

ISSN 1563-0331
Индекс 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

Химия сериясы

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЪ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

Серия химическая

AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

KazNU BULLETIN

Chemistry series

№3 (71)

Алматы
«Қазақ университеті»
2013

*Основан 22.04.1992 г.
Регистрационное свидетельство № 766
Выходит 4 раза в год*

Представленные в этом номере статьи написаны по материалам исследований в рамках программ «Разработка научных основ переработки горючих ископаемых и получения новых материалов» №0112РК02581 по приоритету «Интеллектуальный потенциал страны» по подприоритету «Фундаментальные исследования в области естественных наук» и «Разработка технологии глубокой переработки органического и минерального сырья и получения наноструктурированной композиционной продукции различного назначения» №0112РК02580 по приоритету «Глубокая переработка сырья и продукции» по подприоритету «Технология пререработки продукции» и «Разработка гибридной радиационно-плазменной и кавитационно-гидрогенизационной технологии обработки низкосортных энергетических углей» №0112РК02577 по приоритету «Глубокая переработка сырья и продукции» по подприоритету «Технология пререработки продукции»

Редакционная коллегия:

*д.х.н., профессор Буркитбаев М.М. (науч.редактор)
д.х.н., доц. Онгарбаев Е.К. (зам.науч.редактора)
к.х.н., доцент Адильбекова А.О. (ответ.секретарь)
тел. +77273773611*

*д.х.н., профессор Абилов Ж.А., д.х.н., профессор Абрамова Г.В.,
д.х.н., профессор Алдабергенов М.К., д.х.н., профессор Бурашева Г.Ш.,
д.т.н., профессор Жубанов К.А., д.х.н., профессор Камысбаев Д.Х.,
д.х.н., профессор Мансуров З.А., д.х.н., профессор Мун Г.А.,
д.х.н., профессор Мусабеков К.Б., д.х.н., профессор Наурызбаев М.К.,
к.х.н., доцент Ниязбаева А.И., д.х.н., профессор Тажибаева С.М.,
к.х.н., ассоц. профессор Тасибеков Х.С., к.х.н., доцент Тулепов М.И.,
профессор Ф.Берендт (Германия), профессор И.Декани (Венгрия),
профессор П.Лангер (Германия)*

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

№3 (71)

**Выпускающие редакторы Г. Бекбердиева, Г. Рустембекова
Компьютерная верстка Г. Шаккозовой**

ИБ №6876

Подписано в печать 14.09.2013. Формат 60х84 1/8. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Объем 19,75 п.л. Тираж 500 экз. Заказ №1772.
Издательство «Қазақ университеті»
Казахского национального университета им. аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.
Отпечатано в типографии издательства «Қазақ университеті».

© Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 2013

УДК 665.75:662.8

Ж.К. Каирбеков, К.К. Катаева, Ж.К. Мылтыкбаева*, А.Ж. Каирбеков

¹ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: Zhannur.mylytkbaeva@kaznu.kz

Укрупненные испытания катализаторов в процессе гидрирования 1,4-бутиндиола до 1,4-бутандиола

Разработан и синтезирован высокоэффективный катализатор для гидрирования бутиндиола-1,4. Проведенные укрупненные испытания показали, что селективность по бутандиолу-1,4 при гидрировании бутиндиола-1,4 на сплавном катализаторе SKN-39H в течении 320 ч составила 84,6 %, что на 18 % выше, чем у промышленного MNH. Выход побочного продукта на катализаторе SKN-39 возрос медленнее – от 3,1 до 7,3 %, тогда как на катализаторе MNH возрос от 7,1 до 11,7 % от исходного содержания бутиндиола-1,4. При гидрировании бутиндиола на катализаторе SKN-39H также повышается производительность процесса в 1,5-2 раза и чистота продукта на 2-3 % выше, чем на промышленном катализаторе MNH.

Ключевые слова: бутиндиол-1,4, бутандиол-1,4, бутендиол-1,4, гидрирование, катализатор.

ZH.K. Kairbekov, K.K. Kataeva, ZH.K. Mylytkbaeva, A.ZH. Kairbekov

Enlarged test catalysts during the hydrogenation of 1,4-butyndiol to 1,4-butanediol

The highly effective catalyzer for butyndiol-1,4 hydrogenation was synthesized. Enlarged tests showed that the selectivity on butanediol-1,4 at the hydrogenation of butyndiol-1,4 on the alloyed catalyst SKN-39H during 320 h was 84.6 %, that on 18 % higher than for industrial MNH. The yield of product on the catalyst SKN-39 increases slowly from 3.1 to 7.3 % when on a catalyst MNH – 7.1 to 11.7 % from the initial content of butyndiol-1,4. At the hydrogenation of butyndiol on catalyst SKN-39H process efficiency increases in 1.5-2 times and product purity on 2-3 % is higher in comparing with the industrial catalyst MNH.

Keywords: 1,4-butyndiol, 1,4-butanediol, 1,4-butenediol, hydrogenation, catalyzer.

Ж.Қ. Қайырбеков, Қ.Қ. Қатаева, Ж.К. Мылтыкбаева, А.Ж. Қайырбеков

1,4-бутиндиолды 1,4-бутандиолға дейін гидрлеу процесінің катализаторларын ұлғайтылған сынақтан өткізу

Бутиндиолды гидрлеу үшін жоғары эффективті катализатор жасалды және синтезделді. Ұлғайтылып өткізілген сынақ 1,4-бутиндиолды 1,4-бутандиолға дейін SKN-39 катализаторында гидрленгенде бутандиол бойынша талғампаздығы 320 сағатта 84,6 %-ды құрады, бұл өндірістік MNH катализаторымен салыстырғанда 18 % жоғары екенін көрсетті. Бутиндиолдың бастапқы құрамынан қосалқы өнімнің шығымы SKN-39 катализаторында 3,1-ден 7,3 %-ға өссе, MNH катализаторында 7,1-ден 11,7 %-ға өседі. Сонымен қатар бутиндиолды SKN-39 катализаторында гидрленгенде өндірістік MNH катализатормен салыстырғанда процесің өнімділігі 1,5-2 есеге және өнімнің тазалығы 2-3 %-ға артатыны анықталды.

Түйін сөздер: 1,4-бутиндиол, 1,4-бутандиол, 1,4-бутендиол, гидрлеу, катализатор.

Введение

Гидрирование бутиндиола-1,4 – это промышленно важная реакция. Основной продукт реакции гидрирования бутандиол-1,4 используется для производства полиуретанов, полиэ-

фиров, γ-пирролидона и поливинилпирролидона. Последний, в свою очередь, используется в медицинской промышленности для производства заменителя крови и других лекарственных препаратов. Так же 1,4-бутандиол используется для получения тетрагидрофурана, из которого

в промышленных масштабах получают термопластополибутилентерефталат, используемый в качестве конструкционного материала в автомобилестроении, электротехнике [1]. Выпуск 1,4-бутандиола за рубежом осуществляется фирмами Du GAF (США), DAST (ФРГ), «Мицубиси касэй» (Япония). Суммарные мощности по производству бутандиола-1,4 в США, ФРГ, Японии превысили 300 тыс. тонн [2].

Анализ литературных данных показывает, что модифицированные скелетные катализаторы до сих пор мало изучены в реакции гидрирования бутиндиола-1,4, несмотря на их высокую активность, селективность и стабильность в реакции жидкофазной гидрогенизации многочисленных непредельных органических соединений. Модифицированные скелетные никелевые катализаторы широко применяются в промышленных гидрогенизационных процессах [3]. В связи с этим представляет интерес изучение процесса гидрирования бутиндиола-1,4 на модифицированных скелетных никелевых катализаторах. В целях создания высокоэффективного катализатора для процесса гидрирования бутиндиола-1,4 нами было проведено гидрирование бутиндиола-1,4 на модифицированных скелетных никелевых катализаторах из сплавов СКН-39Н, СКН-39, Ni-Al-Ti, Ni-Al-Cu-Mo, Ni-Al-Mo [4-6]. Гидрирование проводили в каталитической «утке» при атмосферном давлении и интервалах температур 20, 40 и 60 °С с одновременным измерением по ходу реакции количества поглощенного водорода и потенциала катализатора относительно каломельного электрода. На основе лабораторных исследований был выбран наиболее эффективный катализатор гидрирования бутиндиола-1,4 для укрупненных испытаний [7-8].

Эксперимент

Укрупненные испытания проводились на установке со стационарным катализатором при температуре 20-120 °С и давлении водорода 20-25 МПа. Выщелачивание сплавов проводили отдельно вне реактора. Процесс выщелачивания проводился в следующем режиме. В начальный период процесса выщелачивания концентрация щелочи (NaOH) составила 7-10 %, и циркуляцию щелочного раствора осуществляли в течение 6 часов при температуре 70-90 °С. Степень выщелачивания катализатора достигала 14-16 % по весу

алюминия. Затем отмывали выщелоченный катализатор деминерализованной водой до значения pH – 7-7,5 и загрузили в реактор объемом 1 дм³. Анализ продуктов гидрирования осуществляли на хроматографе ХЛ-6 с капиллярной колонкой с использованием пламенно-ионизационного детектора. Длина колонки 100 метров. Газ-носитель – аргон, в качестве вспомогательного газа-носителя использовался – водород.

Результаты и обсуждения

Проведены укрупненные испытания сплавного катализатора СКН-39Н и катализаторов МНХ и НХ заводского производства для процесса гидрирования бутиндиола-1,4 до бутандиола-1,4.

Процесс гидрирования контролировался по следующим параметрам:

- температура реактора на входе и выходе, а также средняя;
- концентрация бутиндиола-1,4 в исходном сырье и pH среды;
- определение количественного состава (в %) продуктов, получаемых в результате гидрирования бутиндиола: бутендиола, бутандиола, бутанола, γ -оксимасляного альдегида и других примесей с помощью хроматографического анализа.

В таблицах 1–3 приведены результаты укрупненных испытаний катализаторов МНХ (никель/каолин), НХ (никель/ Cr_2O_3) и модифицированного сплавного катализатора СКН-39Н в процессе гидрирования бутиндиола-1,4. Хроматографический анализ продуктов гидрирования бутиндиола-1,4 показывает, что выход бутанола, являющегося побочным продуктом производства, с увеличением продолжительности процесса гидрирования в наибольшей степени возрастает на катализаторах МНХ (никель/каолин) и НХ (никель/ Cr_2O_3).

Так, при продолжительности процесса до 288 часов выход бутанола на катализаторе НХ ($\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) составлял 16,2, а на СКН-39Н – 8,1 %. В то же время на катализаторе МНХ выход бутанола повышается до 30,6 % при гидрировании бутиндиола в течение 200 часов. Срок службы катализатора МНХ при вышеуказанных условиях составляет 9 суток, а катализатора НХ – 15 дней, хотя после 5-8 дней гидрирования резко снижается его активность и селективность.

Таблица 1 – Результаты укрупненных испытаний промышленного катализатора НХ в процессе гидрирования бутиндиола-1,4. (объемная скорость сырья – 1 л/ч, расход водорода – 3 нм/ч, рН = 7,0-9,5)

Продолжительность испытаний, ч	Температура реактора t, °С	Состав исходного сырья, %масс			Состав продуктов гидрирования, % масс			Выход продукта от исходного			
		БВД	БВД	Итого в водном растворе	Бутанол	БВД	БВД	БВД %		БВД+БВД, %	
								Бутанол	БВД	Бутанол	БВД
80	90	14,93	32,30	47,23	0,52	42,65	0,18	3,5	69,3	1,1	90,3
80	90	то же	то же		1,06	43,05	0,15	7,1	72,0	2,2	91,1
	110	«»	«»	«»	2,13	42,53	0,18	14,3	69,1	4,5	90,0
110	110	15,36	28,07	43,43	2,11	35,89	0,18	13,7	50,9	4,9	82,6
208	110	то же	то же		1,91	32,92	0,13	12,4	31,6	4,4	75,8
256	120	17,17	32,65	49,82	2,57	38,30	0,09	15,0	32,9	5,2	76,9
288	120	то же	то же		2,78	34,14	0,34	16,2	8,7	5,6	68,5

БВД – бутиндиол, БВД – бутендиол, БВД – бутандиол, ОМА – оксимаслянный альдегид

Таблица 2 – Результаты укрупненных испытаний промышленного катализатора МНХ в процессе гидрирования бутиндиола-1,4. (объемная скорость сырья – 1 л/ч, расход водорода – 3 нм/ч, рН = 7,0-9,5)

Продолжительность испытаний, ч	Температура реактора t, °С	Объемная скорость ч ⁻¹	Расход водорода нм ³ /ч	Концентрация БВД в исходном сырье, %	Состав продуктов гидрирования, %					Выход продукта исходного БВД, % масс	
					Бутанол	ОМА	БВД	БВД	БВД	Бутанол	БВД
24	90	0,8	0,2	16,9	1,20	отс.	12,63	0,23	следы	7,1	74,8
80	90	0,8	0,2	16,9	1,65	отс.	11,30	0,27	0,10	9,8	66,9
160	90	0,8	0,2	16,9	2,17	0,31	11,54	0,13	отс.	12,9	68,4
200	70	0,8	0,2	16,9	1,97	0,47	11,30	0,24	отс.	11,7	68,4

Из данных таблиц 1–3 видно, что селективность по бутандиолу-1,4 при гидрировании бутиндиола-1,4 на сплавном катализаторе СКН-39Н при 320 ч. составила 86,4 %, что на 18% выше, чем у промышленного катализатора МНХ. В аналогичных условиях работы последнего катализатора селективность по бутандиолу равна 68,4 %. При этом время работы промышленного катализатора МНХ значительно меньше, чем у СКН-39Н, оно составляло 200 ч. За это время содержание бутанола, являющегося побочным продуктом, на катализаторе МНХ, возросло от

7,1 до 11,7 % от исходного содержания бутиндиола-1,4. Испытания показали, что выход бутанола при работе со сплавным катализатором СКН-39Н растет значительно медленнее, т.е. с 3,1 до 7,3%. При этом показатели были получены при большей объемной скорости исходного сырья в 1,5-2 раза.

