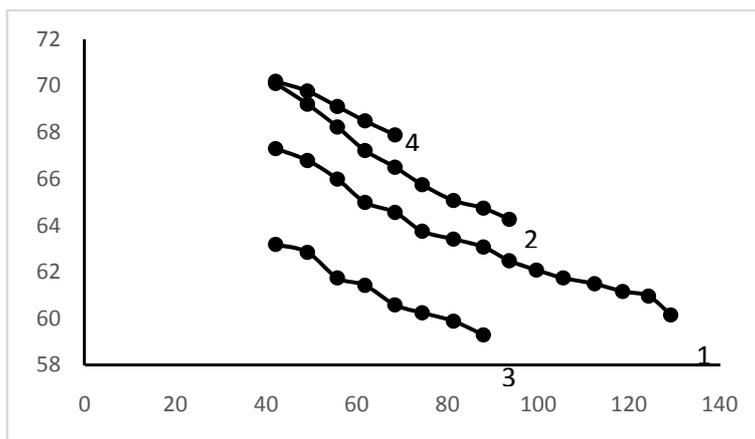
Органикалық заттардың, нақтырақ айтқанда, беттік-активті заттардың ағын су құрамында бар екенін дәлелдеу үшін тағы бір әдісті қолдануға шешім қабылдадық. Ол судың беттік керілуін анықтау (суреттер 8-10). Коммуналды судың адсорбцияға дейін және кейін өлшелінген беттік керілу мәндеріне қарасақ, адсорбцияға дейін беттік керілудің мәні 60.15 мН/м болса, адсорбция уақыты артқан сайын бентонит үшін 70.1 мН/м дейін, каолинит – 71.2 мН/м, диатомит үшін 63.18 мН/м дейін көтерілді.



Сурет 8 – Әуезов ауданының суының бентонит бетіндегі беттік керілуінің уақытқа тәуелділігі. 1-адсорбцияға дейінгі су, 2-4 адсорбциядан 1 күннен (2), 3 күннен кейін (3), 7 күннен (4) кейінгі



Сурет 9 – Әуезов ауданының суының каолинит бетіндегі беттік керілуінің уақытқа тәуелділігі. 1-адсорбцияға дейінгі су, 2-4 адсорбциядан 1 күннен (2), 3 күннен кейін (3), 7 күннен (4) кейінгі



Сурет 10 – Әуезов ауданыныңағын суының диатомит бетіндегі беттік керілуінің уақытқа тәуелділігі. 1-адсорбцияға дейінгі су, 2-4 адсорбциядан 1 күннен (2), 3 күннен кейін (3), 7 күннен (4) кейінгі

Алынған мәліметтер тазаланған коммуналды судың мәні қалыпты жағдайдағы судың мәніне жақындады (72МН/м).

ӘДЕБИЕТ

- [1] Экологиялық биотехнология: ағылшыннан аударма/ К.Ф. Фостер, Д.А. Дж. Вейз. – Л.: Химия, 1990. – 348б.
 [2] Биотехнология: принциптері мен қолданысы/И. Хиггинс: ағылшыннан аударма. М.: Мир, 1988.
 [3] Ауыз суды және тазартылған сарқынды суларды зарарсыздандыру бойынша нұсқаулық. Ресми басылым. Қазақстан Республикасы Құрылыс және тұрғын үй-коммуналдық шаруашылық істері агенттігі. 2011. - 102б.
 [4] Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982-168б.
 [5] Левкин Н.Д., Афанасьева Н.Н., Маликов А.А., Рыбак В.Л. Очистка сточных вод природными сорбентами. Известия ТулГУ. Науки о Земле. 2014. Вып.4. - 37-42б.
 [6] А.Қ.Құсайынов. Қазақ тілі терминдерінің салалық ғылыми түсіндірме сөздігі:Экология және табиғат қорғау. Алматы: «Мектеп» баспасы» ЖАҚ, 2002. – 456б.
 [7] Ягубов А.И., Биннатова Л.А., Мурадова Н.М., Нуриев А.Н. Очистка сточных вод от красителей с использованием монокатионзамещенных форм бентонита и флокулянта. Журн. прикл. Химии. 2010. Т.83. Вып. 3. -421-414б.
 [8] Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М.: Стройиздат. 1986. – 200б.
 [9] Запольский А.К., Барон А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л.; Химия. 1987.- 204б.
 [10] Народ А., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жумағалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К. Полиакрил-сазды композициялық сорбенттердің қасиеттерін анықтау. Химия және хим.техн. бойынша Қазақстан-Ресей конф. по химии и хим. технологии. Қарағанды. 2012.Т.1 – 426-429б.
 [11] Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е. Оценка структурных и сорбционных характеристик активированного бентонита. Коллоид.журн. 2007. Т.69. №4 – с.437-443.
 [12] Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. К вопросу об адсорбции катионных ПАВ твердыми адсорбентами. Журнал прикладной химии. 1986. №7. С.1493-1497.
 [13] Vaia R.A., Liu W. X-Ray diffraction of polymer/layered silicate nanocomposites. J.Polym.Sci. B:Polym.Phym. 2002.V.40- p.1590-1600.
 [14] Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия. 1983.-295б.

REFERENCES

- [1] E'kologiyaly'k biotexnologiya: aғы'lshy'nnan audarma/ K.F. Foster, D.A. Dzh. Vejz. – L.: Ximiya, 1990. – 348b.
 [2] Biotexnologiya: principi'eri men qoldany'sy'/I. Xiggins: aғы'lshy'nnan audarma. M.: Mir, 1988.
 [3] Ауыз суды' және тазартылған сарқынды' суларды' зарарсыздандыру бойынша нұсқаулық. Ресми басы'ly'm. Қазақстан Республикасы' Құры'ly's және тұрғын үй-коммуналды'қ шаруашы'ly'к істері агенттігі. 2011. - 102б.
 [4] Smirnov A.D. Sorbcionnaya ochistka vody'. L.: Ximiya, 1982-168b.
 [5] Levkin N.D., Afanas'eva N.N., Malikov A.A., Ry'bak V.L. Ochistka stochny'x vod prirodny'mi sorbentami. Izvestiya TulGU. Nauki o Zemle. 2014. Vy'p.4. - 37-42b.
 [6] А.Қ.Құсайы'nov. Қазақ тілі терминдерінің салалы'қ ғы'ly'mi тысиндірме сөздігі:E'kologiya және табиғат қорғау. Алматы': «Мектеп» баспасы'» ZhАҚ, 2002. – 456б.
 [7] Yagubov A.I., Binnatova L.A., Muradova N.M., Nuriev A.N. Ochistka stochny'x vod ot krasitelej s ispol'zovaniem monokationzameshenny'x form bentonita i flokoagulyanta. Zhurn. prikl. Ximii. 2010. T.83. Vy'p. 3. -421-414b.
 [8] Vejcer Yu.I., Minc D.M. Vy'sokomolekulyarny'e flokulyanty' v processax ochistki prirodny'x i stochny'x vod. M.: Strojizdat. 1986. – 200b.
 [9] Zapol'skij A.K., Baron A.A. Koagulyanty' i flokulyanty' v processax ochistki vody'. L.; Ximiya. 1987.- 204b.

[10] Narod A., Bejsebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagalieva Sh.N., Bejsebekov M.K. Poliakril-sazdy' kompozitsiyalyk sorbentterdiң kasetterin anyқтаu. *Ximiya zhәne xim.texn. boju'nsha Kazaxstan-Resej konf. po ximii i xim. tehnologii. Қарағанды*. 2012. Т.1 – 426-429b.

[11] Akimbaeva A.M., Ergozhin E.E. Ocenka struktury'x i sorbcionny'x xarakteristik aktivirovannogo bentonita. *Kolloid.zhurn.* 2007. Т.69. №4 – s.437-443.

[12] Skry'lev L.D., Strel'cova E.A. K voprosu ob adsorbicii kationy'x PAV tverdy'mi adsorbentami. *Zhurnal prikladnoj ximii.* 1986. №7. S.1493-1497.

[13] Vaia R.A., Liu W. X-Ray diffraction of polymer/layered silicate nanocomposites. *J.Polym.Sci. B:Polym.Phym.* 2002.V,40- p.1590-1600.

[14] Ashirov A. Ionoobmennaya ochistka stochny'x vod, rastvorov i gazov. L.: *Ximiya.* 1983.-295b.

Н.Е.Бектурганова¹, М.Ж.Керимкулова², А.Б.Тлеуова¹, А.А.Шарипова¹, С.Б.Айдарова¹

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ (КОММУНАЛЬНЫХ) ВОД АУЭЗОВСКОГО РАЙОНА Г.АЛМАТЫ ОТЕЧЕСТВЕННЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

Аннотация. Сточные воды – это сложные гетерогенные системы, содержащие, в основном, нерастворимые органические и минеральные примеси. Усиление мер по очистке сточных вод будет способствовать в будущем производству новых очистных сооружений, повторного применения технической воды в промышленности, что приведет к меньшему использованию чистой воды для нужд промышленности. В представленной работе исследована возможность очистки сточных вод природными адсорбентами.

В процессе определения органолептических и ряда коллоидно-химических свойств образцов сточной воды Ауэзовского района г.Алматы до и после адсорбции установлена высокая адсорбционная способность отечественных адсорбентов(диатомит, каолинит және бентонит). Также обнаружено снижение водородного показателя с 9.0 до 7.0 и значительное уменьшение концентрации вредных органических веществ (фуран, индол, фторбензол).

Ключевые слова: сточные воды, адсорбенты, органолептические и коллоидно-химические свойства, водородный показатель.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 177 – 185

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

L.R.Sassykova^{1,2}, A.Nalibayeva¹, I.O.Bogdanova¹¹JCC «D.V.Sokol'skii Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan;²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstane-mail: larissa.rav@mail.ru**ZEOLITE-CONTAINING CATALYTIC SYSTEMS ON THE METAL
BLOCK CARRIERS FOR REDUCTION OF NITROGEN OXIDE BY
HEDROCARBONS**

Abstract. Catalysts on the basis of various metals on metal carriers with honeycomb structure of channels for neutralization of toxic gases of motor transport are prepared. Influence of the nature of the zeolites entered into structure of the secondary carrier and the promoting additives of the transition metals on activity and properties of block catalysts in reaction $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ is studied. The activity of Pd-Mo catalyst carrier is increased by modifying with cations Ce^{4+} , Zr^{4+} . Introduction of titania into the secondary carrier significantly increases the degree of reduction of nitrogen oxides with propylene. High activity has Fe-containing catalyst, modified by zeolite NaY. Degree of NO_x transformation in the studied conditions on synthesized one- and binary systems reached 80.5-100%, hydrocarbons - from 70 to 100%. The complete conversion of CO was in most cases reached.

Keywords: catalyst, exhaust gases, motor transport, the metal block carriers

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

Л.Р.Сасыкова^{1,2}, А.М.Налибаева¹, И.О.Богданова¹¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского»,²Казахский Национальный Университет им.аль-Фараби**ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ**

Аннотация. Приготовлены катализаторы на основе различных металлов на металлических носителях с сотовой структурой каналов для обезвреживания токсичных газов автотранспорта. Изучено влияние природы цеолитов, вводимых в состав вторичного носителя и промотирующих добавок переходных металлов на активность и свойства блочных катализаторов в реакции $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$. Активность Pd-Mo катализаторов увеличивается при модифицировании носителя катионами Ce^{4+} , Zr^{4+} . Введение во вторичный носитель оксида титана значительно увеличивает степень восстановления оксидов азота с помощью пропилена. Высокой активностью обладает Fe-содержащий катализатор, модифицированный цеолитом NaY. Степень превращения NO_x в изученных условиях на синтезированных одно- и двух-компонентных системах достигала 80,5-100%, углеводородов- от 70 до 100%. В большинстве случаев была достигнута полная конверсия CO.

Ключевые слова: катализатор, выхлопные газы, автотранспорт, металлические блочные носители.

Введение

При сгорании топлива в цилиндрах двигателя автомобиля образуются нетоксичные (водяной пар, углекислый газ) и токсичные вещества, являющиеся продуктами неполного сгорания.

Вредные вещества в составе атмосферных осадков попадают на землю и являются одним из источников загрязнения рек, водоемов, зеленых насаждений и почвы. В конечном итоге они попадают в питьевую воду, продукты питания [1, 2]. Оксиды азота присутствуют в составе выхлопных газов в виде окиси и двуокиси азота. Образуются они в результате реакции между атмосферным азотом и кислородом или водяным паром при высоком давлении (2,8-3,5 МПа) и температуре 813-923К во время каждого сжатия в цилиндрах. Топливо непосредственно в этой реакции не участвует. Оксиды азота очень ядовиты. В наиболее типичных случаях отравление оксидами азота начинается легким кашлем, который через некоторое время проходит. При относительно высоких концентрациях раздражение дыхательных путей увеличивается: наблюдается сильный кашель, иногда головная боль, рвота и т.д. При отравлении двуокисью азота характерен отек легких с последующей бронхопневмонией. При некоторых условиях погоды возможна фотохимическая реакция, способствующая образованию из оксидов азота веществ, разъедающих слизистую оболочку глаз, а также растения и даже резину. Оксиды азота по действию на человеческий организм являются наиболее токсичными компонентами выхлопных газов, и их обезвреживание путем каталитического разложения или восстановления приобретает особенное значение [3-6]. Загрязнение атмосферы выхлопными газами, содержащими оксиды азота (NO_x , NO , NO_2) является в настоящее время глобальной проблемой. Идеальным катализатором для снижения уровня NO_x в богатых кислородом средах до норм стандартов мог бы быть катализатор разложения NO_2 на N_2 и O_2 . Альтернативой является добавление автомобильного топлива к выхлопным газам и каталитическое восстановление NO_x по реакции :



Этот тип реакции открыт в конце 70-начале 80-х годов XX-века и изучается весьма интенсивно применительно к очистке выхлопных газов от оксидов азота. В качестве катализаторов восстановления NO_x используются минералы, шпинели, силикаты, оксид алюминия и различного рода цеолиты с введенными в них методом ионного обмена или нанесением на поверхность переходными, редкоземельными или благородными металлами. Однако до настоящего времени все ещё не получено достаточно активного и стабильного катализатора. Существование прочного катализатора восстановления NO_x с помощью углеводородов, образующихся в двигателе автомобиля при температуре выше позволило бы резко снизить вредность выбросов дизельных, а также бензиновых двигателей, работающих на бедных топливных смесях. Снижение содержания оксидов азота, выбрасываемых в атмосферу в составе топочных газов электростанциями и промышленными предприятиями и выхлопных газов автотранспорта - один из важных и актуальных аспектов в решении экологической проблемы загрязнения окружающей среды [7, 8]. Наиболее эффективный метод извлечения оксидов азота из продуктов горения различных видов топлива, промышленных отходов, выхлопных газов автотранспорта является процесс восстановления оксидов азота до инертного газообразного азота посредством реакции с редуцирующим агентом с использованием технологии селективного каталитического восстановления (СКВ) [9, 10]. В таком процессе возможно восстановление оксидов азота до 88-90% и более. В качестве катализаторов окисления CO , углеводородов и разложения оксидов азота, в основном, используются благородные металлы на носителях, которые обладают высокой каталитической активностью, термостойкостью к ядам. Монолитные блоки - наиболее подходящие носители катализаторов, используемых для решения экологических проблем [11]. Цеолиты проявляют заметную активность в процессах селективного восстановления оксидов азота низшими углеводородами. Декатионирование цеолитов значительно увеличивает их удельную поверхность, изменяет кислотные свойства, значительно повышает активность [12].

Проблема защиты окружающей среды от вредного воздействия автомобильного транспорта требует незамедлительного решения. Охрана окружающей среды от промышленных и транспортных загрязнений постоянно выдвигает все возрастающие требования к усовершенствованию способов приготовления катализаторов нейтрализации и очистки газовых выбросов от вредных примесей. Катализаторы нейтрализации промышленных выбросов и выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания должны иметь высокую термическую устойчивость, производительность, механическую прочность, устойчивость к ядам, макропористую структуру и низкую стоимость. Проблема создания нового поколения

катализаторов для охраны окружающей среды включает разработку катализаторной массы и технологии ее нанесения на монолитные ячеистые контакторы [13-15]. Таким образом, разработка физико-химических основ и создание новых эффективных и стабильных катализаторов для очистки выхлопных газов является актуальной проблемой в области катализа для охраны окружающей среды.

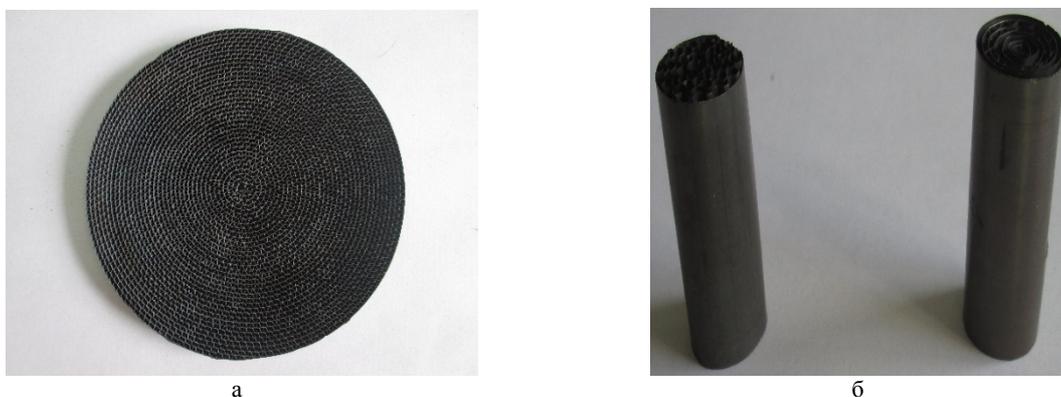
Цель работы - разработка эффективных каталитических систем на основе различных металлов на металлических носителях с сотовой структурой каналов для обезвреживания токсичных газов автотранспорта. Определение влияния природы вторичных носителей на активность и свойства блочных катализаторов в реакции $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$.

Экспериментальная часть

Для изучения процесса восстановления оксида азота углеводородами готовились одно и двух-компонентные каталитические системы на металлических блочных носителях с сотовой структурой канала (рис.1) по методике, разработанной ранее авторами статьи [16-20]. Использовали жаростойкую фольгу толщиной 50 мкм, которую гофрировали. На гладкий лист фольги накладывали лист гофрированной фольги, затем листы сворачивали в блок и соединяли контактной сваркой на концах. На приготовленные таким образом блочные металлические носители с сотовой структурой каналов наносился вторичный носитель, который представлял из себя суспензию из солей алюминия с различными добавками. Далее после стадий сушки и прокаливания проводилось нанесение активных компонентов катализатора на металлический блок. Нанесенные соли металлов разлагались с образованием оксидов металлов на поверхности блочных носителей.

Для синтеза вторичных носителей использовали оксид алюминия марки А-1 и цеолиты NaY и ZSM-5. При селективном восстановлении NO углеводородами в присутствии кислорода одним из важных факторов, определяющих активность, являются кислотные свойства катализаторов [12-14]. Учитывая этот фактор, во вторичный носитель металлического блока вводили добавки цеолитов, таких как ZSM-5 (модуль-30), NaY, KB-1, HY, цеокар, которые влияют на кислотные свойства носителя. Цеолиты наносили на поверхность металлического блока, используя алюмооксидное связующее. Водородные формы цеолитов получали путем их многократной обработки раствором NH_4Cl с последующей отмывкой от ионов хлора, сушкой при 373-493 К и прокаливанием при 773 К. Для улучшения состава вторичного носителя и наносимой на носитель активной фазы катализатора варьировались природа металлов, их концентрация на носителе, исходные соединения, из которых получали активную фазу катализатора (нитраты, ацетаты, гетерополисоединения), а также условия проведения каталитической реакции.

В состав катализаторов в качестве легирующих добавок вводили Pt, Co, Ni, Mn, Fe, Ce, Zr, La, Fe, Ti а также их смеси. Содержание активных металлов варьировали в пределах 0,05-2,0 % вес. Внесение модифицирующих катионов проводили методом пропитки оксида алюминия растворами нитратов солей соответствующих металлов с последующей сушкой и прокаливанием блока с нанесенным вторичным носителем при 773-873 К. Количество модифицирующих добавок составляло 3% по отношению к весу Al_2O_3 . Поверхность катализаторов по БЭТ составляла $4,8 \text{ м}^2/\text{г}$ - $15 \text{ м}^2/\text{г}$.

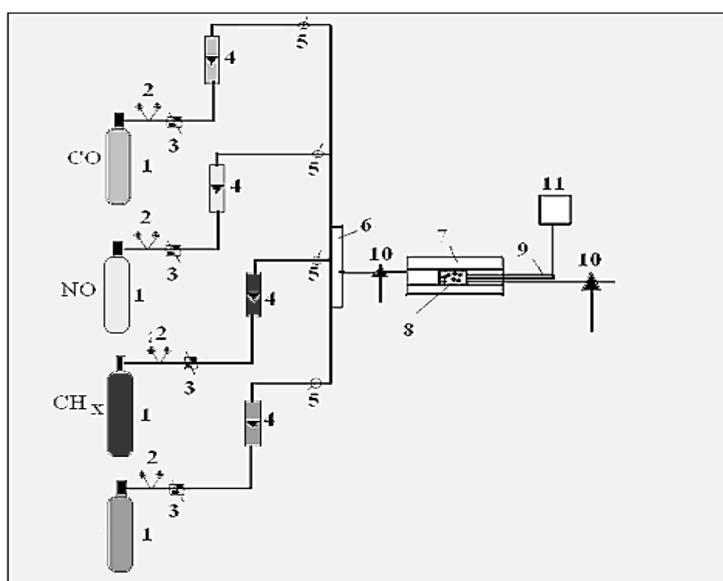


а

б

а-поперечный разрез, б-общий вид
Рисунок 1 – Металлические блочные носители

Изучена реакция $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ при широком варьировании условий процесса. Реакция восстановления оксида азота углеводородами изучалась в проточном дифференциальном реакторе (рис.2) при следующих условиях: реакционной смеси (% об.): 0,05-0,08 $\text{NO} + 0,05\text{C}_3\text{H}_6 + 5$ (или 10) $\text{O}_2 +$ аргон (азот); объемная скорость потока 24000-36000 ч^{-1} при атмосферном давлении. Установка состоит из баллонов (1), содержащих исследуемые газы (углеводороды, оксид углерода, оксид азота, азот). В систему подается воздух, газы подаются из баллонов, через вентили тонкой регулировки (3) поступают на ротаметры (4), откалиброванные индивидуально под каждый газ и предназначенные для регулировки скорости подачи газа, который затем подается в смеситель (6), где газы перемешиваются и поступают в кварцевый реактор (7) диаметром 10 мм. Реактор обогревается трубчатой печью, температура в котором измеряется хромель-алюмелевой термопарой (9). Температура в реакторе регулируется прибором ИРТ (11), откалиброванным по э.д.с. термопары.

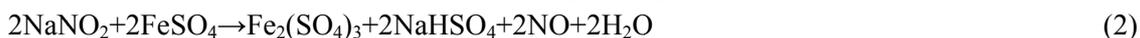


1- Газовый баллон; 2- Манометр; 3- Вентиль тонкого регулирования; 4-Ротаметр; 5- Кран; 6- Смеситель; 7- Система обогрева; 8- Катализатор; 9- Термопара; 10- Отборники проб до и после катализатора; 11 – ИРТ.