Применение СКН-39Н позволяет увеличить селективность процесса по бутандиолу на 18-27 %, а стабильность в 1,5-2 раза. Катализатор СКН-39Н обладает более высокой гидрирующей способностью, чем промышленный МНХ.

Таблица 3 – Результаты укрупненных испытаний промышленного катализатора СКН-39Н в процессе гидрирования бутиндиола-1,4

Продолжительность испытаний, ч	Температура реактора t, °C	Объемная скорость, ч ⁻¹	Расход водорода нм ³ /ч	Концентрация БИД в исходном сырье, %	Состав продуктов гидрирования, %			Выход продукта исходного БИД, % масс			
					Бутанол	ОМА	БАД	БЕД	БИД	Бутанол	БАДД
24	80	0,2	0,2	14,1	0,33	отс.	11,74	0,16	0,04	2,3	83,3
80	80	0,6	0,2	14,1	0,50	отс.	12,05	0,07	0,02	3,5	85,5
144	80	0,8	0,2	17,5	1,07	отс.	13,6	следы	следы	6,1	77,8
192	80	1,4	0,2	15,0	1,24	отс.	13,3	следы	отс.	8,0	88,9
248	60	1,0	0,2	15,0	1,67	отс.	14,4	следы	отс.	11,1	96,0
320	100	1,0	0,2	15,0	1,20	0,27	13,04	0,26	0,25	8,0	86,4

При гидрировании бутиндиола-1,4 на сплавном катализаторе с низкой подачей водорода в гидрогенизате отсутствовал γ -оксималянный альдегид, а бутендиол – промежуточный продукт и бутиндиол в исходном сырье имелись или отсутствовали в зависимости от условий процесса. В то же время в гидрогенизате, полученном после гидрирования бутиндиола-1,4 на промышленном катализаторе, присутствовали γ -оксималянный альдегид, БЕД и БИД.

Проведенные в научно-исследовательском институте Новых химических технологий и материалов при КазНУ им. аль-Фараби лабораторные исследования показали, что при гидрировании бутиндиола-1,4 наиболее высокую активность, селективность и стабильность проявляет сплавной катализатор СКН-39Н.

С целью разработки методики повторной активации отработанных катализаторов было проведено несколько повторных процедур выщелачивания после 480-часовой работы. Установлено, что повторное выщелачивание сплавного катализатора значительно повышает селективность процесса. Так, при выщелачивании сплавного катализатора 2,5 и 5 % NaOH (водный раствор) в течение 3 часов и отмывке обессоленной водой выход бутанола снизился с 2,14 до 0,7 масс %. Однако наблюдается резкое снижение стабильности процесса. За 48 часов работы катализатора выход бутанола повысился с 0,80

до 1,34 %, а селективность процесса снизилась с 81,4 до 78,2 %. В связи с этим требуется более длительное исследование с определением степени выщелачивания уже отработанных сплавных катализаторов. Проведенные повторные выщелачивания на пилотной установке не раскрыли в полном объеме активную поверхность зерен сплавного катализатора ввиду недостаточной степени выщелачивания.

Заключение

По результатам испытаний установлено, что при расходе водорода на реакцию 0,2 см³/час в продуктах гидрирования бутиндиола-1,4 γ -маслянный альдегид содержится в пределах 1,2-2,8 %. На сплавном катализаторе СКН-39Н в аналогичных условиях работы в продуктах отсутствует γ -маслянный альдегид, что показывает высокую активность катализатора СКН-39Н по сравнению с промышленным МНХ.

Таким образом, результаты укрупненного испытания показали, что наибольшей активностью и селективностью при гидрировании бутиндиола проявляет катализатор СКН-39Н. Селективность процесса повышается на 10-30 % и чистота продукта на 2-3% по сравнению с промышленным катализатором МНХ. Данный катализатор предложен для промышленного использования.

Литература

- 1 Sereda B. Application of activation of substrate by aluminum and copper for increase of adhesive durability of sheetings received in self-propagating high-temperature synthesis conditions // 10th international Conference the Science and Technology of Adhesives. – Oxford, UK, 2008. – P.437-439.
- 2 Мельникова Л.М. Применение бутиндиола в промышленности // Химическая промышленность за рубежом. – 1984. – № 9. – С. 57-65.
- 3 Гильдебранд Е.И., Фасман А.Б. // Скелетные никелевые катализаторы органической химии, Алматы, Наука, 1982. – 136с.
- 4 Каирбеков Ж.К., Катаева К.К., Кишибаев К.О., Есеналиева М.З. Гидрирование бутиндиола-1,4 на катализаторе из сплава Ni-Al-Ti. // Вестник КазНУ. Сер.хим. – 2008. – №1 (49). – С. 163-165.
- 5 Каирбеков Ж.К., Катаева К.К., Мылтыкбаева Ж.К., Есеналиева М.З. Гидрирование бутиндиола-1,4 до бутандиола на скелетных никелевых катализаторах, модифицированных Ti и Mo, Вестник КазНУ. Сер.хим. – 2009. – № 1(53). – С. 32-34.
- 6 Каирбеков Ж.К., Катаева К.К., Кишибаев К.О., Есеналиева М.З. Гидрирование бутиндиола-1,4 на катализаторе из сплава Ni-Al-Mo-Cu. // Вестник КазНУ. Сер.хим. – 2009. – № 2 (54). – С.58-61.
- 7 Каирбеков Ж.К., Катаева К.К., Мылтыкбаева Ж.К., Есеналиева М.З. Гидрирования бутандиола-1,4 до бутандиола-1,4 на скелетных никелевых катализаторах, модифицированных Ti, Mo. // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2009. – № 1 (53). – С. 32-34.
- 8 Каирбеков Ж.К., Катаева К.К., Мылтыкбаева Ж.К., Есеналиев М.З. Результаты укрупненных испытаний промышленных катализаторов в процессе гидрирования бутиндиола-1,4. //«European Journal Of Natural History» – 2012. – №5. – С.14-16.

References

- 1 Sereda B. Application of activation of substrate by aluminum and copper for increase of adhesive durability of sheetings received in self-propagating high-temperature synthesis conditions 10th international Conference the Science and Technology of Adhesives. Oxford, UK, 2008. P. 437-439.
- 2 Melnikova L.M. Chemical industry abroad [*Himicheskaya promishlennost za rubezhom*], 1984, no 9. P. 57-65.
- 3 Hildebrand E.I., Fasman A.B. Nickel skeleton catalysts in Organic Chemistry [*Skeletnye nikel'nyye katalizatory organicheskoy himii*], Almaty: Science, 1982. 136 p.
- 4 Kairbekov ZH.K., Kataeva K.K., Kishibaev K.O., Esenalieva M.Z. The hydrogenation of butynediol-1,4 on the catalyst alloy Ni-Al-Ti [*Gidrirovaniye butindiola -1,4 dna katalizatore iz splava Ni-Al-Ti*]. *Vestnik KazNU Ser khim. – KazNU Bulletin. Chem. Ser.* 2008. 1 (49). P. 163-165.
- 5 Kairbekov ZH.K., Kataeva K.K., Myltykbaeva ZH.K., Esenalieva M.Z. The hydrogenation of butynediol-1,4 up to butanediol on nickel skeleton catalyst modified with Ti and Mo [*Gidrirovaniye butindiola-1,4 do butandiola na skeletnykh nikel'nykh katalizatorakh, modifitsirovannykh Ti i Mo*], *Vestnik KazNU Ser khim. – KazNU Bulletin. Chem. Ser.* 2009. 1 (53). P. 32-34.
- 6 Kairbekov ZH.K., Kataeva K.K., Kishibaev K.O., Esenalieva M.Z. The hydrogenation of butynediol-1,4 in the catalyst alloy Ni-Al-Mo-Cu [*Gidrirovaniye butindiola-1,4 na katalizatore iz splava Ni-Al-Mo-Cu*] *Vestnik KazNU Ser khim. – KazNU Bulletin. Chem. Ser.* 2009. 2 (54). P. 58-61.
- 7 Kairbekov ZH.K., Kataeva K.K., Myltykbaeva ZH.K., Esenalieva M.Z. Hydrogenation butanediol-1,4 to butanediol-1,4 on Raney nickel catalyst modified with Ti, Mo [*Gidrirovaniye butindiola-1,4 do butandiola na skeletnykh nikel'nykh katalizatorakh, modifitsirovannykh Ti, Mo*] *Vestnik KazNU Ser khim. – KazNU Bulletin. Chem. Ser.* 2009. 1 (53.) P. 32-34.
- 8 Kairbekov ZH.K., Kataeva K.K., Myltykbaeva ZH.K., Esenaliev M.Z. Test Results of enlarged industrial catalysts in the hydrogenation butynediol -1,4 [*Rezultaty ukрупnennykh ispytaniy promyshlennykh katalizatorov v processe gidrirovaniya butindiola -1,4*] *European Journal Of Natural History*, 2012. no 5. P. 14-16.

УДК 661.715.7

¹А.М. Гюльмалиев, ²Ж.К. Каирбеков, ²Ж.К. Мылтыкбаева¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, г. Москва²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы*E-mail: niinhtm@mail.ru

Термодинамическое моделирование реакций гидрирования ароматических углеводородов в различных средах

В данной работе методами химической термодинамики, на примере модельных соединений бензола и нафталина, исследуются реакции гидрирования ароматических структур в различных средах (молекулярный водород, H_2S , NH_3 (NH_4OH), $CO + H_2O$, метан + водяной пар), где может образоваться активный водород в реакционной среде. Показано, что при избытке водорода в реакционной среде элементарная сера превращается в сероводород и сероводород гидрирует бензол при температуре 110 °С, а нафталин при 50 °С. В среде аммиака и $CO + H_2O$ реакции гидрирования бензола в циклогексан и нафталина в тетралин термодинамически благоприятны также при более низких температурах. Среда $CH_4 + H_2O$ в процессах гидрогенизации оказалась малоэффективной.

Ключевые слова: гидрирование ароматических углеводородов, термодинамическое моделирование, активный водород, бензол и нафталин.

A.M. Gyulmaliev, Zh.K. Kairbekov, Zh.K. Myltykbaeva

Thermodynamyc modeling of hydrogenation reactions of aromatic hydrocarbons in various environments

The hydrogenation of aromatic structures in different environments (molecular hydrogen, H_2S , NH_3 (NH_4OH), $CO + H_2O$, methane + water steam) with the active hydrogen formation were investigated by methods of chemical thermodynamics for model compounds of benzene and naphthalene.

Key words: aromatic hydrocarbon hydrogenation, thermodynamic modeling, active hydrogen, benzene and naphthalene.

А.М. Гюльмалиев, Ж.Қ. Қайырбеков, Ж.К. Мылтыкбаева

Әртүрлі орталарда ароматты көмірсутектерді гидрлеу реакцияларын термодинамикалық моделдеу

Осы жұмыста химиялық термодинамика әдістері арқылы бензол мен нафталинның қосылыстарын үлгі ретінде алып, нәтижесінде реакциялық ортада белсенді сутек түзілетін әртүрлі ортада (молекулалық сутек, H_2S , NH_3 (NH_4OH), $CO + H_2O$, метан + су буы) ароматты құрылымдардың гидрлеу реакциялары зерттелінді.

Түйін сөздер: ароматты көмірсутектерді гидрлеу, термодинамикалық үлгілеу, белсенді сутек, бензол мен нафталинның қосылыстары.

Введение

Одной из центральных задач переработки нефти является гидрогенизация тяжелых нефтяных фракций, которая позволяет дополнительно получить низкиокпящие светлые продукты. Процесс проводится при температуре 450 °С и при давлении водорода 7-8 МПа, в присутствии серосодержащих катализаторов.

В настоящее время рубежье, ведутся интенсивные научно-исследовательские работы в направлении поиска оптимальных условий ведения процесса гидрогенизации тяжелых нефтяных фракций: по выбору дешевых и эффективных катализаторов способных вести процесс при относительно низких температуре и давлении, различных органических и неорганических добавок с целью повышения их степени превращения.

Известно, что химический состав тяжелых нефтяных остатков в основном состоит из термически устойчивых и менее реакционноспособных конденсированных ароматических соединений. Поскольку содержание водорода в составе тяжелых нефтяных остатков мало, то протекание реакций диспропорционирования должно быть незначительным и гидрогенизация в основном проводится за счет молекулярного водорода из газовой фазы. Поэтому степень превращения конденсированных ароматических соединений в значительной степени зависит от способности выбранного катализатора активизировать молекулярный водород. В этой связи представляет интерес исследовать реакции гидрирования модельных соединений, входящих в состав тяжелых нефтяных остатков в различных газовых средах, когда атомарный водород образуется непосредственно в реакционной среде. Это с одной стороны позволит внести ясность о влиянии различных газов, участвующих в реакционной среде на процесс гидрогенизации ароматических соединений, с другой – определить, существуют ли более мягкие условия, при которых можно вести процесс, в присутствии других, наиболее доступных каталитических систем.

Эксперимент

Для исследования реакции гидрирования ароматических структур на примере модельных соединений бензола и нафталина методами химической термодинамики, где может образоваться активный водород, были выбраны следующие реакционные смеси: молекулярный водород, H_2S , NH_3 (NH_4OH), $CO + H_2O$, метан + водяной пар; выведены зависимости и рассчитаны формулы.

Результаты и обсуждение

Для сравнительного анализа сначала рассмотрим реакцию гидрирования ароматических соединений в среде молекулярного водорода.

Реакционная среда молекулярный водород. На рисунке 1 приведены зависимости равновесных число молей компонентов реакции гидрирования от температуры при давлении водорода 7 МПа, бензола в циклогексан и нафталина в 1,2,3,4-тетрагидронафталин соответственно.

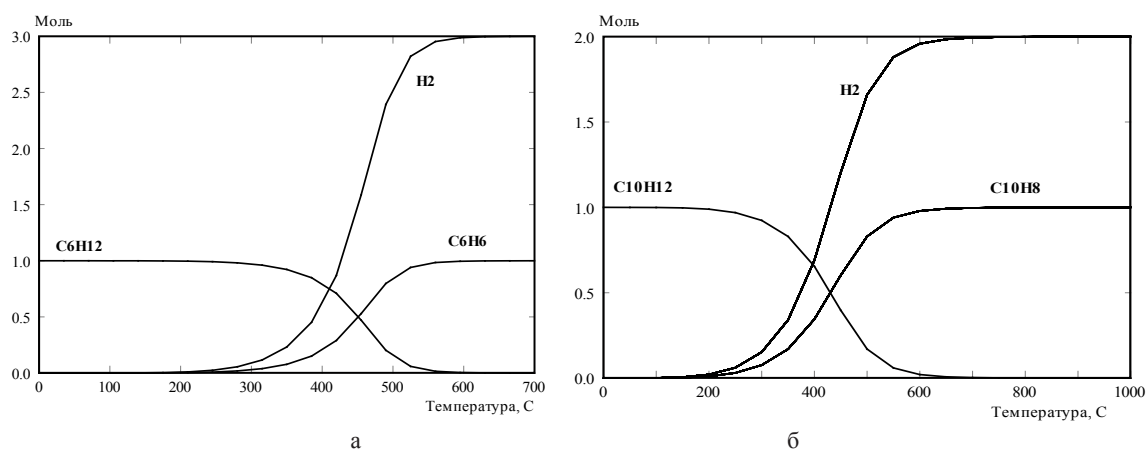
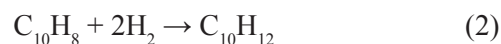
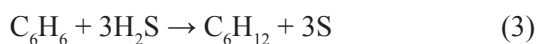


Рисунок 1 – Зависимость равновесных число молей компонентов от температуры в реакции гидрирования бензола в циклогексан (а) и нафталина в 1,2,3,4-тетрагидронафталин (б) при давлении 7 МПа

На этих рисунках наглядно видны температурные области гидрирования ($<450^\circ\text{C}$) и дегидрирования ($>450^\circ\text{C}$) ароматических колец по реакциям



Реакционная среда H_2S . В работе [1] показано, что в реакциях гидрирования ароматических колец в присутствии серосодержащих катализаторов молекула H_2S более реакционноспособна, чем молекула H_2 . Это обусловлено тем, что энергия разрыва связи H-S (379,5 кДж/моль) меньше, чем связи H-H (432,05 кДж/моль).



При наличии в реакционной среде избытка водорода сера снова превращается в H_2S . То есть, в присутствии молекулярного водорода, H_2S вступает в роли переносчика водорода, повышает степень гидрирования.

Присоединение одной молекулы H_2 (H_2S) к молекуле бензола приводит к нарушению π -электронного сопряжения и в первом приближении моделирует структуру активного комплекса. На рисунке 2 квантово-химическим методом функционала плотности B3LYP, в базисе 6-311G с оптимизацией геометрии, приведены результаты расчетов энергии активации соответствующих реакций по формулам:

$$E_1 = E\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{H}_2)\} - \{E(\text{C}_6\text{H}_6) + E(\text{H}_2)\} \quad (5)$$

$$E_2 = E\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{H}_2\text{S})\} - \{E(\text{C}_6\text{H}_6) + E(\text{H}_2\text{S})\} \quad (6)$$

Как видно из приведенных данных, реакция термического присоединения H_2 к бензолу должна идти быстрее, чем H_2S . Однако в случае каталитических реакций ситуация может измениться.

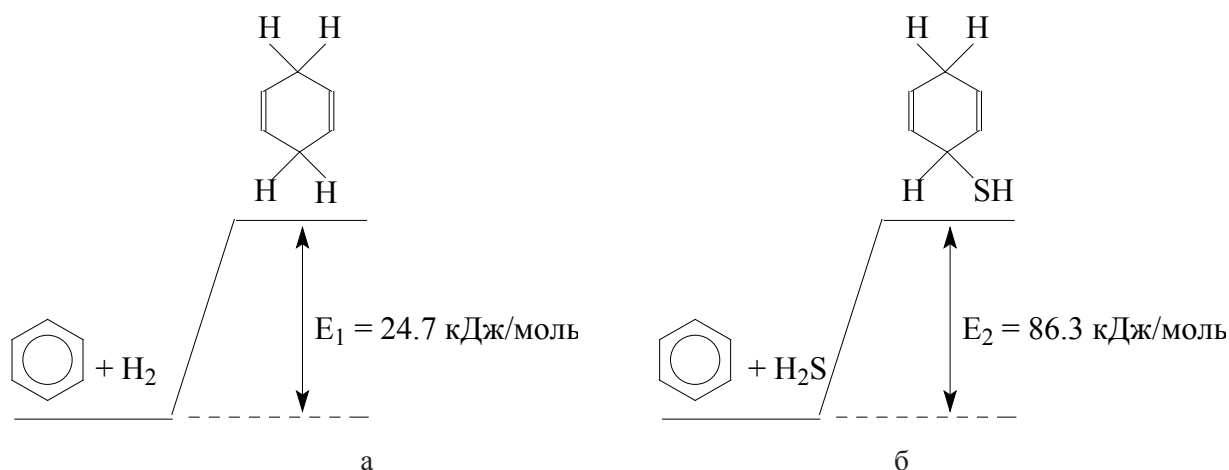


Рисунок 2 – Энергия активации термической реакции присоединения одной молекулы H_2 (а) и H_2S (б) к молекуле бензола

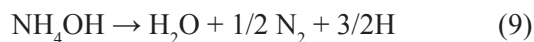
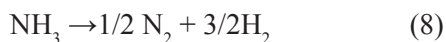
На рисунке 3 приведены зависимость равновесных число молей компонентов от температуры, реакции сероводорода с бензолом (а) и нафталином (б) при давлении 7 МПа. Откуда следует, что сероводород гидрирует бензол при температуре $< 110^\circ\text{C}$, а нафталин – при $< 50^\circ\text{C}$. Образование элементарной серы в продуктах реакции на первый взгляд кажется нежелательным, так как он является «ядом» для катализатора. Однако, как уже было отмечено, при избытке водорода в реакционной среде элементарная сера превращается в сероводород, кроме того, в случае серосодержащих катализаторов она особую опасность не несет.

Реакционная среда NH_3 (NH_4OH). Энергия разрыва связи N-H в аммиаке составляет 438 ± 8 кДж/моль [2 Кондратьев]. Энергия активации некаталитического разложения NH_3 составляет ~ 320 кДж/моль, а в присутствии катализатора Pt ~ 150 кДж/моль, что обеспечивает ускорение каталитической реакции по сравнению с некаталитической [3]. На практике аммиак синтезируется на железном катализаторе, активированном оксидами различных металлов, например: K_2O , Al_2O_3 и CaO по реакции:

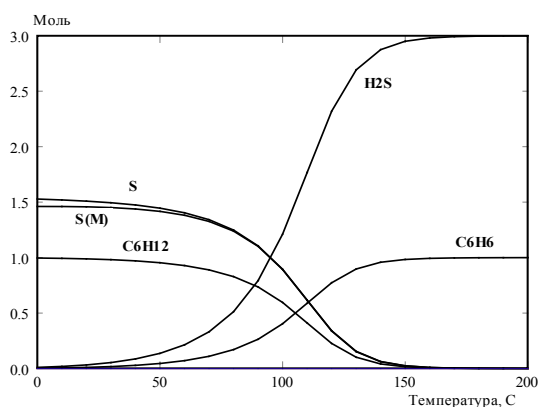


при температуре $\approx 500^\circ\text{C}$ и давлении ≈ 30 МПа, а реакция разложения на катализаторе Pt.

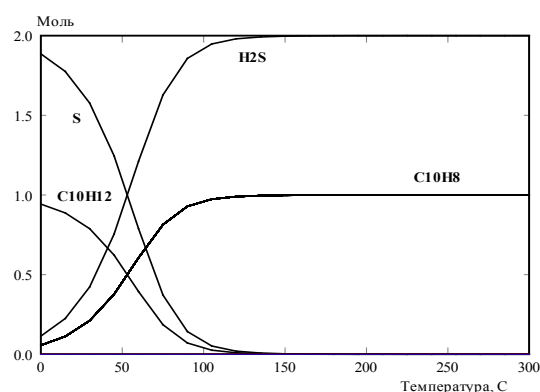
Реакции термического разложения аммиака и гидроксила аммония по схемам



идут при низких температурах. На рисунке 4 приведены температурные зависимости число молей компонентов реакций термического разложения NH_3 и NH_4OH при давлении 7 МПа. Согласно приведенным данным при температуре гидрогенизации (450°C) конверсия NH_3 и NH_4OH составляют $\approx 70\%$.