Рисунок 2 - Схема проточной установки

Порядок проведения эксперимента был следующий. Перед испытанием образец катализатора выдерживали в реакторе в течение 30 мин. в потоке реакционной смеси при 500°C. После этого температуру газа снижали до заданных значений и определяли степень превращения NO и углеводорода. Фиксировали также возможное образование CO в ходе реакции. Каталитическую активность образцов характеризовали степенью превращения NO_x (αNO_x).

Оксид азота (NO) получали в водных растворах по реакции :



Анализ углеводородов и оксида углерода до и после реактора проводился на хроматографах 3700, "Кристалл-2000", ЦВЕТ-500 с пламенно-ионизационным детектором. Анализ оксидов азота проводился на газоанализаторах ОПТОГАЗ-500.3 и ГИАМ-14.

Результаты и их обсуждение

Катализаторы с составом активной фазы $\text{Pd-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ испытывали в присутствии 10% O_2 (об.) в газовой смеси. Активность цеолит-содержащих катализаторов измеряли в присутствии 5% O_2 (об.), процентное содержание активной фазы было также одинаковым на всех цеолитсодержащих катализаторах. Сравнение Pd-Mo -катализаторов на носителе Al_2O_3 , модифицированном добавками оксидов церия, лантана, циркония, железа и титана (табл.1) показывает, что состав носителя

оказывает существенное влияние на каталитические свойства нанесенного активного вещества. При температуре 573 К добавка церия увеличивает степень превращения NO_x , по сравнению с Al_2O_3 , от 10,0 до 42,0 % и от 11,0 до 42,0% при 623 К. В присутствии циркония $\alpha\text{-NO}_x$ при этих же температурах возрастает до 58,0 и 52,0%, соответственно. Меньшее влияние на активность оказывают добавки La^{3+} и Fe^{3+} при 623 К $\alpha\text{-NO}_x$ на катализаторах с этими добавками составляет 17,0% и 26,0%. Введение Ti^{4+} в состав носителя этой серии катализаторов увеличивает температурный диапазон работы от 623 до 773 К, хотя значительного увеличения активности не наблюдалось.

Таблица 1- Влияние природы и состава вторичного носителя металлического блока на активность оксидных систем в реакции $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 (0,05\text{NO}_x + 0,05\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{Ar}; V = 24.000\text{r}^{-1})$

Катализатор	Содержание O_2 , об. %	Конверсия NO_x , % при различных температурах				
		523 К	623 К	673 К	723 К	773 К
Pd-Mo/ Al_2O_3	10,0	20,0	10,0	11,0	10,0	5,0-8,0
PdMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$	10,0	19,4	40,0	32,0	12,0	14,0
PdMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	10,0	22,5	58,0	52,0	34,0	8,4
PdMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$	1,00	18,0	38,0	17,0	14,0	-
PdMo/ Fe_2O_3	10,0	10,0	18,0	26,0	20,0	10,0
Pd/Mo+ TiO_2	10,0	10,0	15,0	30,0	39,0	50,0
PtCu/NaY	5,0	3,0	10,0	21,0	25,0	40,0
PtCu/HY	5,0	18,5	25,6	52,0	68,0	100
PtCu/ZSM	5,0	4,0-5,0	15,6	44,0	69,0	100
PtCu/HZSM	5,0	10,2	32,0	53,0	70,5	-
FeMn/ Al_2O_3	7,5	5,0	13,0	16,0	24,0	39,0
FeMn/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	7,5	29,0	31,0	36,0	49,0	55,0
CoMn/ Al_2O_3	7,5	15,0	36,0	18,0	29,6	-
CoMn/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	7,5	34,0	22,0	28,0	41,0	33,8
CoMnPt/ Al_2O_3	7,5	5,0	16,0	21,6	33,0	43,0
CoMnPt/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	7,5	5,0	12,0	15,0	20,0	8,0

Увеличение активности Pd-Mo катализаторов в реакции $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ в результате модифицирования носителя можно, по-видимому, объяснить влиянием кислотных поверхностных OH-центров, увеличение силы и концентрации которых способствует ускорению лимитирующей стадии процесса- активации углеводорода. Кислотность поверхности катализатора существенно увеличивается при введении в состав носителя высокозарядных катионов Ce^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , La^{3+} , Mo^{5+} и др. Каталитически активными могут быть не только сами высокозарядные катионы, доступные для реагирующих веществ, но и центры, которые они могут генерировать. Более низкая активность Pd-Mo на оксиде алюминия с добавкой Fe^{3+} , вероятно, обусловлена его более низкими кислотными свойствами, по сравнению с оксидом молибдена, входящим в состав активной фазы, в результате чего понижается общая кислотность поверхности катализатора. Общим для Pt-Cu-катализаторов на цеолитсодержащих носителях было отсутствие снижения конверсии оксидов азота в области высоких температур (673-773 К), т.е. не наблюдалось характерного для этой реакции куполообразного хода зависимости степени превращения NO_x от температуры. Иными словами, не наблюдалось отрицательного влияния кислорода в высокотемпературной области. Катализаторы на носителе на основе H^+ -формы цеолитов NaY и ZSM-5 были более активными в реакции восстановления оксида азота пропиленом, чем на носителе на основе Al_2O_3 . Так, $\alpha\text{-NO}_x$ на катализаторе Pt-Cu/HY при 573 К составляла 25%, при 673 К- 68%, на Pt-Cu/ HZSM-5 при тех же температурах была равна 32 и 70,5%.

Изучены одно- и двух-компонентные системы на основе Fe и Ni. Образцы катализаторов готовили на основе цеолитов ZSM-5 с модулем 30 и NaY с модулем 5,1. В качестве связующего использовали влажный гидрогель гидроксида алюминия, влажность которого составляла 80%. Нанесение активного компонента проводили с использованием метода пропитки по влагоемкости. Кислотные свойства исходных цеолитов и катализаторов на их основе изучали с использованием метода термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД). При температуре до 523 К аммиак десорбируется со слабых кислотных центров, в интервале 523-723 К - с центров средней силы, при температурах более 723 К – с сильных кислотных центров.

Приготовленные никель и железо-содержащие катализаторы испытывались в реакции окисления углеводородов и восстановления оксида азота (Табл.2). Независимо от природы введенного цеолита, заметное превращение NO начиналось при температуре выше 473 К, постепенно увеличивалось с ростом температуры и достигало наибольшей величины при T=773 К. В случае Fe-содержащих блочных катализаторов наибольшей активностью при восстановлении NO пропиленом обладает катализатор, модифицированный цеолитом NaY. Катализатор с этим же составом оказался самым активным и при окислении C₃H₆. При 473 К степень превращения C₃H₆ на этом катализаторе составляет 35,8%, а полное превращение наблюдается при 573 К.

Степень превращения C₃H₆ при 573 К на катализаторах этой серии уменьшалась в ряду: Fe/NaY>Fe/ZSM-5>Fe/ Al₂O₃.

Окисление пропилена на Ni-содержащих цеолитах происходило, по сравнению с Fe-содержащими блочными катализаторами, с более низкими степенями превращения: 100%-ное превращение C₃H₆ наблюдалось на Ni/HY образце только при 773 К. Другие образцы катализаторов на основе Ni были менее активными и степень превращения C₃H₆ на них мало изменялась в зависимости от природы цеолита.

В зависимости от природы модифицирующего цеолита активность Ni-содержащих цеолитов в реакции восстановления NO при 573 К уменьшалась в ряду: Ni/HY>Ni/NaY>Ni/ZSM-5.

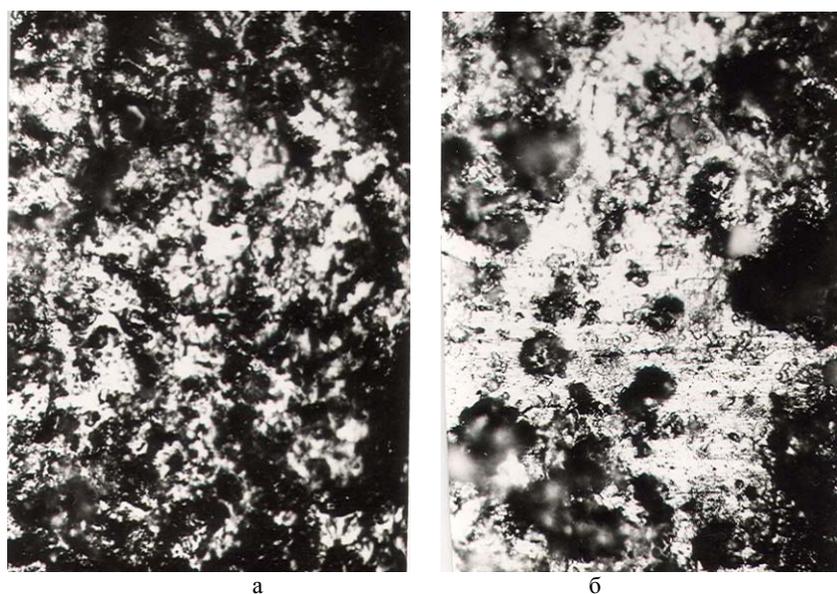
Из двух-компонентных систем в реакции восстановления оксида азота пропиленом в присутствии кислорода изучены Ni+Pt, Fe+Pt- катализаторы (Табл.2). Для Ni+Pt/HY катализатора максимальная степень превращения NO достигалась при 673 К, для образца с добавкой NaY полное превращение NO наблюдалось только при 773 К. При окислении пропилена все Ni-Pt катализаторы проявляли высокую активность (100% при 673 К). В случае с Fe+Pt- катализаторами цеолитные добавки не оказывают значительного влияния на активность катализаторов как в реакции восстановления NO, так и при окислении пропилена. В реакции окисления пропилена катализаторы этой серии проявляют низкую активность.

Таблица 2 - Влияние промотирующих добавок на степень восстановления оксида азота пропиленом в присутствии кислорода -350-600 ppm. Объемная скорость – 25·10³ч⁻¹, концентрация NO-220-400 ppm, концентрация C₃H₆-500-700 ppm

Катализатор	Содержание O ₂ , % об.	Степень превращения при T,К								Концентрация CO, ppm при T,К			
		NO, %				C ₃ H ₆ ,%				473	573	673	773
		473	573	673	773	473	573	673	773				
Fe/Al ₂ O ₃	1	11,4	18,6	58,1	100	36,0	54,0	73,0	100	0,01	0,00	0,00	0,00
	3	2,0	19,5	24,7	19,0	2,0	12,0	100	100	0,2	0,01	0,00	0,00
	5	2,0	10,0	16,6	23,8	10,0	20,0	100	100	0,2	0,01	0,00	0,00
Fe/ZSM-5	3	3,0	5,7	12,8	18,5	15,0	14,5	100	100	0,03	0,02	0,01	0,01
	5	0,0	5,0	14,0	13,6	20,0	41,0	100	100	0,02	0,02	0,01	0,01
Fe/NaY	3	10,0	27,9	59,3	57,3	35,8	100	100	100	0,03	0,02	0,01	0,00
Ni/NaY	3	15,7	28,7	100	100	20,0	62,0	67,0	70,0	0,03	0,04	0,09	0,27
Ni+Pt/NaY	5	0	19,2	72,5	100	14,0	54,0	59,7	66	0,05	0,11	0,18	0,27
	10	-	10,2	25,0	100	-	100	100	100	0,01	0,01	0,00	0,00
Ni/HY	3	16,5	58,1	100	100	40,5	70,3	89,2	100	0,01	0,04	0,02	0,04
Ni+Pt/HY	5	-	27,8	100	100	25,0	40,6	100	100	0,00	0,01	0,00	0,00
Ni/ZSM-5	3	0	9,2	30,0	100	42,0	50,8	66,6	70,0	0,04	0,06	0,09	0,09
Ni+Pt/ZSM-5	3	-	32,4	100	80,5	-	100	100	100	-	-	-	-
Fe+Pt/NaY	3	3,5	22,0	32,1	37,6	20,0	66,1	98	100	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe+Pt/ZSM-5	3	0	17,3	30,0	100	-	49,2	68	88	0,01	0,01	0,01	0,00

Приготовленные никель и железо-содержащие цеолитные блочные катализаторы были исследованы на термостабильность при T=973 К в течение 50 ч. в рабочей газовой среде. На Fe-содержащем катализаторе наблюдается незначительное снижение активности при низких температурах (473 К). Степень полного окисления пропилена уменьшается от 35,0 до 17,0%. При более высоких температурах снижение активности не наблюдается. Наиболее стабильным во всем интервале температур оказался катализатор Ni/HY, при 673 К степень превращения NO-67,0%, пропилен – 100%.

Образцы катализаторов исследовались при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К методом одноступенчатых реплик. В образце с Pt наблюдаются небольшие скопления плотных частиц, которые не срастаются в агрегаты и рассредоточены по поверхности носителя. Размеры частиц составляют, преимущественно, 10 нм, реже 5 нм и 9 нм (Рис.2, а). В образце с Pd наблюдаются отдельные разрозненные плотные частицы размером 12 нм-15 нм (Рис.2, б). Исследование Pt и Pd-содержащих катализаторов методом РФА показало рассеяние рентгеновских лучей, что подтверждает высокую дисперсность катализаторов, полученных путем термического разложения металлоорганических комплексов.



а- Наноразмерные частицы платины, б- наноразмерные частицы палладия

Рисунок 2 - ЭМ - фотографии для катализаторов на основе благородных металлов

Физико-химические исследования катализаторов на основе неблагородных металлов проводились методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-0.7 с медным анодом. Образцы для исследования готовились путем механического разрушения катализатора, нанесенного на блочный металлический носитель. Осыпавшаяся часть катализатора измельчалась в агатовой ступке до 100 мкм и использовалась для исследования методом РФА. Установлено, что оксидные катализаторы представляют собой шпинель с кубической решеткой $NiMnO_4$ с рефlekсами 2Å , 52Å , 148Å , 203Å . Имеются также малоинтенсивные рефlekсы $SeO_2(308\text{Å})$ и оксида алюминия (160Å , 256Å). Проведенные исследования носителей и катализаторов методом РФА показали образование структуры TiO_2 -анатаз, рефlekсы $3,52$; $1,89$; $2,38\text{ Å}$. Носитель на основе $V_2O_5-WO_3$ - рефlekсы $4,38$, $3,4$, $2,8\text{ Å}$, имеет орторомбическую решетку. У активной фазы NiO- кристаллическая решетка не сформировалась. Катализаторы на основе неблагородных металлов были исследованы с помощью электронного микроскопа на приборе ЭМ-125М методом одноступенчатых реплик. На никель-ванадий-вольфрамовом образце наблюдаются скопления плотных частиц, которые не срастаются в агрегаты и рассредоточены на поверхности носителя. Размеры частиц составляют преимущественно 20-15 нм.

С использованием ТПД аммиака изучены кислотные свойства приготовленных катализаторов. Так, например, установлено, что катализаторы на основе $Pt/Ni-Mn/Al_2O_3$ характеризуются наибольшей концентрацией сильных кислотных центров (280 мкмоль/г), у $Pd/Ni-Mn/Al_2O_3$ катализатора наибольшая концентрация слабых кислотных центров - 250 мкмоль/г . В Таблице 3 приведены характеристики катализаторов на основе Pt и Pd, полученные с использованием метода ТПД NH_3 . Как следует из представленных в Таблице 4 данных, суммарная концентрация кислотных центров Pt- и Pd-катализаторов, промотированных оксидами никеля и марганца, выше, чем в исходных алюмо-платиновых и палладиевых катализаторах.

Таблица 4 - Пористая структура и кислотные свойства Pt- и Pd-катализаторов

Образец катализатора	Характеристика пористой структуры		Суммарная концентрация кислотных центров по адсорбции NH ₃ , мкмоль/г
	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	
Pt/Al ₂ O ₃	200	0,348	240
Pd/ Al ₂ O ₃	205	0,356	110
Pd/Ni-Mn/Al ₂ O ₃	350	0,274	620
Pt/ Ni-Mn/Al ₂ O ₃	370	0,290	660

Таким образом, Pt- и Pd-содержащие катализаторы при близких значениях общей концентрации кислотных центров 660-620 мкмоль/г характеризуются разным соотношением центров разной силы, что, по-видимому, определяет различия в их каталитических свойствах.

Выводы

Приготовлены и испытаны одно- и двух-компонентные в каталитические системы на основе различных металлов на металлических носителях с сотовой структурой каналов для обезвреживания токсичных газов автотранспорта. Изучено влияние природы цеолитов, вводимых в состав вторичного носителя и промотирующих добавок переходных металлов на активность и свойства блочных катализаторов в реакции NO_x+C₃H₆+O₂. Степень превращения NO_x в изученных условиях на синтезированных одно и двух-компонентных системах достигала 80,5-100%, углеводородов-от 70 до 100%. В большинстве случаев была достигнута полная конверсия СО. Катализаторы исследованы комплексом физико-химических методов исследования. Определены кислотные свойства исходных цеолитов и катализаторов на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review) // Appl.Catalysis.- 7.-1983.- P.249-282.
- [2] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [3] Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа.-2001.- №1.- С.20-29.
- [4] Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Промышленно-транспортная экология. – М.: Высшая школа, 2001. – 273 с.
- [5] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006.
- [6] Kobal I., Kimura K., Ohno Yu., Horino H., Rzeznicka I., Matsushima T. Nitrogen emission process in the decomposition on nitrogen oxides on Pd (110), an angular and velocity distribution study // 12th International Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14, Proceedings. Pt.B.Amsterdam etc. Elsevier, 2000, P.1337-1342.
- [7] Александров Ю.А., Ивановская К.Е., Ворожейкин И.А. Сопряженное окисление оксида углерода и восстановление оксида азота на Pt-содержащем керамическом катализаторе с модифицирующими добавками // Ж.прикл.хим., 2003, Т.76, №8, С.1298-1301.
- [8] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. Cold start vehicle emission control using trapping and catalyst technology. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456.
- [9] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of presious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [10] Haggin I. Catalyst cuts nitrogen oxides using methane // Chem. & Eng. News.-1993.-Vol.71, No.15. -P. 34-36.
- [11] Крылов О.В., Третьяков В.Ф. Каталитическая очистка выхлопных газов автомобильного транспорта // Катализ в промышленности.-2007.-№4.- С.44-54.
- [12] Zhenjin K., Zhenchuan K. Quaternary Oxide of Cerium, Terbium, Praseodymium and Zirconium for Three-Way Catalysts // Journal of Rare Earths.-2006.-Vol.24.-P.314 – 319.
- [13] Karakas G., Mitome-Watson J., Ozkan U. In situ DRIFTS characterization of wet-impregnated and sol-gel Pd/TiO₂ for NO reduction with CH₄ // Catal. Commun. - 2002. – Vol.3, No.5. – P.199-206.
- [14] Silva R., Cataluña R., Martínez-Arias A. Selective catalytic reduction of NO_x using propene and ethanol over catalysts of Ag/Al₂O₃ prepared by microemulsion and promotional effect of hydrogen // Catalysis Today.-2009.-Vol.-143, No.3-4.-P. 242-246.
- [15] Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Матышак В.А., Глебов Л.С. Экологический катализ: достижения и перспективы // 17 Менд.съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003:Тезисы докл., Казань:Типогр. «Центр операт.печ.», 2003.-С.469.
- [16] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// III Международная конференция «Catalysis: Fundamentals and Application» Novosibirsk, 4-8 july, 2007, Book of Abstracts, V.II.- P.532-534.
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S.// Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014,181-187.
- [18] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T.

and Kalykberdiyev M.K.. Creation of high effective nanostructured catalysts on base of Pt, Pd for neutralization of motor transport exhaust // *Int. J. Chem. Sci.*: 14(1), 2016, 206-212.

[19] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V.// 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 2012, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)

[20] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The Nanostructured Catalysts of Neutralization of Motor Transport Exhaust // International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM August 2007, Greece.-Corfu, 2007.- P.168-169.

REFERENCES

- [1] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review), *Appl. Catalysis*, 7, 1983, 249-282. (In Eng.)
- [2] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. *Environmental Protection Agency*, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [3] Inozemtsev V.L. *Priroda*, 2001, 1, 20-29 (In Russ.).
- [4] Lukanin V.N., Trofimenko Y.V. Industrial and transport ecology. M.: Visshay shkola, 2001, 273 p. (In Rus).
- [5] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 *TASIS*. Astana, 2006. (In Russ.).
- [6] Kobal I., Kimura K., Ohno Yu., Horino H., Rzezniczka I., Matsushima T., *12th International Congress on Catalysis*, Granada, 2000, July 9-14, Proceedings. Pt. B. Amsterdam etc., Elsevier, 2000, 1337-1342. (In Eng.).
- [7] Alexandrov Yu.A., Ivanovskaya K.E., Vorozheykin I.A., *Journ. of Appl. Chem.*, 2003, 76, 8, 1298-1301. (In Russ.).
- [8] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R., Proceedings, *12th International Congress on Catalysis*, Pt.B., Granada, 2000, July 9-14 Proceedings. Pt. B. Amsterdam etc., Elsevier 2000, 1451-1456. (In Eng.).
- [9] Gryaznov V., Serov Ju., *12th Int. Congress on Catalysis*, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, 2000, P.1583-1588. (In Eng.)
- [10] Haggin I., *Chem. & Eng. News.*, 1993, Vol.71, 15, P. 34-36. (In Eng.)
- [11] Krylov O.V., Tretyakov V.Ph., *Catalysis in Industry*, 4, 2007, P.44-54. (In Russ.).
- [12] Zhenjin K., Zhenchuan K., *Journal of Rare Earths*, 2006, Vol.24, P.314 – 319. (In Eng.)
- [13] Karakas G., Mitome-Watson J., Ozkan U., *Catal. Commun.*, 2002, Vol.3, 5, P.199-206. (In Eng.)
- [14] Silva R., Cataluña R., Martínez-Arias A., *Catalysis Today*, 2009, Vol., 143, 3-4, P. 242-246. (In Eng.)
- [15] Tretyakov V. Ph., Burdeynaya T.N., Matyshak V.A., Glebov L.S. *Environmental catalysis: Achievements and Prospects, 17 Mendeleevskii congress on General and Applied Chemistry*, Kazan, September 21-26, 2003. Abstracts, Kazan. 2003-P.469. (In Russ.).
- [16] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., "Catalysis: Fundamentals and Application", Novosibirsk, 2007, Book of Abstracts, Vol.II., P.532-534. (In Eng.)
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. *Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources*, Berlin, Germany, Preprints of the Conference, 2014, 181-187. (In Eng.)
- [18] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T. and Kalykberdiyev M.K., *Int. J. Chem. Sci.*, Vol.14, 1, 2016, 206-212. (In Eng.)
- [19] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V., *15th International Congress on catalysis ICC15*, Germany, Munich, 2012, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)
- [20] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., *International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM*, Greece, Corfu, 2007, P.168-169. (In Eng.)

Л.Р. Сасыкова^{1,2}, А.М. Налибаева¹, И.О. Богданова¹

¹ Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан;

² әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

АЗОТ ОКСИДІН КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ КӨМЕГІМЕН ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН МЕТАЛЛ БЛОКТЫ ТАСЫМАЛДАУШЫЛАР НЕГІЗІНДЕГІ ЦЕОЛИТ-ҚҰРАМДАС КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕР

Аннотация. Автокөліктің токсинді газдарын залалсыздандыруға арналған әр түрлі металдардың және каналдары көрез құрылымды металл тасымалдаушылар негізіндегі катализаторлар дайындалды. Екінші реттік тасымалдаушылардың құрамына енгізілетін цеолиттердің табиғаты мен аралық металдардың промоутерленген коспасының $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ реакциясындағы блоктық катализаторлардың белсенділігі мен қасиеттеріне әсері зерттелді. Тасымалдаушыты Ce^{4+} , Zr^{4+} катиондарымен модификацияландырғанда Pd-Mo катализаторының белсенділігі бірнеше есе артты. Титан оксидінің екінші реттік тасымалдаушыға енгізілуі азот оксидінің пропиленнің көмегімен тотықсыздану дәрежесін едәуір арттырды. Ең жоғары белсенділікті NaY цеолитпен модификацияланған Fe-құрамдас катализатор көрсетті. Зерттелген жағдайларда NO_x айналу дәрежесі синтезделген бір және екі компонентті жүйелерде 80,5-100%, көмірсутектерде - 70%-дан 100%-ға дейін жетті. Көп жағдайда CO-ның толық конверсиясы қол жеткізілді.