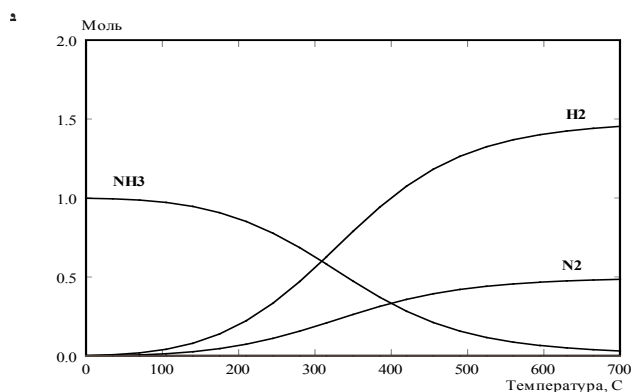


а

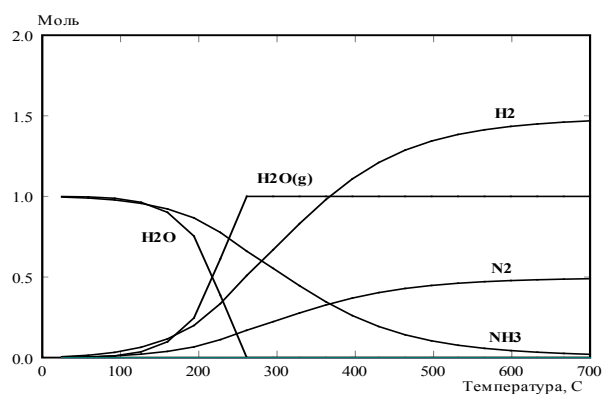


б

Рисунок 3 – Зависимость равновесных число молей компонентов от температуры реакции сероводорода с бензолом (а) и нафталином (б) при давлении 7 МПа



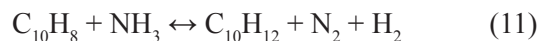
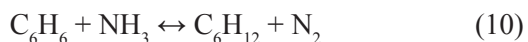
а



б

Рисунок 4 – Температурная зависимость равновесного состава реакций термического разложения NH_3 (а) и NH_4OH (б) при давлении 7 МПа

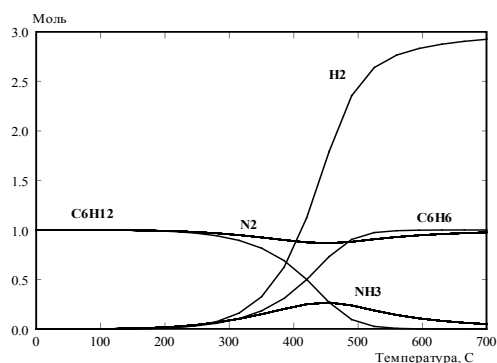
На рисунке 5 приведены зависимость равновесных число молей компонентов от температуры, реакции аммиака с бензолом и нафталином. Реакции идут по схемам:



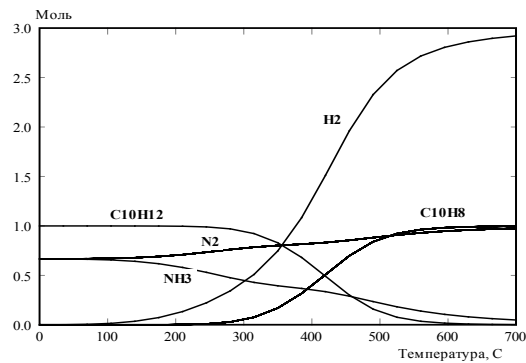
Согласно данным рисунка 5 в среде аммиака реакция гидрирования ароматических колец идет в температурной области ниже $\approx 420^\circ\text{C}$, а дегидрирование выше $\approx 420^\circ\text{C}$. В продуктах реакции об-

разуется молекулярный азот, который инертен в условиях гидрогенизации. Однако сам аммиак при

наличии в реакционной среде неорганических соединений может образовать различные соли.



а



б

Рисунок 5 – Зависимость равновесных число молей компонентов от температуры, реакции аммиака с бензолом (а) и нафталином (б) при давлении 7 МПа

В случае гидроксила аммония реакция гидрирования бензола протекает при относительно

низкой температуре (< 400°C), чем в случае аммиака (рисунок 6)

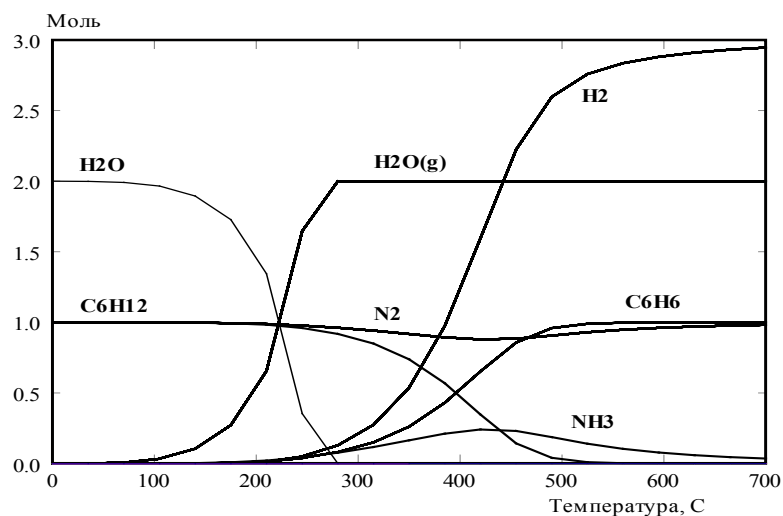
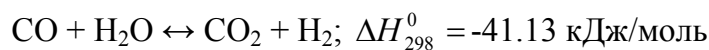


Рисунок 6 – Зависимость равновесных число молей компонентов от температуры, реакции гидроксила аммония с бензолом при давлении 7 МПа

Реакционная среда CO + H₂O. Реакция оксида углерода с водой экзотермическая и ее теп-

ловой эффект в широком интервале от температуры зависит незначительно.



(12)

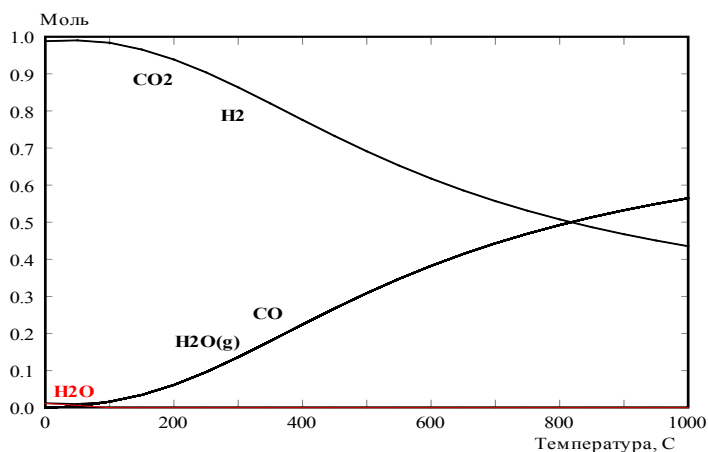
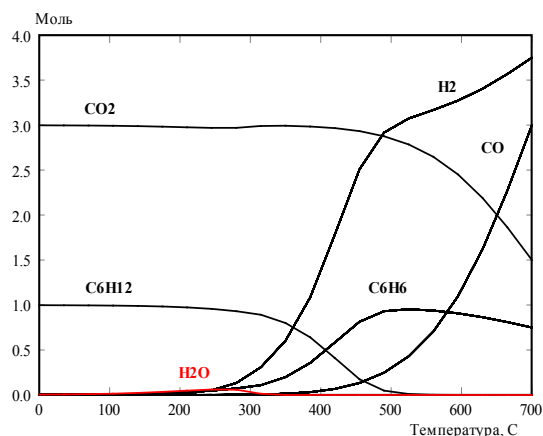


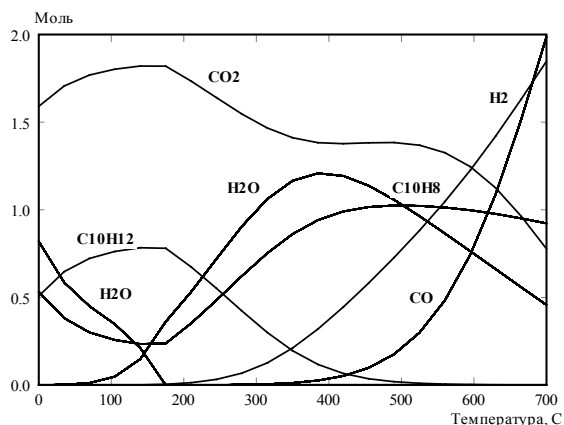
Рисунок 7 – Температурная зависимость равновесного состава реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, при $P = 70$ атм.

На рисунке 7 представлена зависимость равновесного состава реакции (12) от температуры, откуда следует, что с понижением температуры выход водорода увеличивается. Согласно рисун-

ку 8 (а) и (б), в среде $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ реакции гидрирования бензола в циклогексан и нафталина в тетралин термодинамически благоприятны также при низких температурах.



а



б

Рисунок 8 – Зависимость равновесных число молей компонентов от температуры реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ с бензолом (а) и нафталином (б) при давлении 7 МПа

Отметим, что при наличии в реакционной среде CO , H_2O и H_2 в присутствии олефинов и соответствующих катализаторов могут идти различные реакции с образованием кислородсодер-

жащих соединений, например: присоединение оксида углерода и водорода с образованием альдегидов (оксосинтез), оксида углерода и воды с образованием кислот (гидрокарбонилирование)



Среда метан + водяной пар. В промышленности для получения водорода широко применяется реакция взаимодействием метана с водяным паром при температуре около 400°C, давлении 2-3 МПа, в присутствии алюмоникелевого катализатора по реакции:



На рисунке 9 (а) приведена зависимость



не идет, а часть нафталина разлагается и превращается в метан и в окислы углерода.

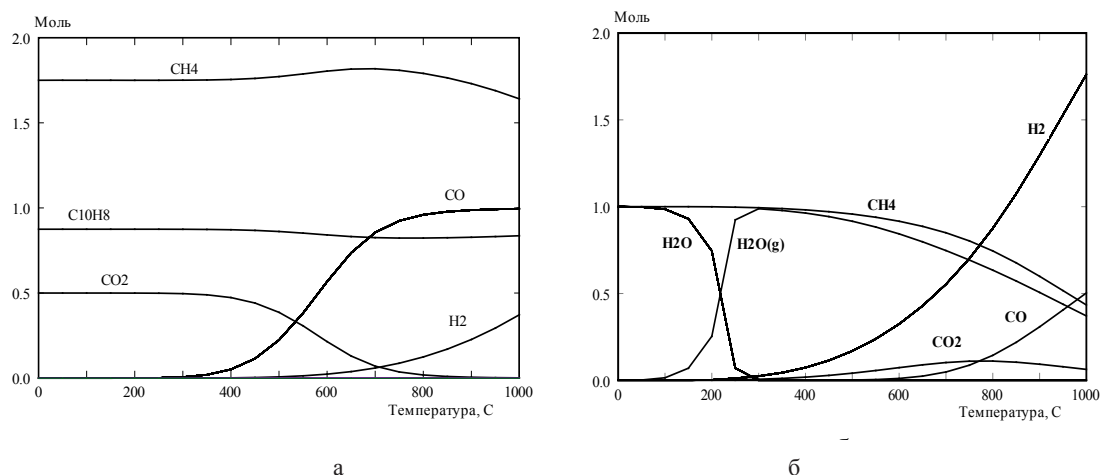
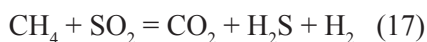


Рисунок 9 – Зависимость равновесных число молей компонентов от температуры реакции метана с водяным паром (а) и реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_8 = \text{продукты}$ (б), при давлении 7 МПа

Интересно отметить, что во всей протяженности температуры метан вступает в реакцию с

двуокисью серы, образуя гидрирующие реагенты H_2S и H_2 по схеме:



Заключение

Проведенные термодинамические исследования показывают, что:

- в среде водорода гидрирование бензола в циклогексан и нафталина в 1,2,3,4-тетрагидронафталин идет при температуре $> 450^\circ\text{C}$ и давлении водорода 7 МПа;
- в среде сероводорода бензол гидрируется при температуре 110°C , а нафталин при 50°C ;
- в среде аммиака реакция гидрирования ароматических колец идет в температурной области

ниже $\approx 420^\circ\text{C}$, а дегидрирование выше $\approx 420^\circ\text{C}$. В продуктах реакции образуется молекулярный азот, который инертен в условиях гидрогенизации. Однако сам аммиак при наличии в реакционной среде неорганических соединений может образовать различные соли;

– в среде $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ реакции гидрирования бензола в циклогексан и нафталина в тетралин термодинамически благоприятны также при низких температурах;

– в среде $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ процесс гидрогенизации мало эффективен.

Таким образом, кроме $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, все рассмотренные среды при подборе соответствующих эффективных катализаторов, могут быть применены

для гидрирования ароматических структур. При этом с практической точки зрения особый интерес представляют случаи $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4 + \text{SO}_2$.

Литература

- 1 Гюльмалиева М.А., Малолетнев А.С., Шпирт М.Я., Гюльмалиев А.М. Электронная структура и каталитические свойства сульфидов молибдена в процессе гидрогенизации угля // Химия твердого топлива, – 2008. – № 4. – 27 с.
- 2 Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону (справочник) / под редакцией В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
- 3 Малина И.К. Развитие исследований в области синтеза аммиака. – М., 1973. – 247 с.

References

- 1 Gyulmaliev A.M., Gyulmalieva M.A., Maloletnev A.S., Shpirt M.Y. Electronic structure and catalytic properties of molybdenum sulfide the hydrogenation of coal. [Elektronnaya struktura i kataliticheskiye svoystva sul'fidov molibdena v protsesse gidrogenizatsii uglya] *Khimia tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2008. no 4. 27 p.
- 2 The rupture energy the chemical bonds. The ionization potentials and electron affinities (directory). Edited by V.N. Kondrateva [*Energiya razryva khimicheskikh svyazei. Potentsialy ionizatsii i srodstvo k elektronu*] (spravochnik). Moscow: Nauka, 1974. 351 p.
- 3 Malina I.K. The development of research in the synthesis of ammonia. [*Razvitie issledovaniy v oblasti sinteza ammiaka*], Moscow, 1973. 247 p.

УДК 66.097.3-039.672

¹А.М. Гюльмалиев, ²А.С. Малолетнев, ³Ж.К. Каирбеков, ³Ж.К. Мылтыкбаева¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, г. Москва²Московский государственный горный университет, Россия, г. Москва³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

E-mail: niinhtm@mail.ru

Электронная структура и активность железо- и никельсодержащих катализаторов при гидрогенизации углей

Рассмотрены термодинамические и квантово-химические аспекты гидрогенизации органической массы угля (ОМУ) с применением в качестве катализаторов соединений железа и никеля. Проведен термодинамический анализ реакций формирования каталитически активных структур катализаторов в условиях гидрогенизации. Неэмпирическим методом Хартри-Фока в базисе СТО 6-311Г выполнен расчет электронной структуры FeO, FeS, FeS₂, NiO и NiS с минимальным числом атомов железа и никеля и активных комплексов с молекулой воды. Оценена сопоставительная каталитическая активность таких комплексов.

Ключевые слова: железо- и никельсодержащие катализаторы, гидрогенизация угля, электронная структура, активность.

А.М. Гюльмалиев, А.С. Малолетнев, Ж.К. Қайырбеков, Ж.К. Мылтықбаева

Көмірді гидрогендеу процесіндегі темір және никель құрамды катализаторлардың электрондық құрылымы мен белсенділігі

Мақалада Fe- және Ni- қосылған катализаторлардың электрондық құрылымдарын теориялық зерттеуі және соның негізінде реакциялық ортаның әсерін байқап отырып, көмірдің органикалық массасын гидрогендеу арқылы сұйылту процесінде олардың салыстырмалы белсенділігі қарастырылған.

Түйін сөздер: темір- және никель құрамды катализаторлар, көмірді гидрогендеу, электрондық құрылым, белсенділік.

A.M. Gyulmaliev, A.S. Maloletnev, Zh.K. Kairbekov

Electronic structure and activity of the iron- and nickel-containing catalysts for the hydrogenation of coal

The paper represents the theoretical investigation of the electronic structure of Fe- and Ni-containing catalysts and their comparative activity at the hydrogenation of coal organic mass. The electronic structure of FeO, FeS, FeS₂, NiO and NiS with the minimum number of atoms of iron and nickel and active complexes with a hydrogen molecule were calculated by non empirical method of Hartree-Fock in SRT 6-311G basis. The comparative catalytic activity of these complexes was evaluated.

Key words: Fe- and Ni-containing catalysts, hydrogenation of coal, the electronic structure, activity.

Введение

Реакционная способность молекулы по отношению к различным реагентам, являясь отнесительной величиной в теоретической химии, характеризуется различными индексами (индексы реакционной способности), которые устанавливаются или по экспериментальным данным (типа эмпирических уравнений Гаммета), или по

результатам квантовохимических расчетов электронной структуры.

Исследования реакционной способности ОМУ проводятся на основе результатов расчета электронной структуры модельных соединений при сопоставлении расчетных величин с соответствующими экспериментальными данными.

Механизм процессов деструктивной гидрогенизации весьма сложен из-за непостоянства

химической структуры органических веществ ископаемых углей. Однако современные представления об их химической структуре позволяют считать, что при гидрогенизации протекают различные типы химических реакций.

Статья посвящена теоретическому исследованию электронных структур Fe и Ni-содержащих катализаторов и на этой основе рассмотрению их сопоставительной активности в процессе гидрогенизационного ожижения органической массы угля с учетом влияния реакционной среды.

Результаты и обсуждение

Каталитическая гидрогенизация органических веществ углей под невысоким давлением водорода (6-10 МПа) характеризуется следующими особенностями:

1. Органическая масса углей (ОМУ) представляет собой набор сложных по структуре органических макромолекул нерегулярного строения,

включающих различные типы химических связей, отличающихся по энергиям [1], следовательно, энергия активации такой системы должна образовывать широкую «энергетическую зону» (рисунок 1). Поэтому совокупный процесс превращения ОМУ складывается из множества разнообразных химических реакций, отличающихся по скорости.

2. Конкретный катализатор ускоряет протекание одной или нескольких реакций, то есть не охватывает всю зону энергии активации. Поэтому, ограничив процесс гидрогенизации определенным отрезком времени и используя разные каталитические системы, можно влиять на состав и выход продуктов гидрогенизации.

3. В конце выбранного отрезка времени вместо термодинамического равновесного состояния можно иметь квазистационарное состояние. Очевидно, что при этом разные катализаторы должны привести к разным квазистационарным состояниям (различным по составу и выходу продуктов превращения ОМУ), образовав «зону квазистационарных состояний» (рисунок 1).

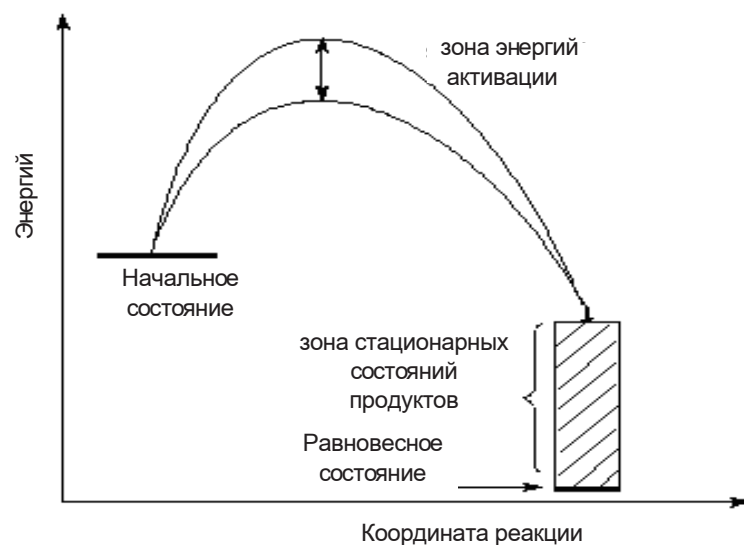


Рисунок 1 – Энергетический профиль процесса каталитической гидрогенизации органической массы угля

4. В процессе гидрогенизации в результате взаимодействия катализатора с органическими и минеральными компонентами угля, а также с компонентами газовой фазы исходная форма катализатора может превращаться в другую. Катализатор подвергается структурным изменениям, в результате чего повышается или снижается его активность.

Из приведенных выше положений следует, что выбор катализатора должен основываться на анализе данных о каталитических свойствах конкретного соединения, способности катализатора активировать водород, а также на данных о его устойчивости в процессе гидрогенизации.

Термодинамический расчет равновесного состава системы уголь + водород (время реак-

ции $\tau = \infty$) показывает, что конечными продуктами превращения органического вещества угля при гидрогенизации будут наиболее устойчивые соединения: метан, оксиды углерода и вода. Однако в реальных условиях процесс не достигает равновесного состояния и оценку состава получаемых продуктов можно рассмотреть в рамках модели при определенных ограничениях и заданных значениях параметров системы: температуры, давления и конечного состава реакционной системы, с исключением, например, из нее углерода [2].

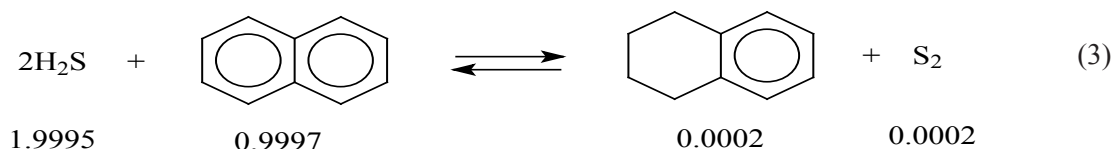
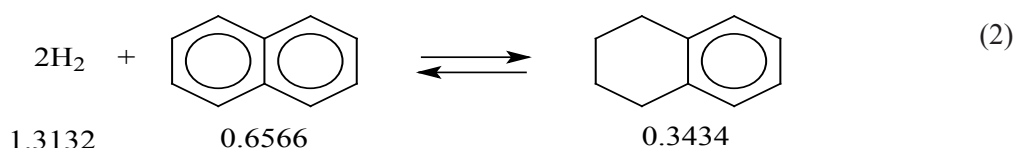
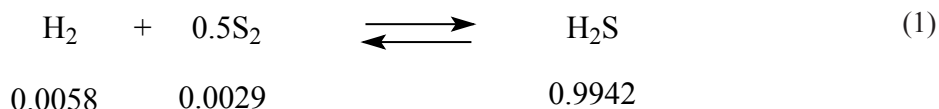
Ниже, на примере Fe- и Ni-содержащих катализаторов, рассмотрены факторы, влияющие на сопоставительную активность этих катализаторов в условиях гидрогенизации.

Каталитические свойства соединений железа при гидрогенизации углей исследованы достаточно подробно, так как Fe-содержащие катализаторы («красный шлам» – отходы глиноземного производства с высоким содержанием Fe_2O_3 , минеральная часть угля с высоким содержанием FeS_2 , различные индивидуальные соединения железа) успешно применяли в промышленных процессах ожижения угля [3-6]. Отмечается [4, 5, 7], что при гидрогенизации углей в зависимости

от парциального давления сероводорода, образующегося в процессе, высокую каталитическую активность проявляют триолит – FeS и пирротин $\text{FeS}_{1\pm x}$, где $x = 0,01-0,14$. Максимальным каталитическим эффектом обладает пирротин.

Установлено, что активность Fe-содержащего катализатора зависит от степени восстановления железа и наличия соединений серы (исходных или добавленных) в реакционной смеси. В присутствии оксидов железа глубина превращения ОМУ существенно возрастает при использовании смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ [7, 8].

Следует отметить, что в реакциях гидрирования сероводород играет роль переносчика водорода. Это хорошо видно из ниже приведенных данных по равновесным числам молей компонентов реакций. При температуре 425°C и давлении 10 МПа водород, полностью вступая в реакцию с исходной или добавленной в процесс серой, образует сероводород. Однако в этих условиях в отличие от молекулярного водорода сероводород является переносчиком водорода, а не донором (цифры под формулами означают равновесные концентрации молей реагирующих веществ):



Активность соединений никеля достаточно хорошо исследована в процессах гидрирования индивидуальных органических веществ. Высокий эффект достигается при использовании ни-

келя в виде высокодисперсного металла с развитой поверхностью («никель Ренея») [9].

В промышленном масштабе металлический никель применяется для гидрирования расти-

тельных жиров с получением маргарина. Сульфид никеля для гидрирования органических соединений используется в меньшей степени. Известны примеры гидрирования бензола, выделенного из каменноугольной смолы, в присутствии никеля в форме NiS [10].

Каталитические свойства соединений никеля в процессах ожижения углей изучены недостаточно. Установлено [10], что при ожижении угля Soya Koishi (Япония) степень конверсии угля в присутствии NiO возрастала до 48,9% по сравнению с 26,7% при проведении процесса без катализатора. При добавлении в газовую фазу 25,0 об.% сероводорода степень превращения угля в присутствии NiO увеличивалась до 80%. При использовании в аналогичных экспериментах в качестве катализатора Fe₂O₃ степень конверсии угля соответственно составляла 28,7% и 57,4%. Приведенные

данные по применению Ni- и Fe-содержащих катализаторов при гидрогенизации углей показывают, что в этих условиях возможно протекание взаимных превращений сульфидов и оксидов этих металлов.