Түйін сөздер: катализатор, бөлінетін газдар, автокөлік, металл блокты тасымалдаушылар.

N E W S

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 186 – 193

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

L.R. Sassykova^{1,2}, A. Nalibayeva¹

¹ JCC «D.V.Sokol'skii Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry»;

² al-Farabi Kazakh National University

e-mail: larissa.rav@mail.ru

**DEVELOPMENT OF CATALYTIC SYSTEMS
ON METAL BLOCK CARRIERS FOR OXIDATION OF
HYDROCARBONS AND REDUCTION OF NITROGEN OXIDE**

Abstract. The aim of work was preparation of catalytic systems on the basis of Fe, Ni, Pt, Pd, with additives of Cu, Mo, Re on metal block carriers and research of their activity at the complete oxidation of NO_x, CO, C₃H₈ and reaction NO_x+C₃H₆+O₂. Comparative data on change of degree of transformation of NO and CO, hydrocarbons depending on structure of the secondary carrier and the active phase are presented. For one-component catalysts on the basis of Fe₂O₃ supported on zeolites of various type, the greatest degree of transformation of NO_x (100% at 773 K) is reached on the carrier with an additive of H-form of NaY zeolite. The most stable throughout the temperature range during the test for 50 hours was Ni/HY catalyst, at 673 K degree of transformation of NO was equal to 67.0 %, of propylene - 100%. Pd-containing catalysts, promoted with molybdenum are prepared, and molybdenum was supported for the different samples from the different compounds of molybdenum: from ammonium, sodium salts, as well as phosphorus-molybdenum, silicon, molybdenum, potassium-silicon-molybdenum acids were used. The greatest activity at reduction of NO, in comparison with the samples obtained from the salts with other anions possessed the catalysts with Mo additive from an ammonium salt. It is found that introduction of titania into the secondary carrier significantly increases the degree of reduction of nitrogen oxides by propylene. By the TPD method of ammonia it is revealed that the total concentration of the acid centers Pt-and Pd-catalysts promoted by oxides of nickel and manganese, is higher than in the initial alumino-platinum and palladium catalysts.

Keywords: catalyst, nitrogen oxide, hydrocarbons, exhaust gases, motor transport, metal block carriers

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

Л.Р.Сасыкова^{1,2}, А.М. Налибаева¹

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

²Казахский Национальный Университет им.аль-Фараби

**РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ
НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА**

Аннотация. Цель работы- приготовление каталитических систем на основе Fe, Ni, Pt, Pd, с добавками Cu, Mo, Re на металлических блочных носителях и исследование их активности при полном окислении NO_x, CO, C₃H₈ и реакции NO_x+C₃H₆+O₂. Приводятся сравнительные данные по изменению степени превращения NO и CO, углеводородов в зависимости от состава вторичного носителя и активной фазы. Для однокомпонентных катализаторов на основе Fe₂O₃, нанесенного на цеолиты различного типа, наибольшая степень превращения NO_x (100% при 773 K) достигается на носителе с добавкой H-формы цеолита NaY. Наиболее стабильный во всем интервале температур при испытании в течение 50 ч. - катализатор Ni/HY, при

673 К степень превращения NO-67,0%, пропилена – 100%. Приготовлены Pd-содержащие катализаторы, промотированные молибденом, причем молибден наносили для разных образцов из разных соединений молибдена: аммониевой, натриевой солей, а также использовали фосфорно-молибденовую, кремне-молибденовую, калий-кремнемолибденовую кислоты. Наибольшей активностью при восстановлении NO, по сравнению с образцами, полученными из солей с другими анионами, обладали катализаторы с добавкой Mo из аммониевой соли. Установлено, что введение во вторичный носитель оксида титана значительно увеличивает степень восстановления оксидов азота с помощью пропилена. Методом ТПД аммиака установлено, что суммарная концентрация кислотных центров Pt- и Pd-катализаторов, промотированных оксидами никеля и марганца, выше, чем в исходных алюмо-платиновых и палладиевых катализаторах.

Ключевые слова: катализатор, оксид азота, углеводороды, выхлопные газы, автотранспорт, металлические блочные носители.

Введение

Автомобильным транспортом осуществляется перевозка около 70% всех пассажиров и свыше 80% перевозок грузов. При сгорании топлива в цилиндрах двигателя автомобиля образуются нетоксичные (водяной пар, углекислый газ) и токсичные вещества, являющиеся продуктами неполного сгорания. Образующиеся вредные вещества с атмосферными осадками попадают на землю и являются источниками загрязнения рек, водоемов, зеленых насаждений и почвы. В сравнении с другими видами транспорта, автомобильный развивается опережающими темпами, что, в свою очередь, может привести к экологическим бедствиям [1-7]. Загрязнение атмосферы выхлопными газами, содержащими оксиды азота (NO_x , NO, NO_2) в настоящее время - глобальная проблема. Оксиды азота чрезвычайно ядовиты. По силе воздействия на человеческий организм это наиболее токсичные компоненты выхлопных газов, по этой причине обезвреживание оксидов азота путем каталитического разложения или восстановления приобретает особенное значение [8-14].

Целью работы являлось приготовление одно- и двухкомпонентных каталитических систем на основе Fe, Ni, Pt, Pd, с добавками Cu, Mo, Re на металлических блочных носителях и исследование их активности при полном окислении NO_x , CO, C_3H_8 и реакции $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$.

Экспериментальная часть

Для изучения процессов обезвреживания выхлопных газов автотранспорта в работе синтезированы одно- и двух-компонентные каталитические системы на основе соединений Fe, Ni, Pt, Pd, с добавками, нанесенных на металлические блочные носители с сотовой структурой канала (рис.1). Методика приготовления катализаторов разработана ранее авторами статьи и описана в [15-20].



а



б

Рисунок 1 – Катализаторы на металлических блочных носителях: а - общий вид образцов для лабораторных испытаний, б - полноразмерные образцы для испытаний в реальных условиях эксплуатации

Образцы катализаторов готовили на основе цеолитов ZSM-5 с модулем 30 и NaY с модулем 5,1. В качестве связующего использовали влажный гидрогель гидроксида алюминия (влажность-80%). Нанесение активного компонента проводили с использованием метода пропитки по

влагоемкости. Катализаторы готовили путем введения в суспензию вторичного носителя определенного количества солей необходимого металла. Суспензию, содержащую соли металла, тщательно перемешивали, разбавляли до необходимой вязкости, затем блочный металлический каркас с сотовой структурой погружали в суспензию. Избыток суспензии из каналов удалялся встряхиванием, и блоки помещались в кассеты центрифуги, где происходило удаление избытка суспензии из каналов блока и ее равномерное распределение по поверхности. Сушка блоков после центрифугирования проводилась в сушильном шкафу при температуре 473-523К в течение 1 ч. Просушенные блоки с нанесенным вторичным носителем прокаливались в электрической печи при температуре 873-923 К в течение 2-х часов.

Результаты и их обсуждение

Приготовленные никель и железосодержащие катализаторы испытывались в реакции окисления углеводородов и восстановления оксида азота. Независимо от природы введенного цеолита, заметное превращение NO начиналось при температуре выше 473 К, постепенно увеличивалось с ростом температуры и достигало наибольшей величины при T=773 К. В случае Fe-содержащих блочных катализаторов наибольшей активностью при восстановлении NO пропиленом обладает катализатор, модифицированный цеолитом NaY. Катализатор с этим же составом оказался самым активным и при окислении C₃H₆. При 473 К степень превращения C₃H₆ на этом катализаторе составляет 35,8%, а полное превращение наблюдается при 573 К.

Степень превращения C₃H₆ при 573 К на катализаторах этой серии снижалась в ряду: Fe/NaY>Fe/ZSM-5>Fe/Al₂O₃.

Для однокомпонентных катализаторов на основе Fe₂O₃, нанесенного на цеолиты разного вида, наибольшая степень превращения NO_x (100% при 773 К) достигается на носителе с добавкой H-формы цеолита NaY.

Окисление пропилена на Ni-содержащих цеолитах происходило, по сравнению с Fe-содержащими блочными катализаторами, с более низкими степенями превращения: 100%-ное превращение C₃H₆ наблюдалось на Ni/HY образце только при 773 К. Другие образцы катализаторов на основе Ni были менее активными и степень превращения C₃H₆ на них мало изменялась в зависимости от природы цеолита. В зависимости от природы модифицирующего цеолита активность Ni-содержащих цеолитов в реакции восстановления NO при 573 К уменьшалась в ряду: Ni/HY>Ni/NaY>Ni/ZSM-5.

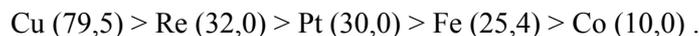
Таблица 1 – Влияние промотирующих добавок на степень восстановления оксида азота пропиленом в присутствии кислорода -350-600 ppm. Объемная скорость – 25·10³ч⁻¹, концентрация NO-220-400 ppm, концентрация C₃H₆-500-700 ppm

Катализатор	Содержание O ₂ , % об.	Степень превращения при T,К								Концентрация CO, ppm при T,К			
		NO, %				C ₃ H ₆ , %							
		473	573	673	773	473	573	673	773	473	573	673	773
Fe/Al ₂ O ₃	1	11,4	18,6	58,1	100	36,0	54,0	73,0	100	0,01	0,00	0,00	0,00
	3	2,0	19,5	24,7	19,0	2,0	12,0	100	100	0,2	0,01	0,00	0,00
	5	2,0	10,0	16,6	23,8	10,0	20,0	100	100	0,2	0,01	0,00	0,00
Fe/ZSM-5	3	3,0	5,7	12,8	18,5	15,0	14,5	100	100	0,03	0,02	0,01	0,01
	5	0,0	5,0	14,0	13,6	20,0	41,0	100	100	0,02	0,02	0,01	0,01
Fe/NaY	3	10,0	27,9	59,3	57,3	35,8	100	100	100	0,03	0,02	0,01	0,00
Ni/NaY	3	15,7	28,7	100	100	20,0	62,0	67,0	70,0	0,03	0,04	0,09	0,27
Ni+Pt/NaY	5	0	19,2	72,5	100	14,0	54,0	59,7	66	0,05	0,11	0,18	0,27
	10	-	10,2	25,0	100	-	100	100	100	0,01	0,01	0,00	0,00
Ni/HY	3	16,5	58,1	100	100	40,5	70,3	89,2	100	0,01	0,04	0,02	0,04
Ni+Pt/HY	5	-	27,8	100	100	25,0	40,6	100	100	0,00	0,01	0,00	0,00
Ni/ZSM-5	3	0	9,2	30,0	100	42,0	50,8	66,6	70,0	0,04	0,06	0,09	0,09
Ni+Pt/ZSM-5	3	-	32,4	100	80,5	-	100	100	100	-	-	-	-
Fe+Pt/NaY	3	3,5	22,0	32,1	37,6	20,0	66,1	98	100	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe+Pt/ZSM-5	3	0	17,3	30,0	100	-	49,2	68	88	0,01	0,01	0,01	0,00

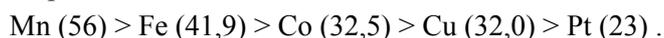
Из двухкомпонентных систем в реакции восстановления оксида азота пропиленом в присутствии кислорода изучены Ni+Pt, Fe+Pt- катализаторы (Табл.1). Для Ni+Pt/HY катализатора максимальная степень превращения NO достигалась при 673 К, для образца с добавкой NaY полное превращение NO наблюдалось только при 773 К. При окислении пропилена все Ni-Pt катализаторы проявляли высокую активность (100% при 673 К). В случае с Fe+Pt- катализаторами цеолитные добавки не оказывают значительного влияния на активность катализаторов как в реакции восстановления NO, так и при окислении пропилена. В реакции окисления пропилена катализаторы этой серии проявляют низкую активность.

Приготовленные никель и железосодержащие цеолитные блочные катализаторы были исследованы на термостабильность при T=973 К в течение 50 ч. в рабочей газовой среде. На Fe-содержащем катализаторе наблюдается незначительное снижение активности при низких температурах (473 К). Степень полного окисления пропилена уменьшается от 35,0 до 17,0%. При более высоких температурах снижение активности не наблюдается. Наиболее стабильным во всем интервале температур оказался катализатор Ni/HY, при 673 К степень превращения NO-67,0%, пропилен - 100%.

Приготовлены и испытаны катализаторы с различным составом активной фазы на носителе с добавкой H - формы цеолита NaY. В зависимости от природы металла (Fe, Co, Cu, Pt, Re) катализаторы этой серии по степени превращения NO (α_{NO} , %) при O₂ - 3 % об. при 623 К можно расположить в ряд :



В аналогичных условиях активность тех же металлов (α_{NO} ,%), нанесенных на носитель Al₂O₃, снижалась в следующем порядке :



Полученные результаты показывают, что каталитическая активность изученных металлов в этой реакции не является простой функцией кислотности носителя.

В табл.2 представлены сравнительные результаты по активности катализаторов, отличающихся как содержанием активной фазы, так и составом носителя.

Таблица 2- Степень восстановления NO (%) пропиленом на двухкомпонентных системах при 623 К

Носитель	Состав активной фазы				
	Pt - Fe	Pt - Cu	Pt - Re	Pt - Co	Pt
ZSM - 5	25,4	88,1	12,0	15,7	18,6
NaY	40,3	48,8	31,2	-	30,0
HY	-	52,8	-	-	-

В этих катализаторах содержание платины в составе активной фазы было уменьшено с одновременным внесением металлов других групп (Cu, Re, Co, Fe). Видно, что активность смешанных катализаторов в большей степени зависит от природы металла, чем от природы цеолита, что свидетельствует о том, что наряду с кислотными свойствами при восстановлении NO пропиленом важное значение имеют также окислительно- восстановительные свойства металлов. Те металлы, у которых больше способность способны восстанавливаться или окисляться, являются активными в этой реакции.

Исследован ряд платина-содержащих катализаторов с добавками Cu-Co и Co-Mn с различным соотношением компонентов. Содержание суммы оксидов варьировали в пределах 0,0-3,0 % вес. Активность определялась при концентрации кислорода 3 и 5 % об. и температурах от 473 до 773 К. Установлено, что степень превращения NO увеличивается линейно с ростом содержания суммы оксидов в катализаторе. Катализаторы, которые не содержат Pt, при 5% - ном содержании O₂ в газовой среде при восстановлении NO не проявляли видимой активности (13,7 % при 773 К и 6,0% при 573 К). Степень превращения C₂H₆ оставалась высокой при всех температурах и составляла при 473 К- 41,6 %, при 773 К - 100 % .

При варьировании содержания кобальта и марганца в составах катализатора наибольшая степень превращения NO (29,0-32,0%) достигалась на образцах соотношением Co:Mn=2:1. Степень превращения C₂H₆ была высокая на всех образцах этой серии и достигала 100 % уже начиная с 473 К.

Изучено влияние исходных соединений на образцах Pd-содержащих катализаторов, промотированных молибденом. Молибден наносили из аммониевой, натриевой солей, а также были использованы фосфорно-молибденовая, кремне-молибденовая, калий-кремнемолибденовая кислоты. Установлено, что наибольшей активностью при восстановлении NO, по сравнению с образцами, полученными из солей с другими анионами, обладали катализаторы с добавкой Mo из аммониевой соли. При температуре максимальной активности (773 К) степень превращения NO при содержании кислорода в газовой смеси 5 и 10 % об. была в пределах 22,0-24,0 % ,

На Pt- и Pd-содержащих катализаторах с добавкой оксида железа при высоких содержаниях O₂ очень четко проявлялась экстремальная зависимость степени превращения NO от температуры и составляла в точке максимума (573 К) 19,0- 23,0 % .

На Pd-катализаторе изучена зависимость степени восстановления NO от содержания в газовой среде кислорода, C₃H₆ и NO. При увеличении концентрации O₂ от 0,5 до 3% об (α_{NO}) при 623 К сначала возрастала от 20,0 до 40,0 %, при 3,0 и 5,0% O₂ была примерно постоянной. При содержании O₂ 10 % об. степень превращения оксида азота хотя и уменьшалась, но все же оставалась выше, чем в отсутствие кислорода. При варьировании концентрации C₃H₆ (от 0 до 1000 ppm) степень превращения NO линейно возрастала с ростом содержания C₃H₆ от 0 до 500 - 600 ppm, а выше этой концентрации только слабо увеличивалась.

В работе также изучен ряд оксидных катализаторов на блочном носителе, различающемся составом вторичного носителя (γ-Al₂O₃, γ-Al₂O₃+TiO₂) и составом активного вещества (Co+Mn, Fe+Mn), промотированного и не промотированного платиной. Установлено, что введение во вторичный носитель оксида титана значительно увеличивает степень восстановления оксидов азота с помощью пропилена на обоих составах оксидных катализаторов во всем интервале исследуемых температур (от 423 до 773 К) и составляет при 423 К на Co-Mn-катализаторе 34,0%, на Fe-Mn - 29,0%, при 773 К -33,0% и 55,0%, соответственно. Промотирование платиной улучшает восстановительную способность кобальт-марганцевого катализатора на Al₂O₃ только при высокой температуре. На титан-содержащем образце в присутствии платины степень превращения NO снижается.

С использованием метода ТПД аммиака изучены кислотные свойства приготовленных платиновых и палладиевых катализаторов. На рис.2 представлены сравнительные диаграммы для катализаторов с различной концентрацией кислотных центров разной силы. Видно, что катализаторы на основе Pt/Ni-Mn/Al₂O₃ характеризуются наибольшей концентрацией сильных кислотных центров (280 мкмоль/г), у Pd/Ni-Mn/Al₂O₃ катализатора наибольшая концентрация слабых кислотных центров - 250 мкмоль/г. В Таблице 3 приведены характеристики катализаторов на основе Pt и Pd, полученные с использованием метода ТПД NH₃. Суммарная концентрация кислотных центров Pt- и Pd-катализаторов, промотированных оксидами никеля и марганца, выше, чем в исходных алюмо-платиновых и палладиевых катализаторах.

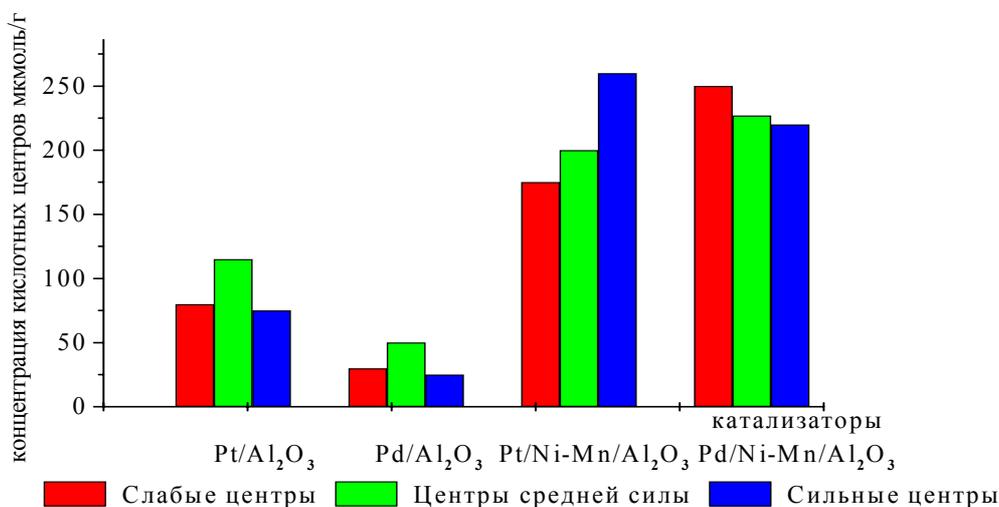


Рисунок 3-Влияние химического состава нейтрализаторов на распределение кислотных центров различной силы

Таблица 3 - Пористая структура и кислотные свойства Pt- и Pd-катализаторов

Образец катализатора	Характеристика пористой структуры		Суммарная концентрация кислотных центров по адсорбции NH ₃ , мкмоль/г
	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	
1 Pt/Al ₂ O ₃	200	0,348	240
2 Pd/ Al ₂ O ₃	205	0,356	110
3 Pd/Ni-Mn/Al ₂ O ₃	350	0,274	620
4 Pt/ Ni-Mn/Al ₂ O ₃	370	0,290	660

Таким образом, Pt- и Pd-содержащие катализаторы при близких значениях общей концентрации кислотных центров 660-620 мкмоль/г характеризуются отличающимся соотношением центров разной силы, что, по-видимому, определяет различия в их каталитических свойствах.

Выводы

Таким образом, синтезированы каталитические системы на основе Fe, Ni, Pt, Pd, с добавками Cu, Mo, Re, нанесенных на металлические блочные носители с сотовой структурой канала. Выявлено, что в случае одно-компонентных катализаторов на основе Fe₂O₃, нанесенного на цеолиты разного вида, наибольшая степень превращения NO_x (100% при 773 К) достигается на носителе с добавкой H-формы цеолита NaY. Катализаторы на основе Ni оказались менее активными, и степень превращения C₃H₆ на них мало изменялась в зависимости от природы цеолита. При испытании на термостабильность установлено, что наиболее стабильным во всем интервале температур в течение 50 ч. оказался катализатор Ni/HY, при 673 К степень превращения NO-67,0%, пропилен – 100%. Выявлено, что активность смешанных катализаторов в большей степени зависит от природы металла, чем от природы цеолита, что свидетельствует о том, что наряду с кислотными свойствами при восстановлении NO пропиленом важное значение имеют также окислительно-восстановительные свойства металлов. Приготовлены Pd-содержащие катализаторы, промотированные молибденом, причем молибден наносили для разных образцов из разных соединений молибдена: аммониевой, натриевой солей, а также использовали фосфорно-молибденовую, кремне-молибденовую, калий-кремнемолибденовую кислоты. Наибольшей активностью при восстановлении NO, по сравнению с образцами, полученными из солей с другими анионами, обладали катализаторы с добавкой Mo из аммониевой соли. Установлено, что введение во вторичный носитель оксида титана значительно увеличивает степень восстановления оксидов азота с помощью пропилен. С помощью ТПД аммиака выявлено, что суммарная концентрация кислотных центров Pt- и Pd-катализаторов, промотированных оксидами никеля и марганца, выше, чем в исходных алюмо-платиновых и палладиевых катализаторах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lucena P., Vadillo J.M., Joserna J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry // J.Appl.Spectrosc., 2001, V.55, №3, P.267-272.
- [2] Haggin I. Catalyst cuts nitrogen oxides using methane // Chem. &Eng.News.-1993.-Vol.71, No.15. -P. 34-36.
- [3] Крылов О.В., Третьяков В.Ф. Каталитическая очистка выхлопных газов автомобильного транспорта // Катализ в промышленности.-2007.-№4.- С.44-54.
- [4] Кароль И.Л., Киселев А.А. Оценка ущерба "здоровью" атмосферы // Природа.- 2003.- №6.- С.18-21.
- [5] Колбановский Ю.А. Некоторые вопросы создания экологически чистых топлив для карбюраторных двигателей // Нефтехимия.-2002.-Т.42.-№2.-С.154-159.
- [6] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TASIC. Astana, 2006.
- [7] Ахатов А. Г. Экология и международное право. Ecology &International Law.- М.: АСТ-ПРЕСС, 1996. - 512 с.
- [8] Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изв-во МНЭПУ, 2000.- 112с.
- [9] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [10] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review) //Appl.Catalysis.- 7.-1983.- P.249-282.
- [11] Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа.-2001.- №1.- С.20-29.

- [12] Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Промышленно-транспортная экология. – М.: Высшая школа, 2001. – 273 с.
- [13] Silva R., Cataluña R., Martínez-Arias A. Selective catalytic reduction of NO_x using propene and ethanol over catalysts of Ag/Al₂O₃ prepared by microemulsion and promotional effect of hydrogen // *Catalysis Today*.-2009.-Vol.-143, No.3-4.-P. 242-246.
- [14] Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Матышак В.А., Глебов Л.С. Экологический катализ: достижения и перспективы // 17 Менд.съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003:Тезисы докл., Казань: Типогр. «Центр операт.печ.», 2003.-С.469.
- [15] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// III Международная конференция «Catalysis:Fundamentals and Application» Novosibirsk, 4–8 july, 2007, Book of Abstracts, V.II.- P.532-534.
- [16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S.// Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014,181-187.
- [17] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T. and Kalykberdiyev M.K.. Creation of high effective nanostructured catalysts on base of Pt, Pd for neutralization of motor transport exhaust // *Int. J. Chem. Sci.*: 14(1), 2016, 206-212.
- [18] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V.// 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, **2012**, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)
- [19] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The Nanostructured Catalysts of Neutralization of Motor Transport Exhaust // International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM August 2007, Greece.-Corfu,2007.- P.168-169.
- [20] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The catalysts for synthesis of dimethyl ether - new ecologically pure fuel // **The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)**, Taipei, Taiwan, **October 13-17, 2013**, **P2-177, Abstracts P. 255.**

REFERENCES

- [1] Lucena P., Vadillo J.M., Joserna J.J., *J.Appl.Spectrosc.*, **2001**, Vol.55, 3, P.267-272. (In Eng.)
- [2] Haggin I., *Chem. &Eng.News.*, **1993**, Vol.71, 15, P. 34-36. (In Eng.)
- [3] Krylov O.V, Tretyakov V.Ph., *Catalysis in Industry*, 4, **2007**, P.44-54. (In Russ.).
- [4] Karol' I.L., Kisselev A.A. Assessment of damage to "health" of the atmosphere, . *Priroda*, 6, **2003**, p.18-21. (In Russ.).
- [5] Kolbanovskii Y. A. Some questions of creation of environmentally friendly fuels for gasoline engines, *Petrochemistry*, **2002**, 42, 2, P.154-159. (In Russ.).
- [6] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 *TASIS*. Astana, 2006. (In Russ.).
- [7] Akhatov A.G. Ecology and International law. M.: *AST-PRESS*, **1996**, 512 (In Russ.).
- [8] Vystrobets E.A. International cooperation in the field of environment and natural resources. M.: *Izdatelstvo MNEPU*, **2000**, 112 (In Russ.)
- [9] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. *Environmental Protection Agency*, 8 April 15, **2001**, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [10] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review), *Appl.Catalysis*, 7, **1983**, 249-282. (In Eng.)
- [11] Inozemtsev V.L. *Priroda*, **2001**, 1, 20-29 (InRuss.).
- [12] Lukanin V.N., Trofimenko Y.V. Industrial and transport ecology. M.: Visshay shkola, 2001, 273 p. (In Rus.)
- [13] Silva R., Cataluña R., Martínez-Arias A., *Catalysis Today*, **2009**, Vol., 143, 3-4, P. 242-246. (In Eng.)
- [14] Tretyakov V. Ph., Burdeynaya T.N., Matyshak V.A., Glebov L.S. *Environmental catalysis: Achievements and Prospects, 17 Mendeleevskii congress on General and Applied Chemistry*, Kazan, September 21-26, 2003. Abstracts, Kazan. **2003**-P.469. (In Russ.).
- [15] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., "*Catalysis: Fundamentals and Application*", Novosibirsk, **2007**, Book of Abstracts, Vol.II., P.532-534. (In Eng.)
- [16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. *Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources*, Berlin, Germany, Preprints of the Conference, **2014**,181-187. (In Eng.)
- [17] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T.and Kalykberdiyev M.K., *Int. J. Chem. Sci.*, Vol.14, 1, **2016**, 206-212. (In Eng.)
- [18] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V., *15th International Congress on catalysis ICC15*, Germany, Munich, **2012**, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)
- [19] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. , *International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM* , Greece, Corfu, **2007**, P.168-169. (In Eng.)

[20] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N., *The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)*, Taipei, Taiwan, 2013, P2-177, 255 (In Eng.)

Л.Р. Сасыкова^{1,2}, А. Налибаева¹

¹ Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан;

² әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

КӨМІРСУТЕКТЕРДІ ТОТЫҚТЫРУҒА ЖӘНЕ АЗОТ ОКСИДІН ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН МЕТАЛЛ БЛОКТЫҚ ТАСЫМАЛДАУЫШТАРДАҒЫ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ ЗЕРТТЕМЕЛЕРІ

Аннотация. Жұмыстың мақсаты – Fe, Ni, Pt, Pd металдарына Cu, Mo, Re қоспасының негізіндегі металл блоктық тасымалдаушыдағы каталитикалық жүйелерді дайындау және олардың NO_x, CO, C₃H₈ толық тотығу кезінде және NO_x+C₃H₆+O₂ реакциясындағы белсенділігін зерттеу. NO, CO және көмірсутектердің айналу дәреже өзгерісінің екінші реттік тасымалдауыш пен активтік фазаның құрамына тәуелділігі жайлы салыстырмалы мәліметтер келтірілген. Цеолиттің әр түрлі типтері түсірілген, Fe₂O₃ негізіндегі бір компонентті катализаторлар үшін NO_x (100%, 773 К кезінде) ең жоғары айналу дәрежесі H-формалы NaY цеолиттің қоспасының тасымалдағышында қол жеткізілді. 50 сағ. зерттеулер кезіндегі барлық температуралық интервалдардағы ең тұрақтысы – катализатор Ni/HY, 673 К кезінде NO-ның айналу дәрежесі 57%, пропилендікі – 100%. Pd-құрамдас катализаторлар дайындалып, оларды кейіннен молибденмен (айта кететіні, әр түрлі үлгілерге әр түрлі молибденнің қосылыстары түсірілді), аммоний және натрий тұздарымен промуоутерлендірілді және де фосфорлық-молибдендік, кремне-молибдендік және калий-кремнемолибдендік қышқылдар қолданылды. Анионы басқа тұздардан алынған үлгілерге қарағанда, аммоний тұзындағы Mo қоспасы негізіндегі катализаторлар NO тотықсыздануы кезінде ең жоғары белсенділікті көрсетті. Титан оксидінің екінші реттік тасымалдауышқа енгізілуі азот оксидінің пропиленнің көмегімен тотықсыздану дәрежесін едәуір арттырды. Аммиактың ТПД әдісі бойынша, никель және марганец оксидтерімен промуоутерленген Pt- и Pd-катализаторларының қышқылдық орталықтырының жалпы концентрациясы, алюмо-платиндік және палладиялық катализаторларға қарағанда жоғары екендігі анықталды.

Түйін сөздері: катализатор, азот оксиді, көмірсутектер, бөлінетін газдар, автокөлік, металл блокты тасымалдаушылар.

N E W S

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 194 – 199

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

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

EFFECT OF HYDROXYLAMINE ON PHOSPHATING IRON IN SULPHATE SOLUTION

Abstract. We have researched on hydroxylamine influence on corrosion characteristics of phosphate coatings obtained on iron samples in sulfate solutions containing Mazhef salt. It was found that in the presence of hydroxylamine protective anticorrosive properties of phosphate coatings on iron samples are sharply amplified. The optimum parameters of the phosphating process: concentration of hydroxylamine, temperature, exposing time of sample solution used for phosphating. It is found that when the Mazhef salt concentration - 70 g/l, temperature of 50-55°C, phosphating time 50-55 minutes and hydroxylamine concentration of 0.05 - 0.06 g/l, the phosphate coatings with high corrosion resistance are formed. Electron microscopy method determined the elemental composition of the phosphate coatings on metal surfaces of the samples. It has been shown that increasing the concentration of hydroxylamine in the phosphate solution leads to an increase in the percentage of phosphorus, oxygen and a manganese in phosphate coating. It is concluded that in contrast to the heterogeneous processes of formation of phosphate compounds of iron, manganese phosphate is formed as a result of supply of the solution volume. The source of manganese ions may be Mazhef salt. This process is enhanced with increasing concentration of hydroxylamine. The presence of phosphate compounds of iron and manganese on the surface of the investigated iron samples provides amplification of anticorrosion properties of phosphate coatings.

Key words: iron phosphate coatings, hydroxylamine, protective properties and optimal conditions.

The formation of phosphate coatings should be considered as a result of the simultaneous occurrence of electrochemical, chemical, crystal-chemical and physical processes in heterogeneous environment [1-7]. The most informative and comprehensive understanding of the mechanism of formation of the phosphate layer is described in the works of Ya.M. Kolotyrkin [8-16], which presents theoretical views on the course of the two electrochemical reactions - metal oxidation and reduction of oxidized component by aggressive environment. It is a reasonable conclusion that the metal surface is equipotential, and places of localization of paired cathode and anode processes flow are continuously changing in time according to the laws of statistical distribution.

Based on the fact that the phosphating process usually begins with a rapid electrochemical dissolution of metal, which is accompanied by evolution of hydrogen and the following deceleration of reaction due to blockage of the treated surface by the evolved hydrogen gas, there is need for a method of accelerating the formation of a phosphate film. The most effective in this regard were the intensification methods using accelerators [17-19]. Introduction of accelerators to the phosphating solution leads to the depolarization of the cathodic process. In this regard, of particular interest are compounds which are able to recover in the potential - 0,2 ÷ -0,4V realized in the process of phosphating. The presence of such substances capable of cathodically recover, besides the restoration of hydrogen ions and molecular oxygen, leads to increase the rate of anodic conjugation process and thus to accelerate the phosphating process itself. It should be noted that the presence of accelerators promotes the crystal-chemical reactions with formation on the treated metal surface of denser phosphate layer having a smaller crystal size and higher corrosion characteristics.

For obtaining phosphate coatings most widely usage in practice were received phosphating solutions based on the Mazhef salt. However, these solutions do not currently meet the highest modern standards that apply to the phosphating coatings. To enhance the protective properties of the phosphate coating to

the phosphating solution there are introduced salts of several metals (Ni, Zn, Cr, Co, Ti, etc.), the use of which is not always economically justified and impractical.

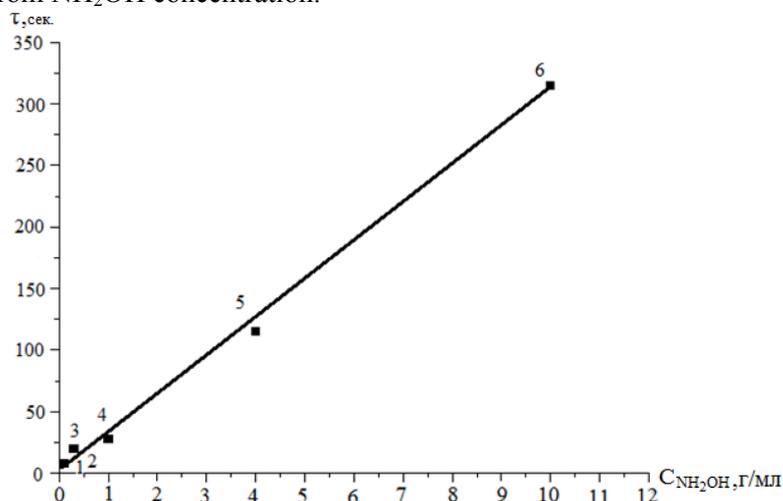
In connection with the above mentioned it is interesting to use hydroxylamine as the accelerator of the phosphating process, which affects the process of iron phosphating from solutions containing Mazhef salt.

Experimental procedure

Phosphating was carried out on iron samples from solutions containing 70 g/l Mazhef salt with addition of NH_2OH hydroxylamine, the concentration of which was varied from 0.001 to 0.1 g/l. The protective properties of formed phosphate coatings were evaluated by the G.V. Akimov method [20] by measuring the time from the moment of application of the control solution drop until changing its color from blue to yellow. Electronic images of phosphated coatings on iron samples and elemental composition in % were determined using the instrument LaB6 JSM-6610LV of "JOEL" company (Japan).

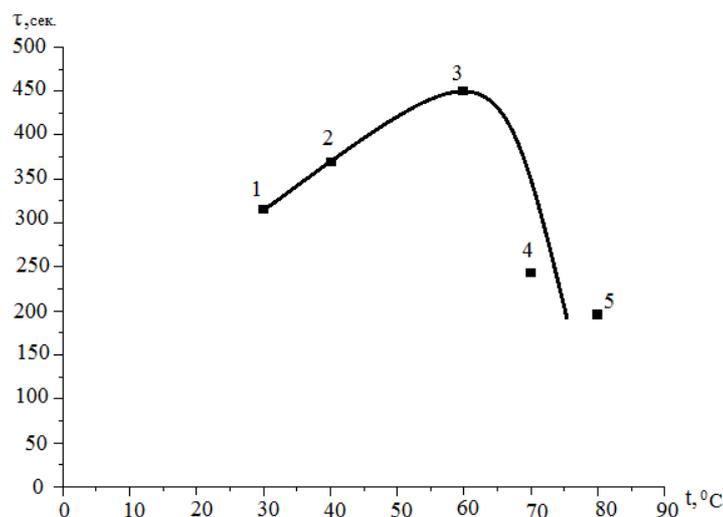
There was conducted a study of the concentration of hydroxylamine to modify the protective ability of obtained phosphate coating. Hydroxylamine concentration was varied from 0.01 to 0.1 g/l.

Figure 1 shows dependence of the change of color drops from blue to yellow after application of a phosphate coating from NH_2OH concentration.



Phosphating solution: Mazhef salt - 70 g/l + 0.1 g/l NH_2OH ; temperature - 300C; phosphating time - 60 minutes.

Figure 1 - Time changing of color of the dropping sample from the concentration of hydroxylamine



Phosphating solution: Mazhef salt - 70 g/l + 0.1 g/l NH_2OH ; phosphating time - 60 minutes.

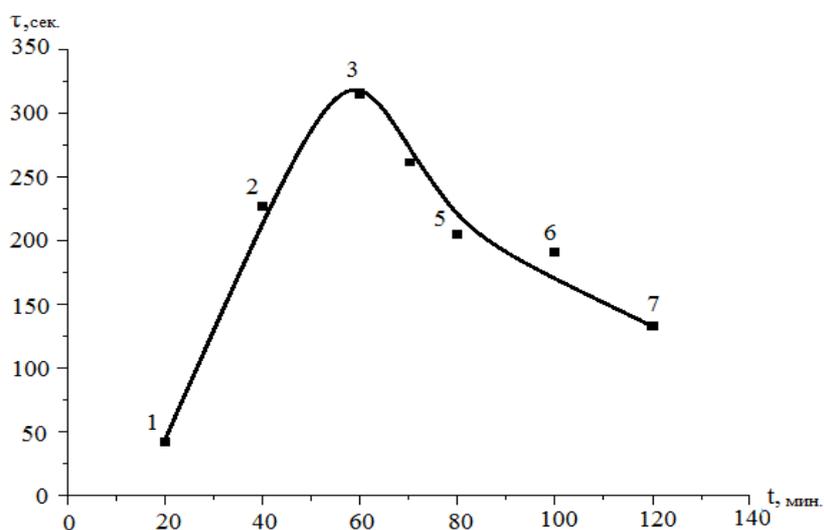
Figure 1 - Time changing of color of the dropping sample from temperature of phosphating solution

From Figure 1, it follows that with increasing concentration of NH_2OH time change of color drops (τ) is from 7 to 315 s. In other words, with the increase in concentration of NH_2OH in Mazhef solution (70 g/l) protection properties of phosphate coatings are enhanced at the condition of constant solution temperature of 30C and duration of incubation of the iron sample in the studied solutions - 60 s.

Figure 2 shows the dependence of color change of the dropping sample by the temperature of the solution in which the iron sample phosphate was conducted.

According to Figure 2 with temperature increasing from 30 to 60°C of proposed solution for phosphating time of color change of the dropping sample was increased from 315 to 450 s. However, with further increase of phosphating solution temperature, time of color change of the dropping sample is appreciably reduced, at 80°C this value becomes even less than at 30C.

An important characteristics of the phosphating process is the exposure (incubation) time of the test iron sample in used phosphating solution (70 g/l Mazhef + 0.1 g/l NH_2OH) at a constant temperature of 30C. Figure 3 shows the dependence of color change of the dropping sample from time, during which the iron sample was heated in the test solution.



Phosphating solution: Mazhef salt - 70 g/l + 0.1 g/l NH_2OH ; temperature – 30°C;

Figure 3 - Time change of the color of the dropping samples on the time-keeping of the iron sample in phosphating solution

According to Figure 3 with increasing duration of phosphatizing from 20 to 60 minutes at constant temperature of 30C time changing of drop color increases from 40 up to 315 s. However, further increasing incubation duration of iron sample in the test solution for phosphatizing reduces time change of drop color (τ) from 315 to 133 s. Based on the data it follows that NH_2OH availability in solution for phosphatizing results in enhancing protective properties of phosphate coatings. The optimal conditions of phosphating of iron samples in solutions for phosphating containing NH_2OH phosphating accelerator were determined. It was found that the greatest protective ability is for phosphate coatings obtained by Mazhef salt concentration - 70 g/l, temperature - 50-55°C, phosphatizing time - 50-55 minutes, hydroxylamine concentration of 0.05 - 0.06 g/l.

With the help of electron microscopy it was evaluated the content of iron, phosphorus, oxygen, and manganese on iron sample coated with phosphate film from solution 70 g/l Mazhef with varying concentrations of NH_2OH at constant temperature of 30C and incubation time of 60 min. Figure 4 (a, b, c, d) shows changes depending of % content of iron, phosphorus, oxygen, and manganese on the iron sample after applying a phosphate coating from the test solution at different NH_2OH concentration.

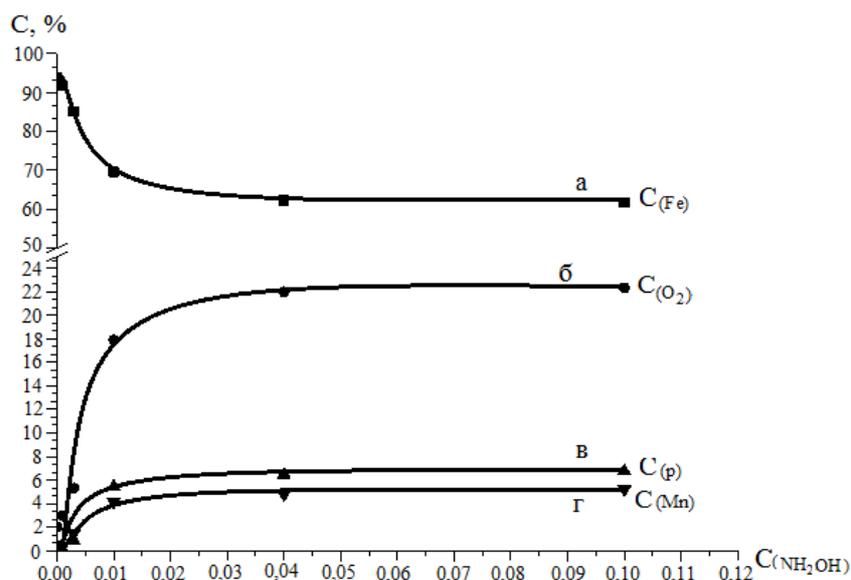


Figure 4 - Change in percentage of iron (a), phosphorus (b), oxygen (c), manganese (g) from the concentration of hydroxylamine in the test solution on the iron sample

According to Figure 4a it is shown that with an increase of NH_2OH in the used solution percentage content of iron decreases, while under similar conditions the phosphorus content (Figure 4b), oxygen (Figure 4c) and manganese (Figure 4d) increases.

The obtained dependences allow us to conclude that with increasing NH_2OH concentration in the test solution on the iron sample surface it is amplified formation of the phosphate film. Oxygen to phosphorus ratio is closed to 4:1, which can be connected to formation of phosphates, which may be associated with ions of iron and manganese. The fact that the percentage of manganese increases in the phosphate film, indicates that the presence of hydroxylamine in the test solution promotes formation on the sample surface of manganese phosphate, which enhances the protective properties of the obtained phosphate coating. Obviously, the presence of fine-grained dense coating of obtained phosphate film leads to blocking of the iron sample surface and reducing the percentage of iron content.

Thus, on the basis of the experimental data it was determined that

- at Mazhef salt concentration - 70 g/l, temperature - 50-55°C, phosphatizing time - 50-55 minutes, hydroxylamine concentration of 0.05 - 0.06 g/l there are formed phosphate coatings with high corrosion resistance;

- the presence of phosphate compounds of iron and manganese in the iron sample surface provides amplification of anticorrosive properties of phosphate coatings;

- It is concluded, that, in contrast to the heterogeneous processes of formation of iron phosphate compounds, manganese phosphate on the surface of the iron sample are formed by feeding them from the solution volume. The source of manganese ions may be Mazhef salt. This process is enhanced with increasing concentration of hydroxylamine.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хаин И.И. Теория и практика фосфатирования металлов. - Л.: Химия, 1973. - 332 с.
- [2] Багажков С.Г., Суханова Н.А. Практикум по технологии лакокрасочных покрытий. - М.: Химия, 1982. - 217 с.
- [3] Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов // Успехи химии. - 1962. - Т. 31, №3, С. 322-335.
- [4] Hao Y., Liu F., Han E., Anjum S., Xu G. The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating // Corrosion Science - 2013. - V.69, № 4 - P. 77-86.
- [5] Gabe D.R. Electropolishing of copper and copper-based alloys in ortho-phosphoric acid // Corrosion Science. - 1972. - V 12, № 2 - P. 113-120.
- [6] Pourbaix M. Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice // Corrosion Science. - 1974. - V 14, № 1 - P. 25-82.