В таблице 1 приведены результаты расчета термодинамических параметров для реакций взаимодействия сульфидов и оксидов Fe и Ni с O₂, S, H₂, H₂S и H₂O: энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS), энергии Гиббса (ΔG) и логарифма константы равновесия lg(K) при различных температурах. Расчет проводили с помощью пакета программ «HSC Chemistry 6». По величине lg(K) реакций можно утверждать, что при термодинамическом равновесии сульфиды Fe и Ni должны образовываться с большей вероятностью, чем их оксиды. В целом, наличие в реакционной среде S, H₂, H₂S и H₂O может существенно влиять на активность катализатора.

Таблица 1 – Термодинамические параметры реакций превращения сульфидов и оксидов Fe и Ni

T, °C	ΔH, кДж	ΔS, Дж/К	ΔG, кДж	lg(K)
FeS + 1,5O₂(g) = FeO + SO₂(g)				
325	-470,506	-80,775	-422,191	36,872
425	-470,874	-81,353	-414,078	30,983
450	-470,901	-81,390	-412,044	29,765
NiS + 1,5O₂(g) = NiO + SO₂(g)				
325	-448,215	-74,042	-403,926	35,277
425	-454,691	-83,981	-396,060	29,635
450	-454,691	-83,980	-393,960	28,459
2FeO + 3S(g) = 2FeS + SO₂(g)				
300	-190,850	-55,960	-158,777	60,549
400	-190,622	-55,566	-153,218	49,749
500	-190,791	-55,798	-147,650	41,740
2NiO + 3S(g) = 2NiS + SO₂(g)				
300	-201,121	-58,527	-167,576	63,904
400	-198,327	-54,265	-161,799	52,535
500	-198,517	-54,531	-156,356	44,202
FeS₂ + H₂(g) = FeS + H₂S(g)				
400	12,865	22,152	-2,047	0,665
500	12,741	21,981	-4,253	1,202
600	12,595	21,803	-6,443	1,613

Продолжение таблицы 1

$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{FeS} + \text{S}$				
400	-11,268	13,708	-20,495	6,655
500	-12,348	12,228	-21,803	6,164
600	-14,153	10,025	-22,906	5,734
$\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$				
300	19,320	21,235	7,149	-2,726
400	17,589	18,443	5,174	-1,680
500	15,762	15,917	3,455	-0,977
$\text{NiS} + \text{H}_2\text{O} = \text{NiO} + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$				
300	24,456	22,519	11,549	-4,404
400	21,441	17,792	9,464	-3,073
500	19,625	15,284	7,808	-2,207

Активность катализаторов гидрогенизации в общем случае зависит от многих факторов. Одним из основных – является их способность образовывать активные комплексы с молекулярным водородом, снижая энергию разрыва H–H связи. Ниже эта задача рассматривается методом квантовой химии.

Согласно результатам термодинамических расчетов при квантово-химическом моделировании взаимодействие молекулярного водорода с Fe- и Ni-содержащими катализаторами рассматривали как сульфиды, так и оксиды этих металлов. В качестве моделей структуры катализаторов выбрали индивидуальные соединения: FeO, FeS, FeS₂, NiO и NiS. Расчет электронной структуры этих соединений и их активных комплексов с молекулярным водородом проводили неэмпирическим методом Хартри-Фока в базисе STO 6-311Г. Во всех рассмотренных случаях обций спин $S = 0$ и мультиплетность $M = 1$.

На рисунке 2 приведены структуры NiS, NiO и их активных комплексов с молекулярным водородом, установленные после оптимизации геометрии, а также распределение эффективных зарядов на атомах. Во всех рассмотренных случаях наблюдается диссоциативная адсорбция H₂ и атом Ni имеет высокий положительный заряд: 0,911 (NiS), 0,799 (NiO), 1,120 (NiS(H₂)) и 1,090 ((NiO(H₂))). В активных комплексах NiS(H₂) и NiO(H₂) атомы водорода расположены симметрично и имеют отрицательные заряды -0,498 и -0,436, соответственно. Образование активных комплексов сопровождается с увеличением положительного заряда на атоме Ni. От атома металла примерно один электрон переходит на молекулу водорода, что должно привести к разрыву связи H–H. Аналогичная картина наблюдается и в случае комплексов Fe-содержащих катализаторов (рисунк 3).

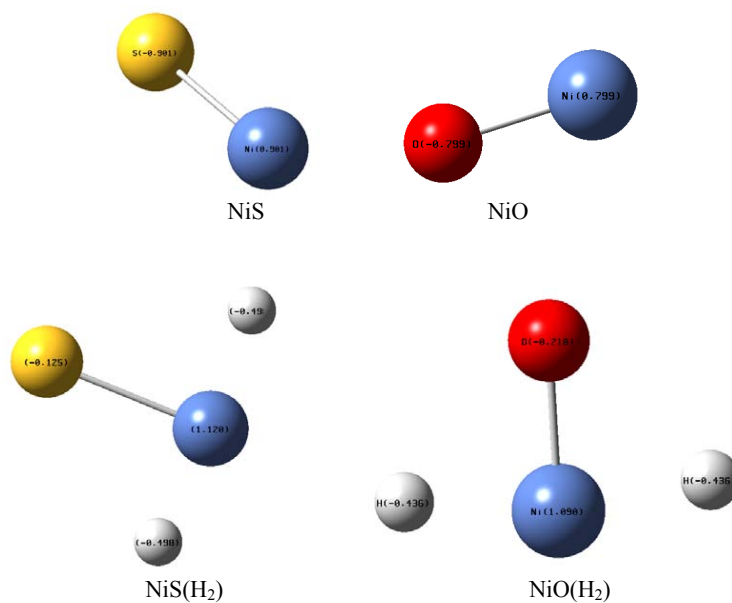


Рисунок 2 – Оптимизированная структура NiS, NiO и активных комплексов Ni-содержащих катализаторов с H_2

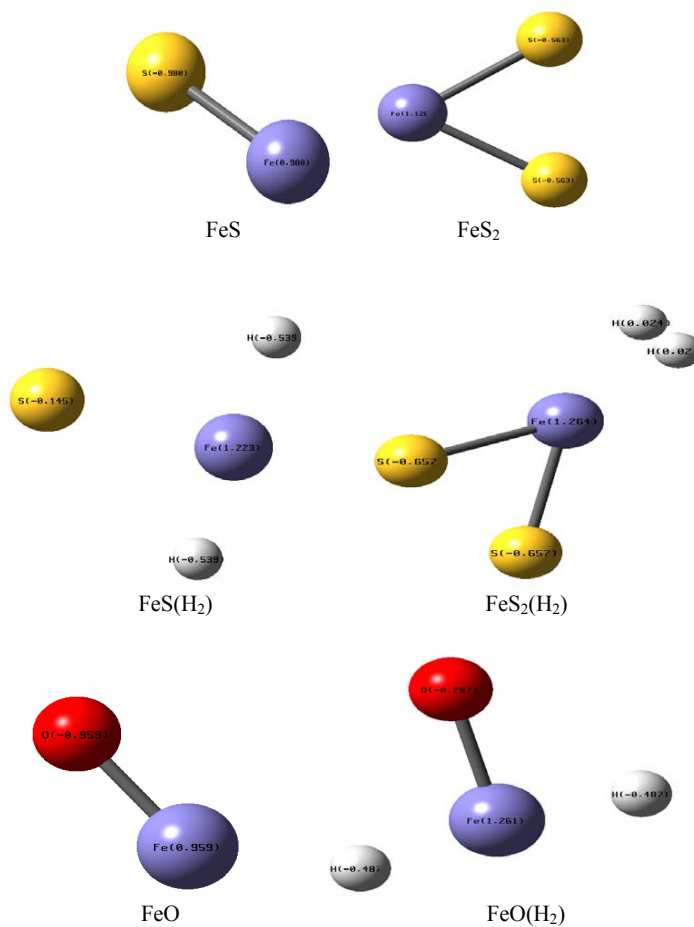


Рисунок 3 – Оптимизированная структура FeS, FeS₂, FeO и активных комплексов Fe-содержащих катализаторов с H_2

Оптимизированные значения межатомных расстояний $R(i, j)$, валентных углов $A(i, j, k)$ и двугранных углов $L(i, j, k, l)$ в Fe и Ni-содержащих катализаторах и в их активных комплексах приведены в таблице 2. Согласно геометрическим данным во всех рассмотренных случаях атомы водорода в активных комплексах расположены симметрично. Расстояние между атомами водорода составляет соответственно: 3,186 Å

(FeO(H₂)), 3,280 Å (FeS(H₂)), 3,100 Å (NiO(H₂)), 3,127 Å (NiS(H₂)). Комплексы имеют плоскую структуру.

Сравнение в активных комплексах эффективных зарядов на атомах водорода с расстоянием между ними позволяет констатировать, что молекула водорода должна легче распадаться на атомы тогда, когда больше отрицательный заряд на атомах водорода и расстояние между ними.

Таблица 2 – Оптимизированные значения геометрических параметров активных комплексов

Активные комплексы*									
NiS(H ₂)		NiO(H ₂)		FeS(H ₂)		FeO(H ₂)		FeS ₂ (H ₂)	
R(1.2)	1.56	R(1.2)	1.56	R(1.2)	1.64	R(1.2)	1.60	R(1.2)**	2.30
R(1.3)	1.56	R(1.3)	1.56	R(1.3)	1.64	R(1.3)	1.60	R(1.3)	2.30
R(1.4)	2.20	R(1.4)	1.74	R(1.4)	2.34	R(1.4)	1.77	R(1.4)	1.94
A(2.1.3)	87.3	A(2.1.4)	82.6	A(2.1.4)	91.5	A(2.1.4)	95.3	R(1.5)	1.94
A(2.1.4)	87.3	A(3.1.4)	82.6	A(3.1.4)	91.5	A(3.1.4)	95.3	A(2.1.3)**	63.7
L(3.1.4.2.)	180.	L(2.1.3.4.)	180.	L(2.1.3.4.)	180.	L(2.1.3.4.)	180.	A(2.1.4)	137.1
-	-	-	-	-	-	-	-	A(3.1.5)	137.1
-	-	-	-	-	-	-	-	A(4.1.5)	22.1
-	-	-	-	-	-	-	-	L(2.1.5.4.)**	180.
-	-	-	-	-	-	-	-	L(3.1.4.5.)	180.

* - Нумерация атомов в активных комплексах следующая:

где X = Fe, Ni и Y = S, O.

** - Межатомные расстояния – R, валентные углы – A и двугранные углы – L.

На рисунке 4 представлена зависимость эффективного заряда на атомах водорода q_H от расстояния между ними R_{H-H} в активных комплексах с координатами: FeO(H₂) {3,186; -0,487}, FeS(H₂) {3,280; -0,539}, NiO(H₂) {3,100; -0,436}, NiS(H₂) {3,127; -0,498}, откуда видно, что между эффек-

тивным зарядом на атомах водорода и расстоянием между ними имеется линейная зависимость:

$$q_H = -0,4605R_{H-H} + 0,9712$$

(коэффициент корреляции равен 0,87).

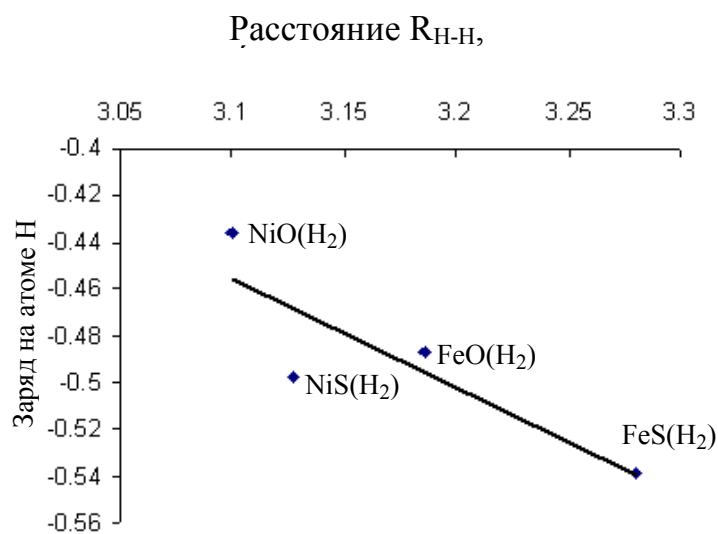


Рисунок 4 – Зависимость эффективного заряда на атомах водорода q_H от расстояния между ними R_{H-H} в активных комплексах

На рисунке 5 представлен потенциал взаимодействия атомов в молекуле H_2 вычисленный по

формуле Марреля, полученной на основе спектроскопических данных [11].

$$E = -D_e [1 + a_1(R - r_0) + a_2(R - r_0)^2 + a_3(R - r_0)^3] \exp(-a_1(R - r_0)),$$

где $D_e = 4,7498$ эВ, $r_0 = 0,7416$ Å, $a_1 = 4,0290$ Å⁻¹, $a_2 = 4,3383$ Å⁻², $a_3 = 3,8260$ Å⁻³.