- [7] Biegalska B., Śmieszek E. Coatings on non-ferrous metals — Al, Zn, Cu, Pb // *Progress in Organic Coatings*. – 1982. – V 10, № 9 – P. 215–234.
- [8] Колотыркин Я.М. Влияние природы на кинетику и механизм растворения (коррозии) металлов в растворах электролитов / Тр. 3 Межд. конгресса по коррозии металлов. – 1968. – Т. 1. – С. 74-78.
- [9] Колотыркин Я.М., Попов Ю.А. Обобщение монослойной модели процесса первичной пассивации металлического электрода в фосфатирующем растворе // *Электрохимия*. – 1976. – Т. 12, №3, С. 406-411.
- [10] Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Васильев А.А. К вопросу о механизме пассивации железного электрода в растворе фосфатов (сообщение II) // *Электрохимия*. – 1973. – Т. 9, №12. – С. 1855-1858.
- [11] Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. К выводу о механизме пассивации железного электрода в растворе фосфатов (сообщение I) // *Электрохимия*. – 1972. – Т. 8. – С. 1725-1728.
- [12] Катревич А.Н., Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М. Роль реакции образования солевого осадка в процессе активного растворения железа в растворах фосфата // *Защита металлов*. – 1974. – Т.10, №9, С. 239-244.
- [13] Катревич А.Н., Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М. Выяснение кинетических параметров активного растворения железа в растворах фосфатов // *Защита металлов*. – 1974. – Т.10, №4. – С. 369-373.
- [14] Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. Кинетика первичной пассивации железа в растворах фосфатов // *Электрохимия*. – 1972. – Т. 8, №3. – С. 3-6.
- [15] Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. Аномальные явления при растворении металлов // *Электрохимия*. – 1971. – Т.7. – С. 5-57.
- [16] Pedrazzini C. Phosphating process. US Patent 5.597.465 Jan.28.1997 // *Metal Finishing*. – 1997. – V. 95. – № 10. – P.110.
- [17] Aqueous conversion bath with hydroxylamine for coating of metal surfaces with zinc phosphate. Патент №9832894 (Япония). 1998.
- [18] Bescheleunigez für die Phosphatierung Vou Metalloberflechun. Заявка №19939519 (Германия). 2001
- [19] Acidic phosphating solutions with hydroxylamine phosphate accelerator for coating metal surface with resistance to white-sport defect. Патент №695817 (Италия). 1996.
- [20] ГОСТ 9,302-88 Единая система защиты от коррозии и старения Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.

REFERENCES

- [1] Hain I.I. Theory and practice of phosphating metals . L.: Himiya, **1973**, 332 p. (in Russ.).
- [2] Bagazhkov S.G., Suhanova N.A. Workshop on coatings technology. M.: Himiya, **1982**, 217 p. (in Russ.).
- [3] Kolotyркиn Ya.M. *Uspеhi himii*, **1962**, 3, 322-335 (in Russ.).
- [4] Hao Y., Liu F., Han E., Anjum S., Xu G. *Corrosion Science*, **2013**, 4, 77–86 (in Eng.).
- [5] Gabe D.R. *Corrosion Science*, **1972**, 2, 113–120 (in Eng.).
- [6] Pourbaix M. *Corrosion Science*, **1974**, 1, 25–82 (in Eng.).
- [7] Biegalska B., Śmieszek E. *Progress in Organic Coatings*, **1982**, 9, 215–234 (in Eng.).
- [8] Kolotyркиn Ya.M. Тр. 3 Межд. конгресса по коррозии металлов, **1968**, 1, 74-78 (in Russ.).
- [9] Kolotyркиn Ya.M., Popov Yu.A. *Ehlektrоhimiya*, **1976**, 3, 406-411 (in Russ.).
- [10] Kolotyркиn Ya.M., Popov Yu.A., Vasil'ev A.A. *Ehlektrоhimiya*, **1973**, 12, 1855-1858 (in Russ.).
- [11] Kolotyркиn Ya.M., Popov Yu.A., Alekseev Yu.V. *Ehlektrоhimiya*, **1972**, 8, 1725-1728 (in Russ.).
- [12] Katrevich A.N., Florianovich G.M., Kolotyркиn Ya.M. *Zashchita metallov*, **1974**, 9, 239-244 (in Russ.).
- [13] Katrevich A.N., Florianovich G.M., Kolotyркиn Ya.M. *Zashchita metallov*, **1974**, 4, 369-373 (in Russ.).
- [14] Kolotyркиn Ya.M., Popov Yu.A., Alekseev Yu.V. *Ehlektrоhimiya*, **1972**, 1, 3-6 (in Russ.).
- [15] Kolotyркиn Ya.M., Florianovich G.M. *Ehlektrоhimiya*, **1971**, 1, 5-57 (in Russ.).
- [16] Pedrazzini C. *Metal Finishing*, **1997**, 10, 110-111 (in Eng.).
- [17] Aqueous conversion bath with hydroxylamine for coating of metal surfaces with zinc phosphate. Ptent № 9832894 (Japan). **1998**. (in Eng.).
- [18] Bescheleunigez für die Phosphatierung Vou Metalloberflechun. Patent №19939519 (Germaniya). **2001**. (in Gem.).
- [19] Acidic phosphating solutions with hydroxylamine phosphate accelerator for coating metal surface with resistance to white-sport defect. Patent № 695817 (Italiya). **1996**. (in Eng.).
- [20] GOST 9.302-88. Unified system of corrosion and aging. Cover me-metallic and non-metallic mineral. Control methods. M.: Publishing House of the standards, **1990**, 40 p. (in Russ.).

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

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

СУЛЬФАТ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕГІ ФОСФАТТАЛҒАН ТЕМІРГЕ ГИДРОКСИЛАМИННІҢ ӘСЕРІ

Аннотация. Құрамында Мажеф тұзы бар сульфат ерітіндісіндегі темір үлгілерінен алынған фосфаттық жабындылардың антикоррозиялық қасиеттеріне гидроксилламиннің әсері зерттелді. Гидроксилламиннің қатысуымен темір үлгілерінде фосфатты жабындылардың коррозияға қарсы қорғау қасиеттерінің күрт

күшеюі анықталды. Фосфаттау процесінің оңтайлы параметрлері анықталды: гидроксиламиннің концентрациясы, температура, пайдаланылған үлгілердің фосфаттау ерітінде экспонаттау уақыты. Мажеф тұзының концентрациясы 70 г/л, температурасы 50-55 °С, фосфаттау уақытты 50-55 минут және гидроксиламиннің концентрациясы 0,05-0,06 г/л кезінде антикоррозиялық төзімділігі жоғары фосфаттық жабындылар түзіледі. Электрондық микроскопия әдісімен темір үлгілерінде фосфатты жабындылардың элементтік құрамы анықталды. Фосфаттау ерітіндісінде гидроксиламиннің концентрациясының жоғарлаумен фосфаттық жабынды құрамында фосфардың, оттегінің және марганецтің пайыздық қатынасы артады. Марганец ионының қоры ретінде Мажеф тұзын алуға болады. Гидроксиламиннің концентрациясын көтеру арқылы процесі күшейтуге болады. Темір және марганецтің фосфаттық қосылыстардың темір үлгілердің беті нде болуы фосфаттық жабындылардың антикоррозиялық қасиеттерінің күшеюін қамтамасыз етеді.

Кілт сөздер: темір, фосфатты жабындылар, гидроксиламин, қорғау қасиеттері, оптималдық жағдайлар.

УДК 620.197.3; 621.7.029

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

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

ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСИЛАМИНА НА ФОСФАТИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА В СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

Аннотация. Исследование влияния гидроксилamina на антикоррозионные характеристики фосфатных покрытий полученных на железных образцах в сульфатных растворах содержащих соль Мажеф. Установлено, что в присутствии гидроксилamina защитные антикоррозионные свойства фосфатных покрытий на железных образцах резко усиливаются. Определены оптимальные параметры процесса фосфатирования: концентрация гидроксилamina, температура, время экспонирования используемого образцов растворе для фосфатирования. Установлено, что при концентрации соли Мажеф 70 г/л, температуре 50-55⁰С, времени фосфатирования 50-55 минут и концентрации гидроксилamina 0,05 – 0,06 г/л образуются фосфатные покрытия с высокой антикоррозионной стойкостью. Методом электронной микроскопии определен элементный состав фосфатных покрытий на поверхности железных образцов. Показано, что увеличением концентрации гидроксилamina в фосфатном растворе приводит к увеличению процентного содержания фосфора, кислорода и марганца в фосфатном покрытии. Сделан вывод, что в отличие от гетерогенных процессов формирования фосфатных соединений железа, фосфаты марганца образуются в результате их подвода из объема раствора. Источником ионов марганца может быть соль Мажеф. Этот процесс усиливается с ростом концентрации гидроксилamina. Наличие фосфатных соединений железа и марганца на поверхности исследуемых железных образцов обеспечивает усиление антикоррозионных свойств фосфатных покрытий.

Ключевые слов: железо, фосфатные покрытия, гидроксиламин, защитные свойства, оптимальные условия

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 200 – 205

УДК 541.13

**G.A. Seilkhanova, A.P. Kurbatov, A.V. Berezovski,
E.Zh. Ussipbekova, M.K. Nauryzbayev**

Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty.
enlik-86tataz@mail.ru

FEATURES OF THE ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND DISSOLUTION OF THALLIUM OXIDE (III)

Abstract. In this study, regularities of deposition and dissolution of thallium oxide (III) were determined by cyclic and linear voltammetry methods. It is found that some peaks at the potential of $E=1,5V$ were observed, and they correspond to the process for the oxidation of monovalent thallium to trivalent thallium: $Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e$. Two peaks at the potential of $E=0,65V$ and $E=-0,17V$ are observed in cathodic area. Dissolution of thallium oxide Tl_2O_3 occurs at the potential of $E=-0,17V$. Intermediate products of hydrolysis of trivalent thallium ($Tl(OH)^{2+}$, $Tl(OH)_2^+$) in the process of reduction occurs possibly at the potential of $E=0,65V$. It is shown that the processes of dissolution of thallium oxide are intensified at increasing values of electrolyte pH, and optimum pH value accounts for 11.

Keywords: thallium, electrolysis, voltammetry, thallium oxide (III), deposition, dissolution.

**Г.А. Сейлханова, А.П. Курбатов, А.В. Березовский,
Е.Ж. Усипбекова, М.К. Наурызбаев**

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

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА ТАЛЛИЯ(III)

Аннотация. В работе методами циклической и линейной вольтамперометрии были определены закономерности осаждения и растворения оксида таллия(III). Установлено, что при потенциале $E=1,5V$ наблюдаются пики, соответствующие процессу окисления одновалентного таллия до трёхвалентного: $Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e$. В катодной области наблюдаются два пика при потенциале $E=0,65V$ и при потенциале $E=-0,17V$. При потенциале $E=-0,17V$ происходит растворение оксида таллия Tl_2O_3 . При потенциале $E=0,65V$, вероятно, происходит восстановление промежуточных продуктов гидролиза трёхвалентного таллия ($Tl(OH)^{2+}$, $Tl(OH)_2^+$). Было установлено, что при повышении pH электролита процессы растворения оксида таллия интенсифицируются, при этом оптимальное значение $pH = 11$.

Ключевые слова: таллий, электролиз, вольтамперометрия, оксид таллия(III), осаждение, растворение.

Введение. В настоящее время наблюдается широкая тенденция к увеличению потребностей науки и техники в редких и редкоземельных металлах [1-3]. Специфика свойств редких и редкоземельных металлов определяет их использование в электронике и оптической технике. К таким металлам предъявляются высокие требования к чистоте. В частности металлический таллий находит широкое применение в полупроводниковой технике. Сплавы, содержащие таллий, обладают лёгкоплавкостью, повышенной износостойкостью, инертны по отношению к кислотам.

Соединения таллия широко используются в оптической и радиационной технике [4-6]. Таллий и его соединения являются очень токсичными [7,8]. Однако токсичность таллия не является принципиальным поводом к отказу от его использования. Тем не менее, пирометаллургические методы, где применяются высокие температуры, и давления в век развития гидрометаллургии отходят на задний план. Электролиз как метод рафинирования является одним из лучших методов получения высокочистых металлов [9]. Он отличается простотой аппаратного оформления, возможностью эффективно вести процессы при нормальных температурах и давлениях, высокой производительностью. Получать высокочистый таллий электролизом сложно ввиду близких с таллием электродных потенциалов и химических свойств металлов примесей. В работе [10-13] авторами показана принципиальная возможность электрохимического рафинирования таллия через стадию получения оксида таллия(III). В связи с этим в данной статье представлены результаты электрохимических исследований, направленные на установление закономерностей осаждения и растворения оксида таллия (III).

Методы исследования

Электрохимические измерения проведены на потенциостате - гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления в потенциостатическом режиме в растворах 0,01M Tl_2SO_4 , фоновым электролитом служил 0,5 Na_2SO_4 . Площадь рабочего электрода была равна 1cm^2 , в качестве вспомогательного электрода использована платина, а хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения.

Результаты и обсуждение исследования

Для установления закономерностей осаждения и растворения Tl_2O_3 были сняты циклические поляризационные кривые при различных скоростях развёртки (рисунок 1).

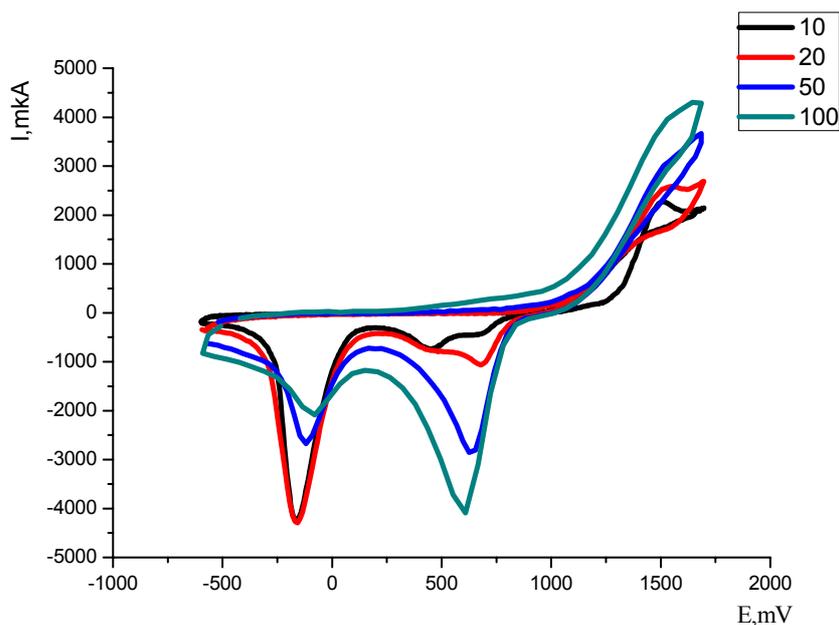


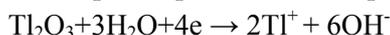
Рисунок 1 - Циклические поляризационные кривые таллия при различных скоростях развёртки

Как видно из рисунка 1, в анодной области при потенциале $E=1,5\text{В}$ наблюдаются пики соответствующие процессу окисления одновалентного таллия до трёхвалентного: $Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e$.

Далее происходит образование оксида по следующей схеме:



В катодной области наблюдаются 2 пика при потенциале $E=0,65\text{В}$ и при потенциале $E=-0,17\text{В}$. При потенциале $E=-0,17\text{В}$ происходит растворение Tl_2O_3 по реакции:



При потенциале $E=0,65\text{В}$, вероятно, происходит восстановление промежуточных продуктов гидролиза трёхвалентного таллия ($\text{Tl}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Tl}(\text{OH})_2^+$). При уменьшении скорости развёртки, пик предположительно соответствующий восстановлению промежуточных продуктов гидролиза, количественно переходит в пик восстановления оксида таллия. Это говорит о том, что промежуточные продукты гидролиза малоустойчивые и со временем переходят в оксид таллия Tl_2O_3 .

С целью подтверждения данного факта оксид таллия (Tl_2O_3) был осаждён в потенциостатическом режиме (при $E = 1,5\text{В}$) в течение 30 секунд. Далее сразу после осаждения, через 5, 10, 15 минут были сняты катодные поляризационные кривые, которые представлены на рисунке 2.

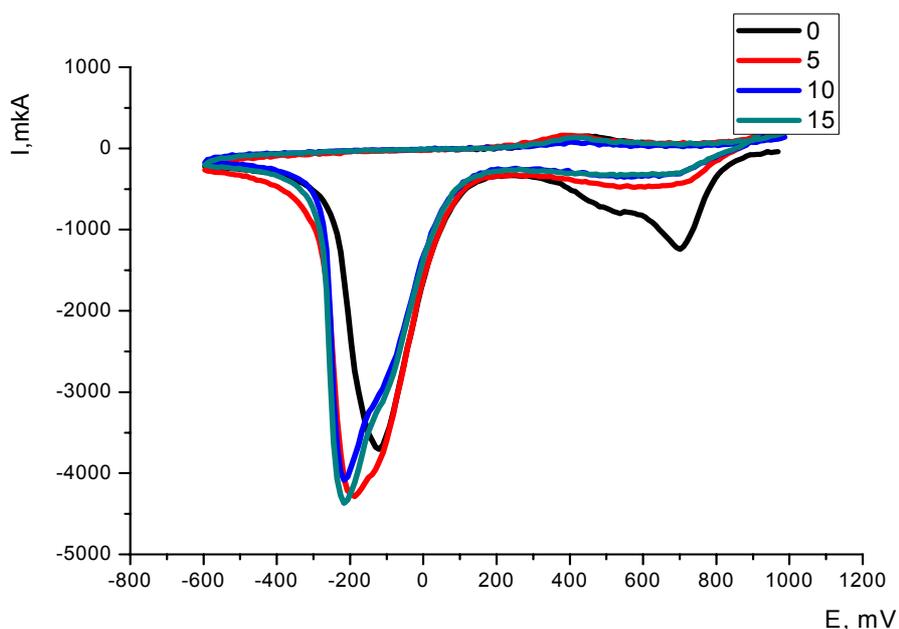


Рисунок 2 - Катодная развёртка осаждённого оксида таллия(III) при различном времени выдержки

Как видно из рисунка 2, со временем пик восстановления промежуточных продуктов постепенно переходит в пик восстановления Tl_2O_3 , что говорит о возможности полного электрохимического растворения оксида.

Для подтверждения процессов, протекающих при растворении оксида таллия(III), Tl_2O_3 был синтезирован химическим путем из нитрата таллия [14,15]. На первом этапе нитрат таллия (I) был растворен в концентрированной азотной кислоте. В полученный раствор добавлен раствор концентрированной соляной кислоты и выдержан при температуре $80-90^\circ\text{C}$ до обесцвечивания раствора. Добавлением аммиака до pH 8 был осажден гидрат оксида таллия, полученный раствор с осадком выдержан при 90°C в течение трех часов. После промывки осадка горячей дистиллированной водой до полного отсутствия Cl^- иона, осадок отфильтрован. Фильтраты проанализированы на содержание таллия. Осадок дегидратирован в муфельной печи при 170°C до постоянного веса.

Далее полученный оксид таллия(III) был иммобилизован на графитовый электрод. В качестве вспомогательного электрода использован стеклоглеродный электрод, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. В качестве фоновых электролитов использованы 1М гидроксид натрия и 1М серная кислота.

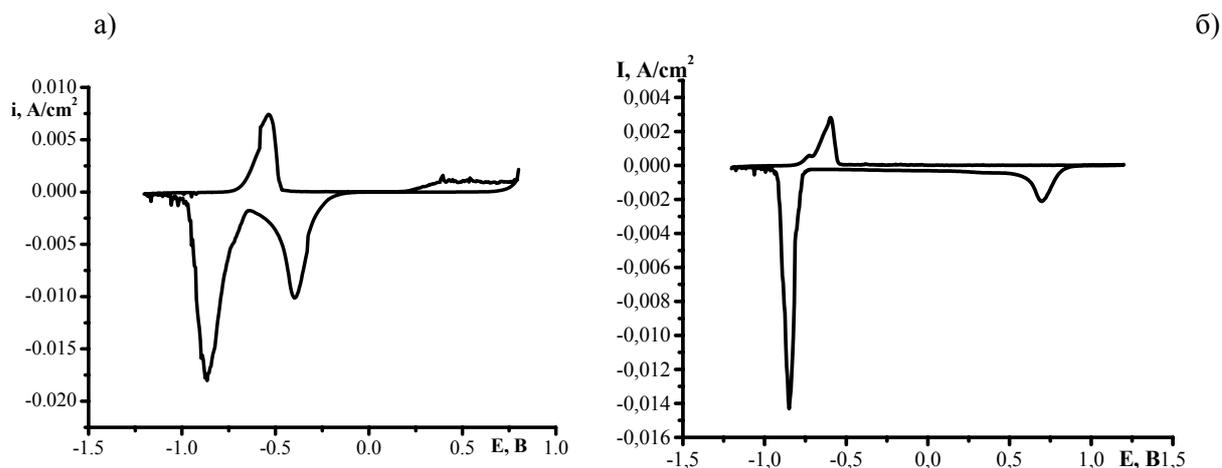
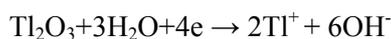


Рисунок 3 - Циклические поляризационные кривые оксида таллия на графитовом электроде, фон NaOH (а) и H₂SO₄ (б), pH=7

Полученные циклические поляризационные кривые разряда-ионизации таллия в растворе 1M NaOH свидетельствуют о протекании нескольких электродных процессов (рисунок 3). На вольтамперограммах наблюдаются две волны. В области потенциалов E=-0,35В (относительно нас. х.с.э.) наблюдается первая волна, которая может быть отнесена к процессу образования таллия в степени окисления +1:



Вторая волна выражена в области потенциалов E= -(0,85-0,9)В, которая соответствует протеканию одноэлектронного процесса: $\text{Ti}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}^0$.

В кислой среде, как видно из рисунка 3б, на поляризационной кривой также в катодной области наблюдается две волны при потенциале 0,6В ($\text{Ti}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^+$) и при потенциале -0,85В, соответствующая процессу восстановления таллия ($\text{Ti}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^0$), дальше происходит выделение водорода. В катодной области наличие первого пика при положительном значении потенциала, вероятно, объясняется тем, что процесс образования одновалентного таллия в кислой среде происходит быстрее, чем в щелочном растворе. На обратном ходе поляризационной кривой наблюдается анодный пик при потенциале -0,6(-0,4)В, который соответствует растворению осажденного таллия. Следует отметить, что различие потенциалов пиков растворения оксида таллия(III), полученного химическим способом (E=-0.35В), и электрохимическим методом (E=-0.17В), вероятно, обусловлено составом получаемых оксидов. В случае электрохимического метода можно предположить, что осаждаемый Ti_2O_3 находится в гидратированной форме. Отсутствие пиков при потенциале E=0,65В доказывает, что при электрохимическом осаждении в первые секунды происходит восстановление продуктов гидролиза трёхвалентного таллия, как было указано выше.

Для установления влияния pH на электрохимическое растворение Ti_2O_3 , последний был осаждён в потенциостатическом режиме (E = 1,5В) в течение 30 секунд. Далее была произведена катодная развёртка. В качестве электролита использовали Na₂SO₄, pH регулировали добавлением NaOH.

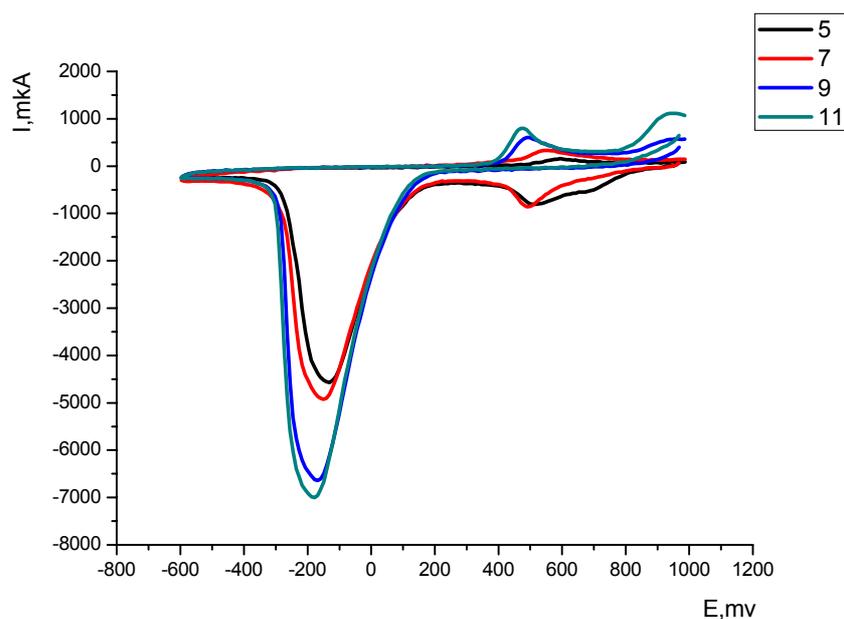


Рисунок 4 - Катодная развёртка осаждённого Tl_2O_3 при различных значениях pH электролита

Из данного рисунка видно, что при повышении pH электролита процессы растворения оксида таллия интенсифицируются. Установлено оптимальное значение pH при растворении оксида таллия равно 11.

Выводы. На основании анализа циклических и линейных вольтамперных кривых установлено, что при осаждении оксида таллия (Tl_2O_3) образуются промежуточные продукты: $Tl(OH)^{2+}$, $Tl(OH)^{2+}$. Полученные результаты указывают на то, что со временем промежуточные соединения переходят в Tl_2O_3 , что позволит полностью растворить оксид. При потенциале $E = -0,17V$ происходит растворение оксида таллия Tl_2O_3 . Установлено, что при повышении pH электролита процессы растворения оксида таллия интенсифицируются, оптимальное значение pH=11.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Коровина С.С Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Т. 1. М: МИСиС. – 1996. – С. 375.
- [2] Maher J. P. Aluminium, gallium, indium, and thallium // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. 2003. №99. – P. 43–62.
- [3] Зеликман А.Н., Кориунов Б.Г. *Металлургия редких металлов: учебник для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия, 1991. - 432 с.*
- [4] Кукетаев Т. А. Оптические и радиационные свойства KDP, активированный ионами таллия //Хабаршысы (Вестник) – 2008. – С. 69.
- [5] Шейман Б. С. Токсикокинетика таллия и параметры эндотоксемии при острой таллиевой интоксикации //Медицина неотложных состояний. – 2014. – №. 4. – С. 52-57.
- [6] Moeschlin S. Thallium poisoning // Clinical Toxicology. – 1980. – Vol.17. - P.133–146. <http://dx.doi.org/10.3109/15563658008985073>
- [7] Kemper F., Bertram H. *Thallium. Metall of Their Compound. – Germany; Muenster, 1991. - P. 1271-1241*
- [8] Nriagu J.O. (Ed.) *Thallium in the Environment. Advances in Environmental Science and Technology. – NY: Wileyand Sons, 1998. - Vol. 29. – 284 p.*
- [9] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия. – 2 е изд., испр. и перераб. –М.: Химия, КолосС. – 2006. – 672 с.*
- [10] Инновационный патент на изобретение № 29953 Электролитический способ получения чистого таллия, опубл. 15.06.2015, бюл. №6 // Курбатов А.П., Сейлханова Г.А., Наурызбаев М.К., Усипбекова Е.Ж., Березовский А.В.
- [11] Васильев С.Ю. Анодная электрокристаллизация в оксидно-таллиевой системе // Автореф. дисс. ...к.х.н. – Москва. – 1996. – с. 25.

- [12] Козин Л.Ф. Состояние и перспективы развития химии высокочистых металлов // Кинетика и электродные процессы в водных растворах. Киев: Наук. Думка. - 1983. - С.37.
- [13] Цирлина Г.А. // Электрокатализ оксидно – таллиевыми анодами. Электрохимия. 1995, том 31, №2, С. 219-221.
- [14] <http://www.findpatent.ru/patent/216/2162442.html>
- [15] Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. I. – С.-Пб: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. – 964 с.

REFERECES

- [1] Korovina C.C Chemistry and Technology. 1(1996) 375. (in Russ).
- [2] Maher J. P. Aluminium, gallium, indium, and thallium // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. 99 (2003) 43–62
- [3] Zelikman A.N. Korshunov V.G. Metallurgy of Rare Metals. (1991) 432 (in Russ).
- [4] Kuketaev T.A. Optical and radiation properties of KDP, doped with thallium. (2008) 69. (in Russ).
- [5] Sheiman B.S. Toxicokinetics thallium and parameters of endotoxemia in acute thallium intoxication 4 (2014) 52-57 (in Russ).
- [6] Moeschlin S. Thallium poisoning // Clinical Toxicology. 17 (1980)133–146. <http://dx.doi.org/10.3109/15563658008985073>
- [7] Kemper F., Bertram H. Thallium. Metall of Their Compound. – Germany; Muenster.(1991)1271-1241.
- [8] Nriagu J.O. Thallium in the Environment. Advances in Environmental Science and Technology. 29 (1998)284
- [9] Damaskin B.B., Petryi O.A., Tsirlina G.A. Electrochemistry. (2006) 672 (in Russ).
- [10] Kurbatov A.P., Seylhanova G.A., Nauryzbaev M.K., Usipbekova E.Zh., Berezovsky A.V. Innovative patent № 29953 electrolytic process for the preparation of pure thallium 6 (2015) (in Russ).
- [11] Vasilev S.Y. Anode electrocrystallization in thallium oxide system. Abstract. diss. Moscow. (1996) 25. (in Russ).
- [12] Kozin L.F. Kinetics and electrode processes in aqueous solutions. Kiev Sciences. (1983)37. (in Russ).
- [13] Tsirlina G.A. Electrocatalysis oxide - Taliev anodes. Electrochemistry. 31(1995) 219-221. (in Russ).
- [14] <http://www.findpatent.ru/patent/216/2162442.html>
- [15] The new handbook chemist and technologist. Analytical chemistry. Part I. St. Petersburg: ANO NGO "Peace and Life" .(2002) ISBN:5943650466 (in Russ).

Г.А. Сейлханова, А.П. Курбатов, А.В. Березовский, Е.Ж. Усипбекова, М.К. Наурызбаев

әл- Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы

ТАЛЛИЙ(III) ОКСИДІНІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТҰНУ ЖӘНЕ ЕРУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Аннотация. Жұмыста циклі және тізбекті вольтамперметрия әдісі арқылы таллий (III) оксидінің тұну және еру заңдылықтары анықталынды. $E=1,5$ В потенциалында бірвалентті таллийдің үшваленттіге дейін тотығу процесіне ($Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e$) сәйкес келетін шың байқалады. Катодты облыста $E=0,65$ В және $E=-0,17$ В тең потенциалдарда екі шың пайда болады. $E=-0,17$ В тең потенциалда таллий оксидінің Tl_2O_3 еруі жүреді. $E=0,65$ В потенциалда үшвалентті таллий гидролизінің нәтижесінде аралық өнімдерінің тотықсыздануы жүреді. Сонымен қатар, электролит ерітіндісінің рН мәні өскенде таллий оксидінің еру процесі қарқындалады. Бұл кезде тиімді рН мән 11-ге тең екендігі анықталынды.

Түйін сөздер: таллий, электролиз, вольтамперметрия, таллий (III) оксиді, тұну, еру.

Сведения об авторах:

Сейлханова Г.А. – д.х.н, профессор КазНУ имени аль-Фараби;
 Усипбекова Е.Ж. – PhD, старший преподаватель КазНУ имени аль-Фараби;
 Березовский А.В. – магистрант КазНУ имени аль-Фараби;
 Утешева А.А. – магистрант КазНУ имени аль-Фараби

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 206 – 210

**S.B. Kasenova¹, G.K. Mukusheva², G.M. Baysarov², B.K. Kasenov¹,
J.I. Sagintaeva¹, S.M. Adekenov², R.Zh. Hasenova²**

¹ - J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan, kasenov1946@mail.ru

² - JSC "International Research and Production Holding" Phytochemistry "

**THERMODYNAMIC PROPERTIES DERIVATIVES
OF FLAVONOIDS CIRSILINEOL, ARTEMISSETINE**

Abstract. The study of thermodynamic characteristics of biologically active substances (BAS) has a certain value for the physical and chemical processes simulation with their participation, to establish the fundamental dependence "structure-property" and others. In this paper we present the results of the calculation of basic thermodynamic characteristics derivatives of flavonoids oxime cirsilineol $C_{18}H_{17}NO_7$ (I) and bromo artemisetteine $C_{20}H_{19}BrO_8$ (II).

Karash and Frost, because: two methods chosen for calculating the enthalpy of combustion flavoniodov us they complement each other.

The averaged values of the enthalpy of combustion of these flavonoids are, respectively, (I)= - 9325±10 and (II)= - 10243±10 kJ / mol.

Given the enthalpy of combustion from the combustion reaction flavonoids Hess calculated formation enthalpy (I) and (II) in the liquid state, equal respectively – 188,1±10,0 and -343,1±10,0 kJ / mol.

According to the well-known empirical equation calculated melting enthalpy (I) and (II), which are, respectively, 14,7±0,7 and 12,4±0,6 kJ / mol.

Further, in view of the enthalpy of formation in the liquid state and the calculated melting enthalpy of formation of (I) and (II) in the solid state are equal respectively – 202,7±10,0 and –355,5±10,0 kJ / mol.

Keywords: flavonoid, enthalpy, combustion, melting, education.

УДК 541.11+547.972

**Ш.Б. Касенова¹, Г.К. Мукушева², Г.М. Байсаров², Б.К. Касенов¹,
Ж.И. Сагинтаева¹, С.М. Адекенов², Р.Ж. Хасенова²**

¹ – Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева;

² – АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ
ФЛАВОНОИДОВ ЦИРСИЛИНЕОЛА, АРТЕМИЗЕТИНА**

Аннотация. Исследование термодинамических характеристик биологически активных соединений (БАС) имеет определенное значение для физико-химического моделирования процессов с их участием, для установления фундаментальной зависимости «состав-свойство» и др. В данной работе приводятся результаты расчета фундаментальных термодинамических характеристик производных флавоноидов оксима цирсиллинеола $C_{18}H_{17}NO_7$ (I) и бром артемизетина $C_{20}H_{19}BrO_8$ (II).

Для расчета энтальпии сгорания производных флавоноидов нами выбраны два метода: Караша и Фроста, т.к. они взаимно дополняют друг друга.

Усредненные значения энтальпии сгорания указанных флавоноидов равны соответственно (I)= - 9325±10 и (II)= - 10243±10 кДж/моль.

С учетом энтальпии сгорания из реакций горения флавоноидов по Гессу вычислили энтальпии образования (I) и (II) в жидком состоянии, равные соответственно – 188,1±10,0 и -343,1±10,0 кДж/моль.

По известному эмпирическому уравнению вычислены энтальпии плавления (I) и (II), которые равны соответственно 14,7±0,7 и 12,4±0,6 кДж/моль.

Далее с учетом энтальпии образования в жидком состоянии и плавления вычислены энтальпии образования (I) и (II) в твердом состоянии, равные соответственно – 202,7±10,0 и -355,5±10,0 кДж/моль.

Ключевые слова: флавоноид, энтальпия, сгорания, плавления, образования.

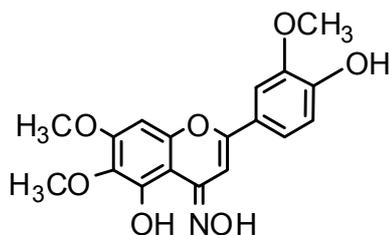
Введение

Препараты на основе флавоноидов растительного происхождения широко применяются в медицине для профилактики и лечения гипо- и авитаминозов, поражений капилляров, для ускорения регенерации тканей при глубоких ранениях, трофических язвах и др. [1-4]. Термодинамические характеристики флавоноидов также вызывает особый интерес для сертификации и стандартизации лекарственных препаратов на их основе [5].

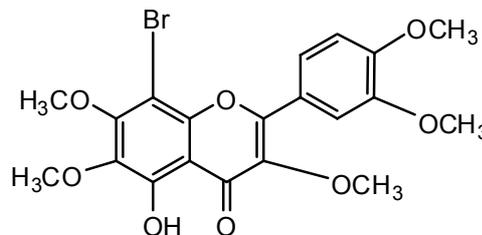
Следует отметить, что ряд авторов данной работы проводили систематические и целенаправленные исследования по изучению термодинамических и термодинамических свойств флавоноидов [6-18].

Методы исследования

Исследуемые флавоноиды имеет следующие структурные формулы:



Оксим цирсилинеола
C₁₈H₁₇NO₇
(Мол. масса=359,33 у.е.)



Бромпроизводное артемизетина
C₂₀H₁₉BrO₈
(Мол. масса=467,26 у.е.)

Они получены на уровне фармакопейной чистоты в АО «Международной научно-производственный холдинг «Фитохимия» (г.Караганда) (C₁₈H₁₇NO₇, 96, 53 %; C₂₀H₁₉BrO₈, ~ 95,0%).

Энтальпию сгорания C₁₈H₁₇NO₇ и C₂₀H₁₉BrO₈ рассчитывали по уравнениям Караша и Фроста [19].

Уравнение Караша, используемое для расчета ΔH⁰_{сгор} имеет следующий вид:

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0(298,15), \text{ ккал / моль} = - 26,050 (4n_{\text{C}} + n_{\text{H}} - p) + \sum k_i \Delta_i, \quad (1)$$

где 26,050 ккал/моль – теплота разрыва связей C–C, C–H и последующего образования CO₂ и H₂O; n_C – число атомов углерода в соединении; n_H – число атомов водорода в соединении; p – число частично смещенных электронов в молекуле соединения; k_i – число одинаковых заместителей; Δ_i – соответствующая данному заместителю тепловая поправка. Значения Δ_i в виде таблицы представлены в [19].

Фрост усовершенствовал метод Караша. Расчет ΔH⁰_{сгор}(298,15) по Фросту вычисляется по формуле:

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0(298,15), \text{ ккал/моль} = - (104,2n_{\text{C}} + 26,05n_{\text{H}} + 13,0n_{=} + 46,1n_{\equiv} + 6,5n_{=\text{C}} - 3,5n_{\text{Ar-Alk}} - 6,5n_{\text{Ar-Ar}}), \quad (2)$$

где n_C – число атомов углерода в молекуле; n_H – число атомов водорода; n₌ – число двойных связей в молекуле алкенов или в боковых цепях циклических соединений; n_≡ – число тройных связей в молекулах алкинов; n_{=C} – число двойных связей в кольце цикленов; n_{Ar-Alk} – число связей между арильными и алкильными группами; n_{Ar-Ar} – число связей между арильными группами [19].

Следует подчеркнуть, что методы Караша и Фроста относятся к приближенным способам расчета энтальпии сгорания.

Энтальпию плавления соединений вычисляли по эмпирическому уравнению [20]:

$$\Delta H_{\text{пл}}^0 = 44,4 \cdot T_{\text{пл}} - 4400. \quad (3)$$

Данное уравнение применяется для расчета $\Delta H_{\text{пл}}^0$ слабополярных и полярных соединений. В нашем случае применение данного уравнения обусловлено наличием в составе молекул исследуемых соединений азота и брома.

Результаты исследования

Усредненные значения $\Delta H_{\text{сгорания}}^0$ $C_{18}H_{17}NO_7$ и $C_{20}H_{19}BrO_8$, вычисленные по уравнениям (1) и (2), равны соответственно -9325 ± 10 и -10243 ± 10 кДж/моль.

Далее исходя из реакций



вычислили стандартные энтальпии образования $C_{18}H_{17}NO_7$ и $C_{20}H_{19}BrO_8$ в жидком состоянии, равные соответственно $-188,1 \pm 10,0$ и $-343,1 \pm 10,0$ кДж/моль.

Следует отметить, что необходимые для расчета энтальпии образования флавоноидов по реакциям (4) и (5) $\Delta_f H^0(CO_{2(\text{г.})}, 298,15 \text{ K}) = -393,51 \pm 0,05$ кДж/моль и $\Delta_f H^0(H_2O_{(\text{ж.})}, 298,15 \text{ K}) = -285,83 \pm 0,04$ кДж/моль заимствованы из [21, 22].

Вычисленные значения $\Delta H_{\text{пл}}^0$ по уравнению (3) $C_{18}H_{17}NO_7$ и $C_{20}H_{19}BrO_8$ равны соответственно $14,7 \pm 0,7$ и $12,4 \pm 0,6$ кДж/моль.

По уравнениям

$$\Delta_f H^0(298,15)C_{18}H_{17}NO_{7(\text{тв.})} = \Delta_f H^0(298,15)C_{18}H_{17}NO_{7(\text{ж.})} - \Delta H_{\text{пл}}^0 C_{18}H_{17}NO_7, \quad (6)$$

$$\Delta_f H^0(298,15)C_{20}H_{19}BrO_{8(\text{тв.})} = \Delta_f H^0(298,15)C_{20}H_{19}BrO_{8(\text{ж.})} - \Delta H_{\text{пл}}^0 C_{20}H_{19}BrO_8 \quad (7)$$

вычислили стандартные энтальпии образования $C_{18}H_{17}NO_7$ и $C_{20}H_{19}BrO_8$ в твердых состояниях, равные соответственно $-202,7 \pm 10,0$ и $-355,5 \pm 10,0$ кДж/моль.

Выводы

1. Впервые методами Караша и Фроста вычислены стандартные энтальпии сгорания флавоноидов оксима цирсилинеола ($C_{18}H_{17}NO_7$), бромпроизводного артемизетина ($C_{20}H_{19}BrO_8$).
2. Рассчитаны энтальпии плавления вышеуказанных соединений.
3. На основе вычисленных значений энтальпий сгорания и плавления рассчитаны значения стандартных теплот образования вышеперечисленных биологически активных веществ в жидком и твердом состояниях.
4. Полученные результаты, вносят определенный вклад в физическую химию биологически активных соединений флавоноидов и их производных, являются исходными информационными материалами для загрузки в фундаментальные банки данных и включения в справочники, представляют интерес для стандартизации и сертификации БАС, являющихся действующими веществами лекарственных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тараховский Ю.А., Селезнева И.И., Васильева Н.А. и др. Ускорение фибриллообразования и температурная стабилизация коллагена в присутствии таксифолина (дигидрокверцетина) // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. – 2007. – Т. 44, № 12. – С. 640-643.
- [2] Закрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. – М.: Высшая школа, 1974. – С. 25.
- [3] Прибыткова Л.Н., Адекенов С.М. Флавоноиды растений рода *Artemisia*. – Алматы: Ғылым, 1999. – 180 с.
- [4] Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др. Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность. – М.: Наука, 2001. – 404 с.
- [5] Арзамасцев А.П., Сенов П.Л. Стандартные образцы лекарственных веществ. – М.: Медицина, 1978. – 248 с.
- [6] Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Тухметова Ж.К., Адекенов С.М. Химическая термодинамика биологически активных соединений – ряда терпеноидов, алкалоидов, флавоноидов и их синтетических аналогов. – Караганда: Типография «Гласир», 2008. – 208с.
- [7] Абыльдаева А.Ж., Касенова Ш.Б., Касенов Б.К. и др. Термохимия флавоноида мирицетина // Журнал физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 7-8. – С. 1093-1096.

- [8] Касенова Ш.Б., Мукушева Г.К., Касенов Б.К. и др. Энтальпия растворения флавоноидов в 95 %-ном этаноле при 25 °С // Журнал физ. химии. – 2015. – Т.89, №9. – С. 1604-1607.
- [9] Kassenova Sh.B., Kassenov B.K., Adekenov S.M. Thermochemistry of the series of biological active compounds. Scientific edition. – LapLambert Academic Publishing. Saarbrucken. Deutschland. Germany, 2015. – 252 p.
- [10] Касенова Ш.Б., Мукушева Г.К., Касенов Б.К., Дуйсенбаев Н.К., Адеkenов С.М. Оценка термодинамических свойств ряда производных флавоноида пиностробина // Материалы Всероссийской научной конференции «Химия и фармакология растительных веществ». – Сыктывкар: УРО РАН Институт химии, 4-6 июня 2014г. – С.88-89.
- [11] Абильдаева А.Ж., Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Рахимова Б.Б., Сагинтаева Ж.И., Давренбеков С.Ж., Адеkenов С.М. Термодинамические свойства ряда флавоноидов перспективных биологически активных соединений // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2013. – №1. – С. 91-94.
- [12] Касенова Ш.Б., Абильдаева А.Ж., Касенов Б.К., Рахимова Б.Б., Сагинтаева Ж.И., Давренбеков С.Ж., Адеkenов С.М. Оценка термодинамических свойств ряда полифенольных соединений – флавоноидов // Материалы докладов VIII-Международного симпозиума «Фенольные соединения»: фундаментальные и прикладные аспекты. – Москва: Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, 25 октября 2012г. – С.78-80.
- [13] Касенова Ш.Б., Абильдаева А.Ж., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Давренбеков С.Ж., Куанышбеков Е.Е., Рахимова Б.Б., Поляков В.В., Адеkenов С.М. Термохимия биологически активного вещества – мирицетина // Тезисы докладов школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Россия, г. Иваново: ИХР РАН им. Г.А. Крестова, 13-16 ноября 2012. – С. 72.
- [14] Касенов Б.К., Тухметова Ж.К., Касенова Ш.Б., Смагулова Ф.М., Адеkenов С.М. Термохимия флавоноида эупатилина и его производного 7-метилового эфира эупатилина // Тез. докладов IV-Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ. – Россия, г. Сыктывкар, 25-30 июня 2006г. – С. 199.
- [15] Касенов Б.К., Абильдаева А.Ж., Лежнева М.Ю., Касенова Ш.Б., Адеkenов С.М., Поляков В.В. Теплоемкость флавоноида кверцетина в интервале 173-523 К // Труды международной конференции «Химия и применение природных и синтетических биологически активных соединений». – г. Алматы: ИХН им. А.Бектурова, октябрь 2004г. – С.179-181.
- [16] Касенов Б.К., Абильдаева А.Ж., Донбаева Э.К., Касенова Ш.Б., Тулеуов Б.И., Адеkenов С.М. Термохимия флавоноида рутина // Материалы Международного научно-технического юбилейного симпозиума «Образование через науку». – Бишкек: КТУ им. Раззакова, 7-9 октября 2004г. – С.311-314.
- [17] Касенов Б.К., Тухметова Ж.К., Касенова Ш.Б., Абильдаева А.Ж., Адеkenов С.М. Термохимические характеристики ряда терпеноидов, алкалоидов и флавоноидов // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, №3. С.514-516.
- [18] Касенов Б.К., Адеkenов С.М., Касенова Ш.Б., Тухметова Ж.К., Абильдаева А.Ж. Расчет термодинамических свойств флавоноидов // Материалы Международной научной конференции «Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений». – Алматы: 2013. – С. 49.
- [19] Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. – М.: Высшая школа, 1974. – 288 с.
- [20] Морачевский А.С., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1985. – 137 с.
- [21] Термические константы веществ / Справочник под ред. Глушко В.П. – М.: Наука, 1965. – Вып. 1. – 145 с.
- [22] Термические константы веществ / Справочник под ред. Глушко В.П. – М.: Наука, 1970. – Вып. 4. – 510 с.