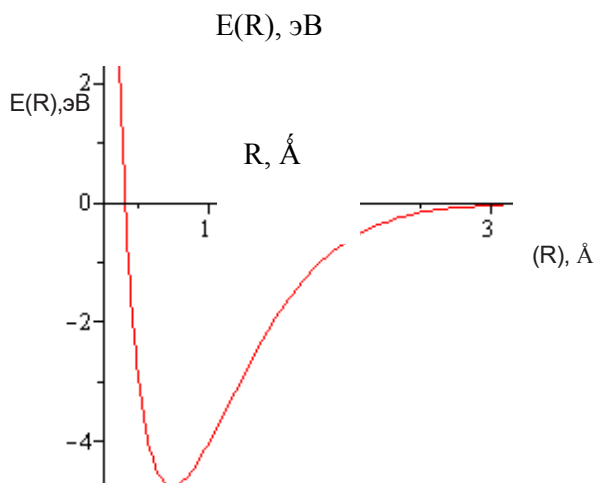


Рисунок 5 – Потенциал взаимодействия атомов в молекуле H_2 $E(R)$ от расстояния R_{H-H}

Из рисунка 5 видно, что при расстоянии между атомами водорода 3 Å потенциал взаимодействия между ними практически равен нулю.

В таблице 3 приведены результаты квантово-

химических расчетов термодинамических функций: внутренней энергии E , энтальпии H , энтропии S , свободной энергии Гиббса G , а также теплоемкости C_v , энергии нулевых колебаний ($h\nu/2$

(h – постоянная Планка, ν – частота нулевых колебаний) Fe- и Ni-содержащих катализаторов и их активных комплексов с молекулярным водородом.

Таблица 3 – Термодинамические параметры Fe- и Ni-содержащих катализаторов и их активных комплексов с молекулярным водородом, рассчитанные по неэмпирическому методу Хартри-Фока в базисе STO 6-311G

Соединения	$h\nu/2$, кДж/моль	$E_{298,15^\circ}$, кДж/моль	$H_{298,15^\circ}$, кДж/моль	$G_{298,15^\circ}$, кДж/моль	$C_{v,298,15^\circ}$, Дж/моль·К	$S_{298,15^\circ}$, Дж/моль·К
FeS	2,54	9,49	11,96	-58,07	26,72	234,90
FeS ₂	7,45	17,23	19,71	-64,53	42,97	282,55
FeO	5,45	11,78	14,26	-51,53	22,82	220,67
FeS(H ₂)	29,94	39,40	41,88	-37,21	39,86	265,28
FeO(H ₂)	31,76	41,03	43,26	-31,80	39,39	252,59
FeS ₂ (H ₂)	52,56	64,94	67,41	-21,38	64,08	297,84
NiS	1,99	9,19	11,67	-59,03	27,52	237,13
NiO	5,45	11,78	14,26	-51,53	23,69	220,67
NiS(H ₂)	32,20	41,40	43,87	-34,38	38,38	262,49
NiO(H ₂)	32,72	41,54	44,02	-30,31	38,17	249,31
H ₂	27,39	33,58	36,07	-2,69	20,79	130,01

Данные таблицы 3 позволяют вычислить значения термодинамических функций реакций образования активных комплексов (таблица 4).

Таблица 4 – Термодинамическая оценка реакций образования активных комплексов Fe- и Ni-содержащих катализаторов с молекулярным водородом

Реакция	$\Delta E_{298,15^\circ}$, кДж/моль	$\Delta H_{298,15^\circ}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,15^\circ}$, Дж/моль·К	$\Delta G_{298,15^\circ}$, кДж/моль
FeS + H ₂ = FeS(H ₂)	-3,67	-6,15	-99,62	23,56
FeO + H ₂ = FeO(H ₂)	-4,33	-7,07	-98,07	22,43
FeS ₂ + H ₂ = FeS ₂ (H ₂)	14,12	11,63	-114,72	45,86
NiS + H ₂ = NiS(H ₂)	-1,38	-3,85	-104,64	27,32
NiO + H ₂ = NiO(H ₂)	-3,82	-5,56	-102,63	23,93

Согласно данным, приведенным в таблице 4, по величине каждой из термодинамических функций ΔE , ΔH и ΔG термодинамическая вероятность образования активных комплексов Fe- и Ni-содержащих катализаторов с молекулярным водородом, которая принимается за их активность, образует следующий ряд:

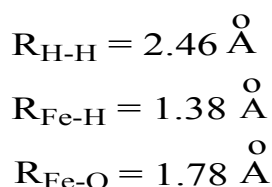
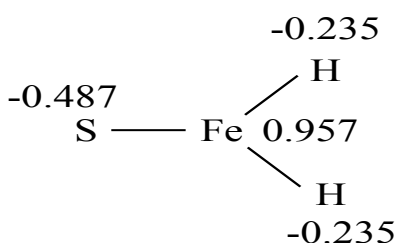
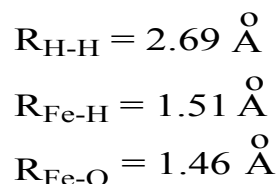
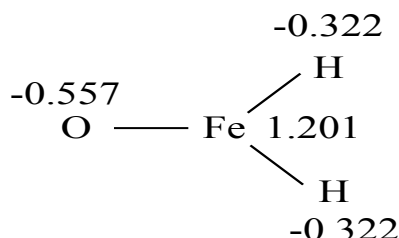


Следует отметить, что этот ряд имеет место при температуре 25°C и может измениться при условиях гидрогенизации, характеризующихся существенно более высокими температурами.

Более детальные расчеты электронной структуры с учетом корреляционной энергии в варианте MP2 проведены для Fe-содержащих катализаторов. Ниже приведены энергии реакций образования активных комплексов, рассчитанные

по величине полной Хартри-Фоковской энергии компонентов с учетом корреляции электронов,

а также эффективные заряды на атомах и меж-
атомные расстояния.



Из приведенных данных следует, что учет корреляционной энергии качественную картину не меняет, то есть вероятность образования активного комплекса, отрицательный эффективный заряд на атомах водорода и расстояние между атомами водорода в случае $\text{FeO}(\text{H}_2)$ больше, чем в случае $\text{FeS}(\text{H}_2)$. Эти результаты еще раз подтверждают, что катализатор FeO лучше активирует водород, чем катализатор FeS.

Заключение

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- согласно рисунку 1 в процессе гидрогенизации из-за множества значений энергий активации ОМУ и возможности изменения состава катализаторов продукты ожижения должны находиться в различных квазистационарных состояниях, не достигая термодинамического равновесия;
- наличие соединений серы в реакционной среде в присутствии водорода увеличивает глу-

бину превращения ОМУ, однако образующийся при этом H_2S с одной стороны является переносчиком водорода (в присутствии молекулярного водорода), а с другой – может существенно повлиять на активность исходных соединений (см. реакции 1-3);

– активность катализаторов гидрогенизации ОМУ зависит от многих факторов: устойчивости состава к продуктам и условиям ожижения (таблица 1), термодинамической вероятности образования активного комплекса с молекулярным водородом, способности снижения энергии разрыва Н–Н и других химических связей;

– выполненные расчеты позволяют сделать заключение о том, что если бы оксидная форма катализаторов на основе никеля и железа была бы стабильна в условиях гидрогенизации, то они бы в большей степени снижали энергию разрыва связи Н–Н в сорбированных молекулах водорода по сравнению с сульфидной формой, то есть оксидная форма обладает большим каталитическим эффектом.

Литература

- 1 Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: МГУ, 2003. – 556 с.
- 2 Гюльмалиев А.М., Гюльмалиева М.А., Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Электронная структура и каталитические свойства сульфидов молибдена в процессе гидрогенизации угля // Химия твердого топлива. – 2008. – №4. – 27 с.
- 3 Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. Теория и практика переработки угля // Алматы: Издательство Білім, 2013. – 496 с.
- 4 Kairbekov Z.K., Myltykbaeva Z.K., Kataeva K.K., Esenalieva M.Z. The industrial catalysts enlarged tests results in the butynediol-1,4 hydrogenation process // European Journal Of Natural Histor. — 2012. – № 5. – P. 19-21.
- 5 Kairbekov Z.K., Eshova Z.T., Myltykbaeva Z.K. Research of mechanochemical processing influence on process of coal hydrogenation // European Journal Of Natural History. – 2012. – № 5. P. 14-16.
- 6 Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые подходы в переработке твердого органического сырья. – Новосибирск.: Наука, 1991. 371 с.
- 7 Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Новикова М.Е. и др. Электронная структура элементов в ископаемых углях // Химия твердого топлива. – 1987. – № 3. 100 с.
- 8 Каирбеков Ж.К., Рябикин Ю.А., Зашквара О.В., Ешова Ж.Т. Парамагнитные свойства бурого угля Кияктинского месторождения до и после его механообработки и облучения электронами. Химия твердого топлива.– 2011. – № 2. – С. 41-43.
- 9 Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. – М.: Мир, 1969. – 592 с.
- 10 Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А. Переработка смесей сырого коксохимического бензола и дистиллятов смолы // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – 67 с.

References

- 1 Gyulmaliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. Theoretical bases of coal chemistry. [Teoreticheskiye osnovy khimii uglya]. Moscow: MSU, 2003. 556 p.
- 2 Gyulmaliev A.M., Gyulmalieva M.A., Maloletnev A.S., Shpirt M.Y. Electronic structure and catalytic properties of molybdenum sulfide the hydrogenation of coal. [Elektronnaya struktura i kataliticheskiye svoystva sul'fidov molibdena v protsesse gidrogenizatsii uglya] *Khimia tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2008, no 4. 27 p.
- 3 Kairbekov Zh.K., Emelyanova V.S., Zhubanov K.A., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov B.B. Theory and practice of coal processing. [Teoriya i praktika pererabotki uglya] Almaty: Bilim, 2013. 496 p.
- 4 Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Kataeva K.K., Esenalieva M.Z. The industrial catalysts enlarged tests results in the butynediol-1,4 hydrogenation process. *European Journal Of Natural History*, 2012. P. 19-21
- 5 Kairbekov Zh.K., Eshova Z.T., Myltykbaeva Zh.K. Research of mechanochemical processing influence on process of coal hydrogenation. *European Journal Of Natural History*, 2012 no 5. P. 14-16
- 6 Kuznetsov B.N., Shchipko M.L., Kuznetsova S.A., Tarabanko V.E. New approaches in the processing of solid organic materials. [Novyye podkhody v pererabotke tverdogo organicheskogo syr'ya.] – Novosibirsk: Nauka, 1991. 371 p.
- 7 Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., Novikova M.E. i dr. Electronic structure of the elements in fossil coals [Elektronnaya struktura elementov v iskopayemykh uglyakh] *Khimia tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 1987, no 4. 100 p.
- 8 Kairbekov Zh.K., Ryabikin Yu.A., Zashvara O.V., Eshova Z.T. Paramagnetic properties of brown coal of Kiyakti deposits before and after machining and electron beam irradiation. [Paramagnitnyye svoystva burogo uglya Kiyaktinskogo mestorozhdeniya do i posle yego mekhanoobrabotki i oblucheniya elektronami.]. *Khimia tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2011, no 2. P.41-43.
- 9 Kotton F., Uilkinson D. Advanced Inorganic Chemistry. [Sovremennaya neorganicheskaya khimiya] – Moscow: Mir, 1969. 592 p.
- 10 Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A. i dr. Processing of mixtures of benzene and crude coking tar distillates [Pererabotka smesey syrogo koksokhimicheskogo benzola i distillyatov smoly]. *Khimia tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2005, no 3. 67 p.