REFERENCES

- [1] Tarahovskij Ju.A., Selezneva I.I., Vasil'eva N.A. i dr. *Bulleten' jeksperimental'noj biologii i mediciny*. – 2007, 44, 12, 640-643 (in Russ.).
- [2] Zakrometov M.N. Undamentals of Biochemistry of phenolic compounds. *M.: Vysshaja shkola*, 1974. 25 p. (in Russ.).
- [3] Pribytkova L.N., Adekenov S.M. Flavonoids Artemisia genus of plants. *Almaty: Fylym*, 1999. 180 p. (in Russ.).
- [4] Abrosimov V.K., Agafonov A.V., Chumakova R.V. i dr. Biologically active substances in solutions. The structure, thermodynamics, reactivity. *M.: Nauka*, 2001. 404 p. (in Russ.).
- [5] Arzamascev A.P., Senov P.L. Standard samples of drugs. *Medicina*, 1978. 248 p. (in Russ.).
- [6] Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Tuhmetova Zh.K., Adekenov S.M. Chemical Thermodynamics of biologically active compounds - a number of terpenoids, alkaloids, flavonoids and their synthetic analogues. *Karaganda: Tipografija «Glasir»*, 2008. 208 p. (in Russ.).
- [7] Abil'daeva A.Zh., Kasenova Sh.B., Kasenov B.K. i dr. *Zhurnal fiz. himii*. 2014, 88, 7-8, 1093-1096 (in Russ.).
- [8] Kasenova Sh.B., Mukusheva G.K., Kasenov B.K. i dr. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2015, 89, 9, 1604-1607 (in Russ.).
- [9] Kassenova Sh.B., Kassenov B.K., Adekenov S.M. Thermochemistry of the series of biological active compounds. *Scientific edition. LapLambert Academic Publishing. Saarbrucken. Deutschland. Germany*, 2015. 252 p. (in Eng.).
- [10] Kasenova Sh.B., Mukusheva G.K., Kasenov B.K., Dujsenbaev N.K., Adekenov S.M. *Materialy Vserossijskoj nauchnoj konferencii «Himija i farmokologija rastitel'nyh veshhestv»*. Syktyvkar, URO RAN. Institut himii, 2014, 88-89 (in Russ.).
- [11] Abil'daeva A.Zh., Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Rahimova B.B., Sagintaeva Zh.I., Davrenbekov S.Zh., Adekenov S.M. *Izvestija NAN RK. Serija himii i tehnologii*. 2013, 1, 91-94 (in Russ.).
- [12] Kasenova Sh.B., Abil'daeva A.Zh., Kasenov B.K., Rahimova B.B., Sagintaeva Zh.I., Davrenbekov S.Zh., Adekenov S.M. *Materialy dokladov VIII-Mezhdunarodnogo simpoziuma «Fenol'nye soedinenija»: fundamental'nye i prikladnye aspekty*. Moskva: Institut fiziologii rastenij im. K.A. Timirjazeva RAN, 2012, 78-80 (in Russ.).
- [13] Kasenova Sh.B., Abil'daeva A.Zh., Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Davrenbekov S.Zh., Kuanyshbekov E.E., Rahimova B.B., Poljakov V.V., Adekenov S.M. *Tezisy dokladov shkoly-konferencii molodyh uchenyh «Teoreticheskaja i jeksperimental'naja himija zhidkofaznyh sistem» (Krestovskie chtenija)*. Rossija, g. Ivanovo: IHR RAN im. G.A. Krestova, 2012, 72 (in Russ.).

- [14] Kasenov B.K., Tuhmetova Zh.K., Kasenova Sh.B., Smagulova F.M., Adekenov S.M. *Tez. Dokladov IV-Vserossijskoj nauchnoj konferencii «Himija i tehnologija rastitel'nyh veshhestv. Rossija, Syktyvkar, 2006*, 199. (in Russ.).
- [15] Kasenov B.K., Abil'daeva A.Zh., Lezhneva M.Ju., Kasenova Sh.B., Adekenov S.M., Poljakov V.V. *Trudy mezhdunarodnoj konferencii «Himija i primenenie prirodnih i sinteticheskikh biologicheskii aktivnyh soedinenij»*. Almaty: IHN im. A. Bekturova, 2004, 179-181 (in Russ.).
- [16] Kasenov B.K., Abil'daeva A.Zh., Donbaeva Je.K., Kasenova Sh.B., Tuleuov B.I., Adekenov S.M. *Materialy Mezhdunarodnogo nauchno-tehnicheskogo jubilejnogo simpoziuma «Obrazovanie cherez nauku»*. Bishkek: KTU im. Razzakova, 2004, 311-314 (in Russ.).
- [17] Kasenov B.K., Tuhmetova Zh.K., Kasenova Sh.B., Abil'daeva A.Zh., Adekenov S.M. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2004, 77, 3, 514-516 (in Russ.).
- [18] Kasenov B.K., Adekenov S.M., Kasenova Sh.B., Tuhmetova Zh.K., Abil'daeva A.Zh. *Materialy mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Himija, tehnologija i medicinskie aspekty prirodnih soedinenij»*. Almaty: 2013. 49 (in Russ.).
- [19] Kazanskaja A.S., Skoblo V.A. The calculations of chemical equilibria. M.: *Vysshaja shkola*, 1974. 288 p. (in Russ.).
- [20] Morachevskij A.S., Sladkov I.B. Thermodynamic calculations in metallurgy *Metallurgija*, 1985. 137 p. (in Russ.).
- [21] Termicheskie konstanty veshhestv. *Spravochnik pod red. Glushko V.P.* – M.: *Nauka*, 1965, 145 (in Russ.).
- [22] Termicheskie konstanty veshhestv. *Spravochnik pod red. Glushko V.P.* – M.: *Nauka*, 1970, 510 (in Russ.).

**Ш.Б. Қасенова¹, Г.К. Мұқышева², Ғ.М. Байсаров², Б.Қ. Қасенов¹,
Ж.И. Сағынтаева¹, С.М. Әдекенов², Р.Ж. Хасенова²**

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

² – «Фитохимия» Халықаралық ғылыми өндірістік холдингі» АҚ, Қарағанды қ.

ФЛАВОНОИД ТУЫНДЫЛАРЫ ЦИРСИЛИНЕОЛ, АРТЕМИЗЕТИННІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аннотация. Биологиялық белсенді қосылыстардың термодинамикалық қасиеттерін зерттеу олардың қатысуымен болатын үрдістерді физика-химиялық модельдеу және «кұрам-қасиет» және басқа да іргелі тәуелділіктерді анықтау үшін маңызы зор.

Берілген жұмыста флавоноид туындылары цирцилинеол оксиді $C_{18}H_{17}NO_7$ (I) және бромартемизетиннің $C_{20}H_{19}BrO_8$ (II) іргелі термодинамикалық қасиеттерін есептеудің нәтижелері келтірілген.

Флавоноидтардың жану энтальпиясын есептеу үшін бір бірін толықтыратын екі: Караш және Фрост әдістері таңдалып алынды. Берілген флавоноидтардың жану энтальпияларының орташаланған мәні сәйкесінше (I) = - 9325±10 және (II) = - 10243±10 кДж/мольге тең.

Флавоноидтардың жану реакцияларынан Гесс бойынша жану энтальпиясын есепке ала отырып, (I) және (II) сұйық күйдегі түзілу энтальпиялары есептелініп алынды, олар сәйкесінше -188,1±10,0 және -343,1±10,0 кДж/мольге тең.

Белгілі эмпирикалық теңдеу бойынша (I) және (II) балқу энтальпиялары есептелінді, олар сәйкесінше 14,7±0,7 және 12,4±0,6 кДж/мольге тең.

Әрі қарай сұйық күйдегі түзілу мен балқу энтальпияларын есепке ала отырып, (I) және (II) қатты күйдегі түзілу энтальпиялары есептелініп алынды, олар сәйкесінше -202,7±10,0 және -355,5±10,0 кДж/мольге тең.

Түйін сөздер: флавоноид, энтальпия, жану, балқу, түзілу.

Работа выполнена в рамках Научно-технической программы «Новые биологически активные соединения из растений и их синтетические аналоги на 2014-2016 годы» (Ф.0655) согласно договору № 114 от 26 апреля 2016 года между ГУ «Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан и АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия».

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 211 – 215

**S.K. Kussanova, L.M. Kustov, S.S. Itkulova,
A.I. Tumabayeva, Y.A. Boleubayev, A.A. Shapovalov**

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

CO₂ HYDROGENATION OVER BIMETALLIC Co-Mo/Al₂O₃ CATALYSTS

Abstract: This work deals with carbon dioxide hydrogenation over the bimetallic Co-Mo/Al₂O₃ catalysts, where the second metal is Mo – metal from the VI Group of elements. The effect of temperature on the CO₂ hydrogenation over the synthesised catalysts has been studied depending on the amount of the second metal. Carbon dioxide hydrogenation have been investigated under atmospheric pressure, GHSV= 2710 h⁻¹, and varying the process temperature within range of 400-700°C. It has been observed that the synthesized Co-Mo bimetallic catalysts provide the production of methane by CO₂ hydrogenation at the certain temperature region. Increase in the content of the second metal up to 2 mas.% is accompanied with the raising of the catalyst activity. Thus, extent of carbon dioxide conversion reaches 62.0% at 700°C. The main product is carbon oxide under these conditions. The number of physico-chemical methods such as BET, SEM, and TPR has been used to characterize the catalysts.

Keywords: CO₂ hydrogenation, iron catalyst, methane, conversion, selectivity

УДК 542.941.7, 546.264-31, 546.73

**Ш.К. Кусанова, Л.М. Кустов, Ш.С. Иткулова,
А.И. Тумабаева, Е.А. Болеубаев, А.А. Шаповалов**

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

ГИДРИРОВАНИЕ CO₂ НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Co-Mo/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация: В данной работе рассмотрен процесс гидрирования диоксида углерода на биметаллических Co-Mo/Al₂O₃ катализаторах, где второй металл – Мо относится к VI -ой группе элементов. Было изучено влияние температуры процесса и количества добавок второго металла на процесс каталитического гидрирования CO₂. Гидрирование диоксида углерода проводилось при атмосферном давлении, объемной скорости – 2710 ч⁻¹, соотношении H₂/CO=3,5/1 и варьировании температуры в пределах 400–700°C. Было обнаружено, что разработанные катализаторы проводят процесс метанирования диоксида углерода в определенных условиях. Увеличение содержания второго металла до 2 мас.% способствует повышению активности катализатора. При 700°C степень конверсии диоксида углерода достигает 62,0%, а единственным продуктом в этих условиях является оксид углерода. Физико-химические свойства катализаторов были изучены рядом методов: БЭТ, СЭМ и ТПВ.

Greenhouse gas - carbon dioxide (CO₂) can serve as an alternative carbon source. Disposal of carbon dioxide has become an important global issue because of the significant and continuous growth of its concentration in the atmosphere. In this regard, a great interest is the search for sustainable technologies based on the utilization of greenhouse gases.

Ключевые слова: Гидрирование CO₂, катализатор, метан, конверсия, селективность.

In the past, several processes for the conversion of CO₂ and utilization as an energy source has been proposed [1-4]. One of the processes used in the present time on an industrial scale, is a Sabatier reaction (eq. 1)



Methanation of CO₂ have been devoted several works using catalysts based on metals such as Ru [5-9], Pd [10, 11], Rh [12-15], Ni [16-18], and Co [17-22] on various carriers. Catalysts based on noble metals are characterized by high reactivity, reduced coke formation and more stable. However, the low availability and high cost limit their use [23]. Therefore, in the best case, the noble metals can be used in small amounts as promoters [24]. Currently, the main focus is on creating cheap catalyst with high activity, stability, and resistance to coking. We used the Co-containing catalysts [22] showed that the CO₂ conversion and methane yield is 15% higher on a cobalt catalyst supported on Al₂O₃, than on MgO and SiO₂, prepared by an impregnation method.

The aim of this work was to study the new bimetallic Co-containing catalyst with the addition of a second metal, not belonging to the group of noble metals in the hydrogenation of carbon dioxide. it was studied the effects of process temperature and the amount of the second metal additives on CO₂ methanation process over the synthesized catalysts. Physico-chemical properties of the catalysts were studied by a number of methods.

Experimental procedure

Bimetallic Co-M₈ / Al₂O₃ catalysts, where Mo - the 6th group metal, have been synthesized in IFCE n/a D.V. Sokolsky. The number of second metal Mo was varied from 0.25 to 4 wt.% of the weight of the catalyst, and the amount of Co remained constant - 4 wt.%.

The specific catalysts surface area was determined by the BET method. To determine the recoverability of supported metal oxide catalysts were studied by TPR-H₂ methods. The morphology of the catalysts was examined by scanning electron microscopy.

The hydrogenation of carbon dioxide was conducted in the IOC RAS in a flow reactor at atmospheric pressure with a ratio H₂ / CO₂ equal to 3.5 / 1, the volume hourly space velocity (V₀) 2710 hr⁻¹ and the process temperature is varied from 400 to 700°C. Analysis of the reaction starting and final products was carried out by gas chromatography in "on-line" mode.

Results and their discussion

Testing the catalysts

The CO₂ hydrogenation over 4%Co-0,75%Mo/Al₂O₃ catalyst was carried out in the temperature range 400-700°C. It was studied the effect of temperature on the conversion of carbon dioxide and methane selectivity. Figure 1 presents data on the extent of CO₂ and CH₄ conversions on the catalyst selectivity 4%Co-0,75%Mo/Al₂O₃.

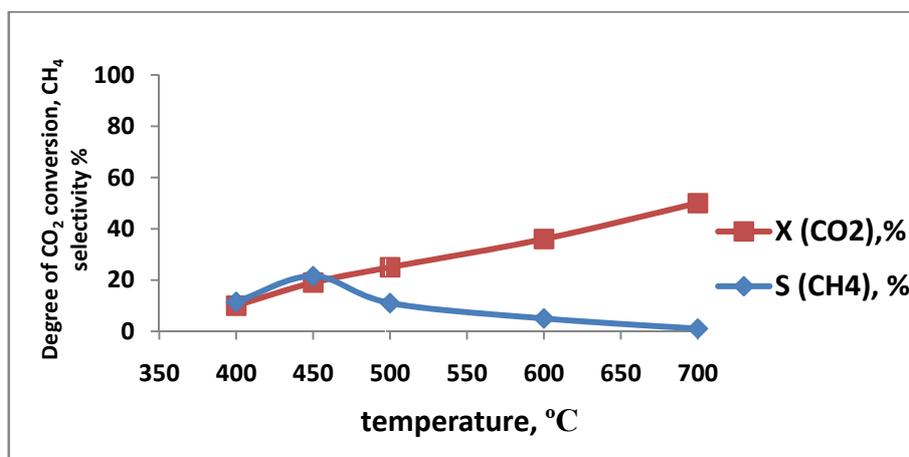


Figure 1 - The effect of temperature on the degree of CO₂ conversion and the CH₄ selectivity on 4%Co-0,75%Mo/Al₂O₃ catalyst at H₂:CO₂=3.5/1, P=0.1 MPa, V₀=2710 h⁻¹

As the temperature increases from 400 to 700°C, conversion degree of carbon dioxide increases from 10.0 to 50.0%. The reaction product is methane, selectivity of which at a temperature of 400°C is equal to 11.5%. At 450°C the CH₄ selectivity reaches its maximum - 21.5%. With a further rise in the temperature its formation is reduced and almost negligible at 700°C.

Under the same conditions the catalyst with a high content of the second metal Mo (2%) was tested. Figure 2 graphically presents the effect of temperature on the degree of CO₂ conversion and the CH₄ selectivity on 4%Co-2%Mo/Al₂O₃.

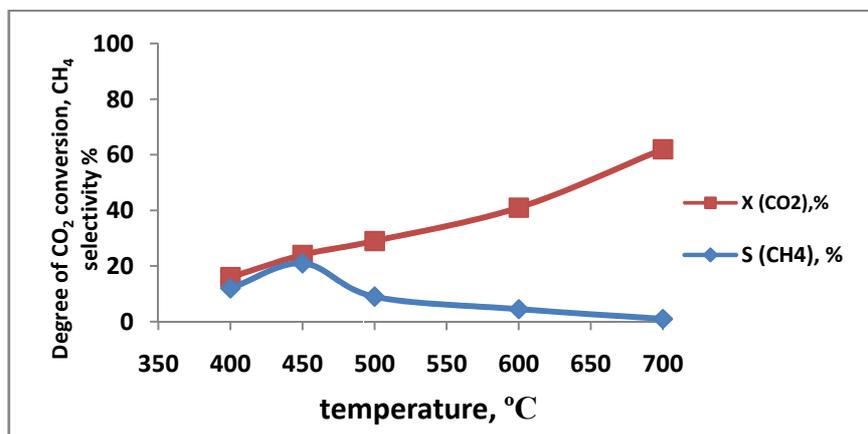
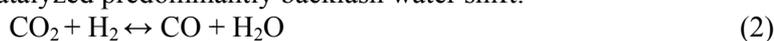


Figure 2 - The effect of temperature on the degree of CO₂ conversion and the CH₄ selectivity on 4%Co-2%Mo/Al₂O₃ catalyst at H₂:CO₂=3.5/1, P=0.1 MPa, V₀=2710 h⁻¹

Catalyst with a higher content of the second metal exhibits greater activity in conversion of carbon dioxide. At a temperature of 700°C degree of conversion of carbon dioxide reaches 62.0%, which is higher than that for the catalyst with the addition of 0,75% Mo, where X(CH₄) under the same conditions is 50.0%. With regard to the formation of methane it is maintained the same pattern: extreme dependence with a maximum at 450°C - 21.0%, and a decline in the temperature range 500-700°C.

Thus bimetallic Co-Mo/Al₂O₃ are catalyzed predominantly backlash water shift:



Physico-chemical study of the synthesized catalysts

BET method determined specific surface area of the initial samples of catalysts.

Table 1 shows the specific surface areas on bimetallic Co-Mo/Al₂O₃ catalysts. Specific surface areas of catalysts vary within 159,4-167,0 depending on the amount of the second metal - molybdenum.

Table 5 - The specific surface area of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts

Co:Mo ratio	initial sample
4:0,75	167,0
4:2	159,4

By scanning microscopy method it was studied a morphology of synthesized 4%Co-2%Mo/Al₂O₃ catalyst, and it was conducted the elemental analysis and it was carried out metals distribution on the grain surface of catalysts. Figure 3 shows an SEM picture of the fresh sample of the catalyst. Elemental analysis obtained from three different places of this sample showed an uneven distribution of metal over the surface.

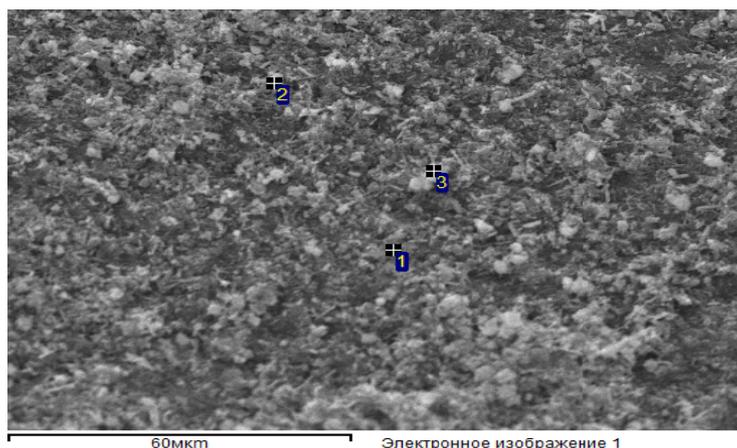


Figure 3 - SEM picture of the 4%Co-2%Mg/Al₂O₃ catalyst (Fresh sample)

TPR-H₂ was studied on a bimetallic 4%Co-2%Mo/Al₂O₃ catalyst. Data on bimetallic catalyst are given in Table 2.

Table 2 - H₂-TPR cobalt catalysts

Catalyst	T _{max} , °C			
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
4%Co-2% Mo/Al ₂ O ₃	190	365	460/600	795/945
4.5%Co/Al ₂ O ₃	-	276/400	400/750	-

When recovering the cobalt-molybdenum catalyst there are additional peaks specific for the complex difficult to recover metal oxides in 700-945°C.

Conclusions

The obtained data show that the bimetallic Co-Mo catalysts is carried out with moderate activity methanation of carbon dioxide. Maximum selectivity to 21.5% methane formation is observed in catalyst with a lower content of Mo - 4%Co-0,75%Mo/Al₂O₃ at 20.0% degree of carbon dioxide conversion at temperature of 450°C, H₂:CO₂=3.5/1, P=0.1 MPa, V₀=2710 hr⁻¹. While the maximum conversion of the carbon dioxide - 62% is observed on the catalyst with a higher Mo additive - 4%Co-2%Mo/Al₂O₃, the selectivity for methane in this case is 1% at a temperature of 700°C, H₂:CO₂=3.5/1, P=0.1 MPa, V₀ = 2710 hr⁻¹. At high temperatures (600 to 700°C) Bimetallic Co-M/Al₂O₃ catalyze predominantly backlash water shift.

The work was carried out with the financial support of MES RK within the framework of the project №5433/GF-4.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zhag K., Kogelschatz U., Eliasson B. Conversion of greenhouse gases to synthesis gas and higher hydrocarbons // Energy & Fuel. – 2001. – Vol. 15. – P. 395-401.
- [2] Herzog H.J. Using Carbon capture and sequestration technologies to address the climate change // Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. – 2001. – Vol. 46. – P. 53-55.
- [3] Song C.S., Gaffney A.M., Fujimoto K. (eds). CO₂ conversion and utilization. // American Chemical Society, Washington, DC, ACS Symposium. – 2002. – Series 809, Chapter 3 – P. 39-47.
- [4] Schobert H.H., Song C.S. Chemicals and materials from coal in the 21st century // Fuel. – 2002. Vol. 81. – P. 15-20.
- [5] Marwood M, Doepper R, Prairie M, Renken A. // Chem Eng Sci – 1994. – V. 49. – P. 4801–4809.
- [6] Solymosi F, Erdohelyi A, Kocsis M. // J Chem Soc, Faraday Trans 1 – 1981. – P. 1003–1012.
- [7] Scire S, Crisafulli C, Maggiore R, Minico S, Galvagno S // Catal Lett – 1998 – V. 51. – P. 41–45.
- [8] Kondarides D.I., Panagiotopoulou P, Verykios X.E. // J Phys Chem C – 2011. – V. 115. – P. 1220–1230.
- [9] Behm R.J., Eckle S., Denkwitz Y. // J Catal – 2010. – V. 269. – P. 255–268.
- [10] McFarland E.W., Park J.N. // J Catal – 2009. – V. 266. – P. 92–97.
- [11] Erdohelyi A, Pasztor M, Solymosi F // J Catal – 1986. – V. 98. – P. 166–177.
- [12] Solymosi F, Erdohelyi A, Bansagi T // J Catal – 1981. – V. 68. – P.371–382.
- [13] Zhang Z.L., Kladi A, Verykios X.E. // J Catal – 1994. – V. 148. – P.737–747.

- [14] Iizuka T, Tanaka Y, Tanabe K // *J Mol Catal* – 1982. – V. 17. – P. 381–389.
 [15] Karelavic A, Ruiz P // *Appl Catal B* – 2012. – V. 113–114. – P. 237–249.
 [16] Chang F.W., Kuo M.S., Tsay M.T., Hsieh M.C. // *Appl Catal A* – 2003. – V. 247. – P. 309–320.
 [17] Aksoylu A.E., Onsan Z.H. // *Appl Catal A* – 1997. – V. 164. – P. 1–11.
 [18] Janlamool J, Praserthdam P, Jongsomjit B // *J Nat Gas Chem* – 2011. – V. 20. – P. 558–564.
 [19] Akin N.A., Ataman M., Aksoylu E.A., Onsan I.Z. // *React Kinet Catal Lett* – 2002. – V. 76. – P. 265–270.
 [20] Hussain T.S., Mazhar M., Rahman U.H.M., Bari M. // *Environ Technol* – 2009. – V. 30. – P. 543–559.
 [21] Visconti GC, Lietti L, Tronconi E, Forzatti P, Zennaro R, Finocchio E // *Appl Catal A* – 2009. – V. 355. – P. 61–68.
 [22] Das T, Deo G // *J Mol Catal A* – 2011. – V. 350. – P. 75–82.
 [23] H. Shao, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor. Catalysts for hydrogen production from methane. // *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* – 2004. – P. 49.
 [24] M. P. Kohn. Catalytic Reforming of Biogas for Syngas Production. // *Columbia University*, 2012. – P. 148.

REFERENCES

- [1] Zhag K., Kogelschatz U., Eliasson B. Conversion of greenhouse gases to synthesis gas and higher hydrocarbons. *Energy & Fuel*. **2001**. Vol. 15. P. 395–401. (in Eng.)
 [2] Herzog H.J. Using Carbon capture and sequestration technologies to address the climate change. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* **2001**. Vol. 46. P. 53–55. (in Eng.)
 [3] Song C.S., Gaffney A.M., Fujimoto K. (eds.). CO₂ conversion and utilization. *American Chemical Society, Washington, DC, ACS Symposium*. **2002**. Series 809, Chapter 3. P. 39–47. (in Eng.)
 [4] Schober H.H., Song C.S. Chemicals and materials from coal in the 21st century. *Fuel*. **2002**. Vol. 81. P. 15–20. (in Eng.)
 [5] Marwood M, Doepper R, Prairie M, Renken A. *Chem Eng Sci*. **1994**. V. 49. P. 4801–4809. (in Eng.)
 [6] Solymosi F, Erdohelyi A, Kocsis M. *J Chem Soc, Faraday Trans.* **1981**. P. 1003–1012. (in Eng.)
 [7] Scire S, Crisafulli C, Maggiore R, Minico S, Galvagno S. *Catal Lett*. **1998**. V. 51. P. 41–45. (in Eng.)
 [8] Kondarides D.I., Panagiotopoulou P, Verykios X.E. *J Phys Chem C*. **2011**. V. 115. P. 1220–1230. (in Eng.)
 [9] Behm R.J., Eckle S., Denkwitz Y. *J Catal*. **2010**. V. 269. P. 255–268. (in Eng.)
 [10] McFarland E.W., Park J.N. *J Catal*. **2009**. V. 266. P. 92–97. (in Eng.)
 [11] Erdohelyi A, Pasztor M, Solymosi F. *J Catal*. **1986**. V. 98. P. 166–177. (in Eng.)
 [12] Solymosi F, Erdohelyi A, Bansagi T. *J Catal*. **1981**. V. 68. P. 371–382. (in Eng.)
 [13] Zhang Z.L., Kladi A, Verykios X.E. *J Catal*. **1994**. V. 148. P. 737–747. (in Eng.)
 [14] Iizuka T, Tanaka Y, Tanabe K. *J Mol Catal*. **1982**. V. 17. P. 381–389. (in Eng.)
 [15] Karelavic A, Ruiz P. *Appl Catal B*. **2012**. V. 113–114. P. 237–249. (in Eng.)
 [16] Chang F.W., Kuo M.S., Tsay M.T., Hsieh M.C. *Appl Catal A*. **2003**. V. 247. P. 309–320. (in Eng.)
 [17] Aksoylu A.E., Onsan Z.H. *Appl Catal A*. **1997**. V. 164. P. 1–11. (in Eng.)
 [18] Janlamool J, Praserthdam P, Jongsomjit B. *J Nat Gas Chem*. **2011**. V. 20. P. 558–564. (in Eng.)
 [19] Akin N.A., Ataman M., Aksoylu E.A., Onsan I.Z. *React Kinet Catal Lett*. **2002**. V. 76. P. 265–270. (in Eng.)
 [20] Hussain T.S., Mazhar M., Rahman U.H.M., Bari M. *Environ Technol*. **2009**. V. 30. P. 543–559. (in Eng.)
 [21] Visconti GC, Lietti L, Tronconi E, Forzatti P, Zennaro R, Finocchio E. *Appl Catal A*. **2009**. V. 355. P. 61–68. (in Eng.)
 [22] Das T, Deo G. *J Mol Catal A*. **2011**. V. 350. P. 75–82. (in Eng.)
 [23] H. Shao, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor. Catalysts for hydrogen production from methane. *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **2004**. P. 49. (in Eng.)
 [24] M. P. Kohn. Catalytic Reforming of Biogas for Syngas Production. *Columbia University*. **2012**. P. 148. (in Eng.)

Ш.К. Кусанова, Л.В. Кустов, Ш.С. Иткулова, А.И. Тумабаева, Е.А. Бөлеубаев, А.А. Шаповалов
 АҚ Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты Алматы, Қазақстан

ҚҰРАМЫНДА СО БАР БИМЕТАЛДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДАҒЫ СО₂ –НІҢ ГИДРЛЕНУІ

Андатпа: Бұл жұмыста екінші металл Мо VI-топ элементіне жататын биметалды катализаторындағы Со-Мо/Al₂O₃ көміртек диоксидінің гидрлену процесі қарастырылған. СО₂-нің каталитикалық гидрлену процесіне процесс температурасының және екінші металдың қосымша санының әсері анықталған. Жасалған катализаторлар белгілі бір жағдай кезінде көміртек диоксидінің метандалу процесін жүргізетіні анықталды.

Түйін сөздер: СО₂ гидрленуі, катализатор, метан, конверсия, селективтілік.

Сведения об авторах:

Кусанова Шолпан Канатовна – магистрант, инженер, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, Телефон: +7 7021901407, e-mail: sholpan.kussanova@gmail.ru

Иткулова Шолпан Сембаевна – к.х.н., ассоц. профессор, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, Телефон: +7 7773569189, e-mail: s.itkulova@ioce.kz

Кустов Леонид Модестович – д.х.н., профессор, Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН
 Тумабаева Айдана Илебаевна – вед. Инженер, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, Телефон: +7 7074409005, e-mail: tum_aid@mail.ru

Бөлеубаев Ержан – вед. Инженер, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, Телефон: +7 7078174408, e-mail: erzhan_bol@mail.ru

МАЗМҰНЫ

Нурмаканов Е.Е., McSue A.J., Anderson J.A., Иткуллова Ш.С., Кусанова Ш.К. Со-құрамды отырызылған катализаторларда CO ₂ немесе CO ₂ -H ₂ O көмегімен метанның конверсиясы	5
Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Пузикова Д.С., Немжаева Р.Р., Яскевич В.И., Мить К.А. CdSe жұқа қабықтарын электротұндыруына ПАВ-тың әсері.....	12
Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Габдрашова Ш.Е., Байсейтов Д.А., Турсынбек С., Дальтон Алан Б. Түрлендірілген компоненттер негізіндегі пиротехникалық баяулатқыш құрам.....	21
Бишимбаева Г.К., Жумабаева Д.С. Өнеркәсіп полимерлерін тікелей күкірттендіру арқылы катод материалдарының жаңа компоненттерін алудың технологиялық тиімді әдістері.....	28
Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Джумекеева А.И., Тумабаев Н.Ж. ПВПД-мен түрлендірілген биметалды катализатордың н-октанды жұмсақ жағдайда тотықтырудағы каталитикалық қасиеттері.....	39
Туктин Б. Т., Жандаров Е.К., Шаповалова Л.Б., Тенизбаева А.С. Модифицирленген цеолитқұрамды адьюксидті катализаторларында мұнай фракцияларын гидроңдеу.....	46
Налибаева А.М., Сасыкова Л.Р., Котова Г.Н., Богданова И.О. Азот оксидін көмірсутектермен тотықсыздандыруға арналған уларға төзімді және құрамында цеолит бар металл блоктарындағы катализаторлардың синтезі мен сынақтамасы.....	55
Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Уразов К.А. Кварцты микробаланс пен вольтамперометрия әдістерімен күкірт қышқыл және сульфосалицил қышқыл негізіндегі электролиттерден мыстың электротұндыруының зерттелуі.....	65
Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б., Исабаева М.А., Қасенов Б.Қ., Қуанышбеков Е.Е. NdNaFeCrMnO _{6,5} ферро-хром-манганиттің жылу сыйымдылығы мен термодинамикалық функциялары.....	74
Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов З.М., Ордабаева А.Т., Байкенов М.И., Богжанова Ж.К., Ескендіров Т.Р. Антрацен және бензотиофен полиароматикалық қоспасының тепе-теңдік кинетикалық анализі.....	79
Алимжанова М.Б. ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен Алматы сүтұндырғысы суында ұшқыш органикалық ластаушылардың скринингі.....	85
Баеишова А.Б., Егеубаева С.С., Кадирбаева А.С., Баеишова А.Қ. Анодты импульстік токпен поляризацияланған никельдің фосфор қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті.....	93
Бектенов Н.А., Самойлов Н.А., Садықов К.А., Байдуллаева А.К., Абдралиева Г. Е. Мазут және эпоксиакрилаттар негізінде алынған жаңа фосфорқұрамдас иониттер көмегімен Cu (II) және Fe (II) иондарын сорбциялау.....	99
Закарина Н.А., Ақурпекова А.К., Далелханұлы О. Бағаналы алюминий монтмориллонитіне отырғызылған Pt-катализаторының Қ-гексан изомеризациясындағы тұрақтылығы.....	104
Рахметова К.С., Сасыкова Л.Р., Гильмундинов Ш.А., Нурахметова М.С., Бердібекова М.А., Калыкбердиев М.К., Масенова А.Т., Башева Ж.Т. Автокөлік және мұнай жылыту пештерінің улағыш шығарылуларын бейтараптандыруға арналған блок металдық тасымалдағыштары негізінде жасалған катализаторлар.....	111
Сасыкова Л.Р., Налибаева А., Гильмундинов Ш.А. Шынайы жағдайлардағы эксплуатация кезінде пайданылған газдарды тазартуға арналған металдық блоктардағы катализаторларды синтездеу және сынау.....	118
Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т. Бензин фракцияларын жоғары қысымда сұйық күйде гидрлеу.....	126
Сасыкова Л.Р., Нурахметова М.С., Гильмундинов Ш.А., Жумақанова А.С., Рахметова К.С., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т. Присадкалар мен экологиялық таза жанармайлардың катализдік синтезі.....	135
Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Паримбек П., Мамырбекова А. Сулы-диметилсульфоксидті электролит ерітінділерден мыс ұнтақтарын алу.....	144
Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Паримбек П., Мамырбекова А. Электролиттегі металл иондарының күйіне байланысты оның электротұндыру кезіндегі тазалығы.....	152
Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С., Жексенбаева З.Т., Абдухалыков Д.Б., Жумабек М., Касымхан К., Сарсенова Р. Жеңіл алкандардың сутек пен сутекті қоспаға тотығуы.....	157
Бектұрғанова Н.Е., Керімқұлова М.Ж., Тлеуова А.Б., Шарипова А.А., Айдарова С.Б. Алматы қаласы Өуезов ауданының ағын (коммуналды) суын табиғи отандық адсорбенттермен тазалау.....	168
Сасыкова Л.Р., Налибаева А.М., Богданова И.О. Азот оксидін көмірсутектердің көмегімен тотықсыздандыруға арналған металл блоқты тасымалдаушылар негізіндегі цеолит-құрамдас каталитикалық жүйелер.....	177
Сасыкова Л.Р., Налибаева А. Көмірсутектерді тотықтыруға және азот оксидін тотықсыздандыруға арналған металл блоқтық тасымалдауыштардағы каталитикалық жүйелердің зерттемелері.....	186
Стацюк В.Н., Султанбек У., Фогель Л.А. Сульфат ерітінділеріндегі фосфатталған темірге гидроксилминнің әсері.....	194
Сейлханова Г.А., Курбатов А.П., Березовский А.В., Усипбекова Е.Ж., Наурызбаев М.К. Таллий(III) оксидінің электрохимиялық тұну және еру ерекшеліктері.....	200
Қасенова Ш.Б., Мұқышева Г.К., Байсаров Ф.М., Қасенов Б.Қ., Сағынтаева Ж.И., Әдекенов С.М., Хасенова Р.Ж. Флавоноид туындылары цирсилинеол, артемизетиннің термодинамикалық қасиеттері.....	206
Кусанова Ш.К., Кустов Л.В., Иткуллова Ш.С., Тумабаева А.И., Бөлеубаев Е.А., Шаповалов А.А. Құрамында Со бар биметалды катализаторлардағы CO ₂ –нің гидрленуі.....	211

СОДЕРЖАНИЕ

Нурмаканов Е.Е., McCue A.J., Anderson J.A., Иткуллова Ш.С., Кусанова Ш.К. Конверсия метана диоксидом углерода или CO ₂ -H ₂ O на Co-содержащих нанесенных катализаторах.....	5
Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Пузикова Д.С., Немкаева Р.Р., Яскевич В.И., Мить К.А. Влияние ПАВ на электроосаждение тонких пленок CdSe.....	12
Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Габдрашова Ш.Е., Байсейтов Д.А., Турсынбек С., Дальтон Алан Б. Пиротехнический замедлительный состав на основе модифицированных компонентов.....	21
Бишимбаева Г.К., Жумабаева Д.С. Технологические методы получения новых компонентов катодных материалов прямым осернением промышленных полимеров.....	28
Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Джумекеева А.И., Тумабаев Н.Ж. Каталитические свойства ПВПД-модифицированных биметаллических катализаторов окисления н-октана в мягких условиях.....	39
Туктин Б. Т., Жандаров Е.К., Шаповалова Л.Б., Тенизбаева А.С. Гидропереработка различных нефтяных фракций на модифицированных алюмооксидных катализаторах.....	46
Налибаева А.М., Сасыкова Л.Р., Котова Г.Н., Богданова И.О. Синтез и испытание стабильных к ядам цеолитсодержащих катализаторов на металлических блоках для восстановления оксида азота углеводородами.....	55
Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Уразов К.А. Исследование электроосаждения меди из электролитов на основе серной и сульфосалициловой кислот методами кварцевого микробаланса и вольтамперометрии.....	65
Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Исабаева М.А., Касенов Б.К., Куанышбеков Е.Е. Теплоемкость и термодинамические функции ферро-хромоманганита NdNaFeCrMnO _{6,5}	74
Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Ордабаева А.Т., Байкенов М.И., Богжанова Ж.К., Ескендиоров Т.Р. Равновесно-кинетический анализ полиароматической смеси антрацена и бензотиофена.....	79
Алимжанова М.Б. Скрининг летучих органических загрязнителей в воде Алматинского водоотстойника методом ТФМЭ-ГХ-МС.....	85
Баешов А.Б., Егеубаева С.С., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Электрохимическое поведение никелевого электрода при поляризации анодным импульсным током в растворе фосфорной кислоты.....	93
Бектенов Н.А., Самойлов Н.А., Садыков К.А., Байдуллаева А.К., Абдралиева Г. Е. Сорбция ионов Cu (II) и Fe (II) новым фосфор-содержащим ионообменником на основе эпоксиакрилатов и мазута.....	99
Закарин Н.А., Акурпекова А.К., Далелханулы О. Стабильность Pt-катализаторов, нанесенных на алюминиевый столбчатый монтмориллонит, в изомеризации Н-гексана.....	104
Рахметова К.С., Сасыкова Л.Р., Гильмундинов Ш.А., Нурахметова М.С., Бердибекова М.А., Калыкбердиев М.К., Масенова А.Т., Башева Ж.Т. Катализаторы на блочных металлических носителях для нейтрализации токсичных выбросов автотранспорта и печей подогрева нефти.....	111
Сасыкова Л.Р., Налибаева А., Гильмундинов Ш.А. Синтез и испытания катализаторов на металлических блоках для очистки выхлопных газов в реальных условиях эксплуатации.....	118
Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж. Т., Масенова А.Т. Жидкофазная гидрогенизация бензиновых фракций при повышенном давлении.....	126
Сасыкова Л.Р., Нурахметова М.С., Гильмундинов Ш.А., Жумаканова А.С., Рахметова К.С., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т. Каталитический синтез присадок и экологически чистого топлива.....	135
Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Паримбек П., Мамырбекова А. Получение медных порошков из водно-диметилсульфоксидных растворов электролитов.....	144
Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Паримбек П., Мамырбекова А. Чистота электроосаждаемого металла в зависимости от состояния его ионов в электролите.....	152
Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С., Жексенбаева З.Т., Абдухалыков Д.Б., Жумабек М., Касымхан К., Сарсенова Р. Окисление легких алканов в водород и водородсодержащую смесь.....	157
Бектурганова Н.Е., Керимкулова М.Ж., Тлеуова А.Б., Шарипова А.А., Айдарова С.Б. Очистка сточных (коммунальных) вод Ауэзовского района г.Алматы отечественными адсорбентами.....	168
Сасыкова Л.Р., Налибаева А.М., Богданова И.О. Цеолитсодержащие каталитические системы на металлических блочных носителях для восстановления оксида азота углеводородами.....	177
Сасыкова Л.Р., Налибаева А.М. Разработка каталитических систем на металлических блочных носителях для окисления углеводородов и восстановления оксида азота.....	186
Стацюк В.Н., Султанбек У., Фогель Л.А. Влияние гидроксилamina на фосфатирование железа в сульфатных растворах.....	194
Сейлханова Г.А., Курбатов А.П., Березовский А.В., Усипбекова Е.Ж., Наурызбаев М.К. Особенности электрохимического осаждения и растворения оксида таллия(III).....	200
Касенова Ш.Б., Мукушева Г.К., Байсаров Г.М., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Адекенов С.М., Хасенова Р.Ж. Термодинамические свойства производных флавоноидов цирсилинеола, артемизетина.....	206
Кусанова Ш.К., Кустов Л.М., Иткуллова Ш.С., Тумабаева А.И., Болеубаев Е.А., Шаповалов А.А. Гидрирование СО ₂ на биметаллических Co-Mo/Al ₂ O ₃ катализаторах.....	211

CONTENTS

<i>Nurmakanov Y.Y., McCue A.J., Anderson J.A., Itkulova S.S., Kussanova S.K.</i> Methane reforming by CO ₂ or CO ₂ -H ₂ O over Co-containing supported catalysts.....	5
<i>Dergacheva M.B., Khussurova G.M., Puzikova D.S., Nemkaeva R.R., Yaskevich V.I., Mit'K.A.</i> The influence of SAS on CdSe thin films electrodeposition.....	12
<i>Mansurov Z.A., Tulepov M.I., Kazakov Y.V., Gabdrashova Sh.E., Baiseitov D.A., Tursynbek S., Dalton Alan B.</i> Pyrotechnic delay composition based on modified components.....	21
<i>Bishimbayeva G.K., Zhumabayeva D.S.</i> Technological methods of receiving new components of cathodic materials by direct sulphuration of industrial polymers.....	28
<i>Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S., Jumekeyeva A.I., Tumabayev N.Zh.</i> The catalytic properties of the bimetallic PVPD-modified catalysts of n-octane oxidation under mild conditions.....	39
<i>Tuktin B.T., Zhandarov E.K., Shapovalova L.B., Tenizbaeva A.S.</i> The hydroprocessing of different oil fractions on modified alumina catalysts.....	46
<i>Nalibayeva A., Sassykova L.R., Kotova G.N., Bogdanova I.O.</i> Synthesis and testing of the stable to poisons zeolite-containing catalysts on the metal blocks for reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons.....	55
<i>Dergacheva M.B., Khussurova G.M., Urazov K.A.</i> The investigation of copper electrodeposition from electrolytes on base sulfur and sulfosalicylic acids by quartz microgravimetry and voltametry methods.....	65
<i>Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Issabayeva M.A., Kasenov B.K., Kuamyshbekov E.E.</i> Heat capacity and thermodynamic functionsferro-chrome-manganite NdNaFeCrMn _{6,5}	74
<i>Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Ordabaeva A.T., Baikenov M.I., Bogzhanova Zh.K., Eskendyyrov T.R.</i> Equilibrium kinetic analysis of poly aromatic mixture anthracene and benzothiophene.....	79
<i>Alimzhanova M.B.</i> Screening of volatile organic pollutants in water of Almaty Lake-settler by SPME-GC-MS.....	85
<i>Bayeshov A.B., Yegeubayeva S.S., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K.</i> Electrochemical behavior of the nickel electrode during polarization of the anodic pulse current in the phosphoric acid solution.....	93
<i>Bektenov N.A., Samoilov N.A., Sadykov K.A., Baidullaeva A.K., Abdraliyeva G.E.</i> Sorption Cu (II) and Fe (II) IONS new phosphorus-containing ion exchanger based on fuel oil and epoxyacrylates.....	99
<i>Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Dalekhanuly O.</i> Stability of Pt-catalyst applied on aluminium pillared montmorillonite in N-hexane isomerization.....	104
<i>Rakhmetova K.S., Sassykova L.R., Gil'mundinov Sh.A., Nurakhmetova M.S., Berdibekova M.A., Kalykberdiyev M.K., Massenova A.T., Basheva Zh.T.</i> Catalysts on block metal carriers for neutralization of toxic emissions of motor transport and furnaces of oil heating.....	111
<i>Sassykova L.R., Nalibayeva A., Gil'mundinov Sh.A.</i> Synthesis and tests of catalysts on metal blocks for cleaning of exhaust gases in real service conditions.....	118
<i>Sassykova L.R., Kalykberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Massenova A.T.</i> Liquid phase hydrogenation of gasoline fractions at elevated pressure.....	126
<i>Sassykova L.R., Nurakhmetova M.S., Gil'mundinov Sh.A., Zhumakanova A.S., Rakhmetova K.S., Kalykberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Massenova A.T.</i> Catalytic synthesis of additives and ecologically pure fuel.....	135
<i>Mamyrbekova A., Mamitova A., Tukibayeva A., Parimbek P., Mamyrbekova A.</i> Production of copper powders from water-dimethylsulphoxide electrolytes.....	144
<i>Mamyrbekova A., Mamitova A., Tukibayeva A., Parimbek P., Mamyrbekova A.</i> Purity of electrolytic reduction in metal depending on the state of its ions in the electrolyte.....	152
<i>Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Zheksenbaeva Z.T., Abdikhalykov D.B., Zhumabek M., Kassymkan K., Sarsenova R.</i> Oxidation of Light Alkanes into Hydrogen and Hydrogen-containing Mixture.....	157
<i>Bekturganova N., Kerimkulova M., Tleuova A., Sharipova A., Aidarova S.</i> Purification of waste water in Auezov district, Almaty, with the help of the Kazakhstan adsorbents.....	168
<i>Sassykova L.R., Nalibayeva A., Bogdanova I.O.</i> Zeolite-containing catalytic systems on the metal block carriers for reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons.....	177
<i>Sassykova L.R., Nalibayeva A.</i> Development of catalytic systems on metal block carriers for oxidation of hydrocarbons and reduction of nitrogen oxide.....	186
<i>Statsjuk V.N., Sultanbek U., Fogel L.A.</i> Effect of hydroxylamine on phosphating iron in sulphate solution.....	194
<i>Seilkhanova G.A., Kurbatov A.P., Berezovski A.V., Ussipbekova E.Zh., Nauryzbayev M.K.</i> Features of the electrochemical deposition and dissolution of thallium oxide (III).....	200
<i>Kasenova S.B., Mukusheva G.K., Baysarov G.M., Kasenov B.K., Sagintaeva J.I., Adekenov S.M., Hasenova R.Zh.</i> Thermodynamic properties derivatives of flavonoids cirsilineol, artemisetine.....	206
<i>Kussanova S.K., Kustov L.M., Itkulova S.S., Tumabayeva A.I., Boleubayev Y.A., Shapovalov A.A.</i> CO ₂ hydrogenation over bimetallic Co-Mo/Al ₂ O ₃ catalysts.....	211

**Publication Ethics and Publication Malpractice
in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев, Д.С. Аленов*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 15.10.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
13,6 п.л. Тираж 300. Заказ 5.