УДК 544.478-03

¹В. С. Емельянова*, ¹Б.Т. Досумова, ¹У. Джатканбаева, ¹Э.М. Шакиев, ²Х. Курокава, ¹Ж.К. Каирбеков, ¹Д.Ж. Мухитова, ¹Т.В. Шакиева, ¹Ж.К. Мылтыкбаева

¹НИИ Новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы

²Университет Саитама, Япония, г. Саитама

*E-mail: niinhtm@mail.ru

Микросферические катализаторы низкотемпературного окисления сульфита натрия кислородом в водных растворах

С помощью современных физико-химических методов (РФД, сканирующая электронная микроскопия, БЭТ, элементный и химический анализ) изучен состав и структура микросферических алюмосиликатов зол тепло-электроцентралей (ТЭЦ). Кинетическим и потенциометрическим методами изучена активность микросфер в реакции окисления Na_2SO_3 кислородом. С помощью ЭПР и Мёссбауэровской спектроскопии установлено, что железо входит в состав ценосфер в двух состояниях Fe^{3+} и Fe^{2+} , при этом в области содержания железа 3-4 масс. % железо (3+) находится в виде одиночных ионов в алюмосиликатной матрице.

Ключевые слова: алюмосиликатные микросферы, зола-унос ТЭЦ, катализатор, окисление, сульфит

V.S.Yemelyanova, B.T. Dosumova, U. Dzhatkanbaeva, E.M. Shakiyev, H. Kurokava, Zh.K. Kairbekov, D.Zh. Muhitova, T. . Shakiyeva, Zh.K. Myltykbaeva

The microspheric catalysts of sodium sulphite low-temperature oxidation by oxygen in water solutions

The composition and structure of the microspheric aluminosilicates of Central Heating and Power Plants (CHPP) ashes is studied with the help of modern physical-chemical methods (XRD, scanning electronic microscopy, BET, elemental and chemical analysis). The microspheres activity in the reaction of Na_2SO_3 oxidation by oxygen is studied by kinetic and potentiometric methods. By means of EPR and Mössbauer spectroscopy it is established that iron enter into the composition of cenospheres in two states Fe^{3+} and Fe^{2+} , thus, in the field of the iron content 3-4 wt. % the iron (3+) is in the form of single ions in an aluminosilicate matrix.

Key words: aluminosilicate microspheres, CHPP fly ash, catalyst, oxidation, sulfite.

В.С. Емельянова, Б.Т. Досумова, У. Джатканбаева, Э.М. Шакиев, Х. Курокава, Ж.К. Қайырбеков, Д.Ж. Мухитова, Т.В. Шакиева, Ж.К. Мылтыкбаева

Сулы ерітіндіде натрий сульфитын оттегімен төмен температурада тотықтыру процесінің микросфералық катализаторлары

Заманауи физика-химиялық әдістер (РФЗ, сканерлейтін электронды микроскопия, БЭТ, элементті және химиялық талдау) арқылы ЖЭС күлдегі микросфералық алюмосиликаттардың құрамы мен құрылымы зерттелген. Кинетика және потенциометрия әдістерімен натрий сульфитін оттегімен тотықтыру реакциясындағы микросфералардың белсенділігі анықталған. ЭПР- және Мёссбауэр-спектроскопия арқылы ценосфера құрамында темір екі күйінде (Fe^{2+} және Fe^{3+}) кездесетіндігі дәлелденген. Темір 3-4 масс.% болған жағдайда темір (3+) алюмосиликатты матрицада жеке ион түрінде болатындығы анықталған.

Түйін сөздер: алюмосиликатты микросфералар, ЖЭС ұшатын күл, катализатор, тотықтыру, сульфит.

Введение

Большинство областей производства на современном этапе развития требуют использования новых экологически чистых и

функциональных материалов. Существует немало материалов, долгое время использующихся ограниченно из-за недостатка информации об их свойствах и возможностях применения. К таким материалам относятся

и пустотелые или полые алюмосиликатные микросферы.

Полые микросферы – обобщенное название мелкозернистых наполнителей, имеющих различное происхождение и применение, но обладающих следующими общими свойствами: размер, как правило, менее 0,5 мм; форма – пустотелая сфера; материал, как правило, – алюмосиликатное стекло. Характерными свойствами, благодаря которым данный вид дисперсных материалов требует выделения в группу, являются малый размер, сферическая форма, легкость и химическая инертность.

Основой для образования техногенных микросфер – зольных алюмосиликатных микросфер (ЗАМ) – являются пылеугольные котлы ТЭС.

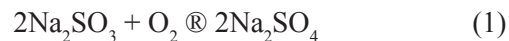
В полости микросфер находятся преимущественно CO_2 , N_2 и в незначительном количестве H_2O [1], однако при их попадании в воду при гидроудалении содержание воды во внутренней полости увеличивается до 86 % (об.) [2].

Стоимость отдельных видов ЗАМ может достигать 5-10 долларов за килограмм. Затраты на их переработку (сбор, сушка и классификация) не превышают 0,1 доллара за килограмм. Поэтому предприятия, имеющие доступ к такому ресурсу, как всплывшие на поверхность прудов отстойников ЗАМ, оставляют без внимания остальные компоненты золошлаков. Комплексная переработка отходов ТЭС и выделение из золы-уноса не только самых легких, но и более тяжелых, не всплывающих на поверхности воды (толстостенных) ЗАМ, мелкодисперсных компонентов, обладающих пуццолановыми свойствами, недожога, ферросилициевых и железистых микро-шариков сделала бы переработку отвалов рентабельным и, помимо рационального использования вторичных ресурсов, решала бы также экологическую проблему [3].

В последнее время наметилась тенденция использования микросфер в нефтехимии [4] в качестве катализаторов крекинга и гидроблагораживания нефтяных дистиллятов.

В данной статье впервые приведены результаты использования микросфер золы-уноса

в качестве катализатора низкотемпературной активации кислорода на примере модельной реакции окисления сульфита натрия в водном растворе:



Эксперимент

Фазовый состав алюмосиликатных микросфер (ценосфер) определяли используя метод Ритвельда на порошковом Рентгеновском дифрактометре Ultima IV (Rigaki) с твердотельным детектором и двухпозиционным графитовым монохроматором для $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0,15406$ нм), мощность генератора 40 кВ и 40 мА, интервал измерения (2θ); $10-70^\circ$, скорость сканирования 4° мин^{-1} .

Строение оболочки ценосфер изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi High-Technologies Corporation, S-2400 с ускоряющим напряжением 15 кВ.

Удельную поверхность ценосфер рассчитывали по полным изотермам низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ, измеренным на приборе Bell SORP (Bell Japan Inc.).

Элементный и химический анализ проводили, используя рентгенофлуоресцентный спектрометр Thermo Fisher Scientific K/K/ Flash EA 1112.

В Университете Saitama опыты проводили во встряхиваемом изотермическом реакторе по поглощению кислорода.

В НИИ Новых химических технологий и материалов кинетику окисления сульфита натрия кислородом изучали в стационарных условиях, используя стеклянный безградиентный термостатированный реактор типа «утка» (рисунок 1), снабженный потенциометрическим устройством. Кинетический режим обеспечивали интенсивным встряхиванием реактора (300-400 качаний в минуту), объем жидкой фазы составлял не более 40 см^3 , при общем объеме реактора 180 см^3 . За скоростью реакции следили по поглощению кислорода из соединенной с реактором термостатированной бюретки.

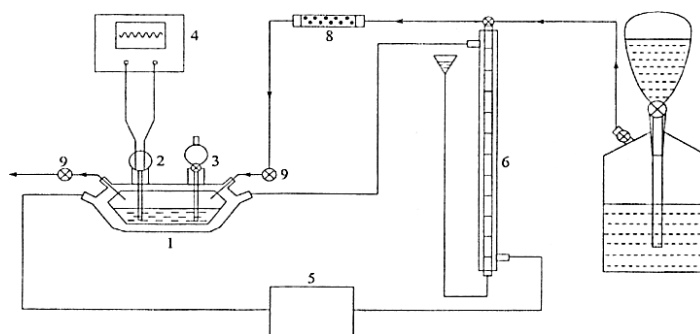


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки

Компоненты системы вносили в следующем порядке: в реактор помещали вещества, взаимодействие между которыми ограничивается равновесными процессами в жидкой фазе, либо скоростью которых можно пренебречь по сравнению со скоростью изучаемой реакции. Затем в реакторе создавали заданную атмосферу кислорода. Реактор встряхивали до установления постоянного, в пределах погрешности эксперимента, объема газовой фазы, после чего через стеклянный кран быстро вводили остальные компоненты системы. Этот момент принимали за начало реакции. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$ с помощью термостата U-10. Потенциал измеряли опущенным в раствор платиновым электродом по отношению к каломельному полуэлементу с помощью потенциометра и пересчитывали по водородной шкале.

Когда скорость поглощения кислорода становилась ниже 0,1 мл/мин, реакцию считали

законченной, раствор из реактора сливали и анализировали.

Состав катализатора исследовали, используя ИК-спектрометр Vertex-70 (Brucker).

Результаты и обсуждение

Микросферические алюмосиликатные катализаторы для реакции (1) готовили на основе микросфер (ценосфер), выделенных из летучих зол энергетических углей. В данной работе сбор микросфер осуществляется с поверхности воды пруда-накопителя золоотвала ТЭЦ-2 (Алматы), работающей на углях Экибастузского месторождения.

Фазовый состав микросфер представлен в основном кварцем и муллитом (рисунок 2). Размеры микросфер варьируются от 20 до 250 мкм, предел прочности на сжатие 150-280 кг/см², твердость по шкале Мооса – 5-6.

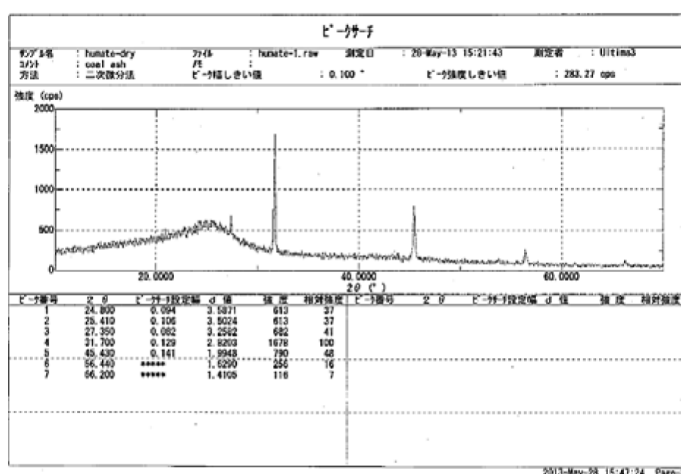


Рисунок 2 – Дифрактограмма гидроудаленной золы ТЭЦ-2 г. Алматы

Типичные микроснимки выделенных алюмосиликатных микросфер представлены на рисунке 3.

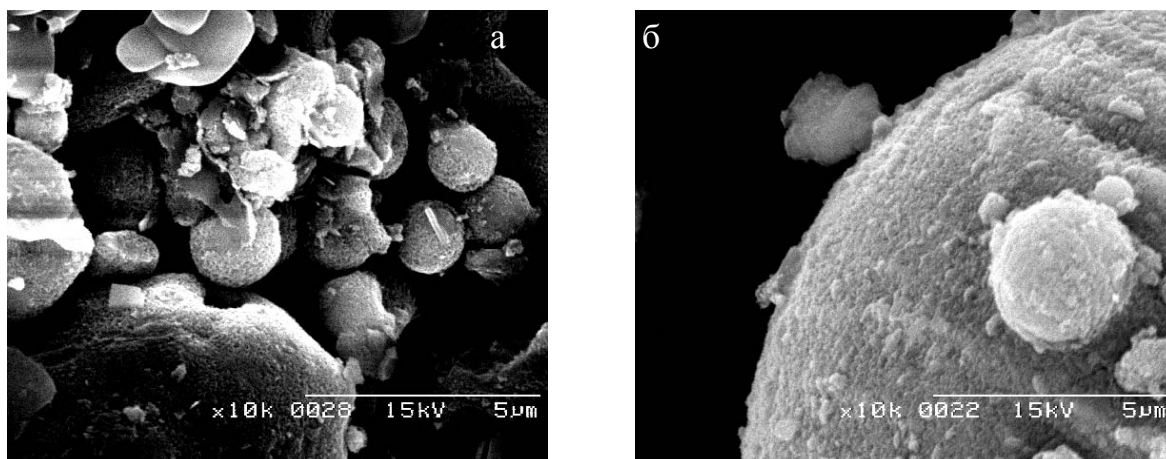


Рисунок 3 – Электронные микрофотографии алюмосиликатных микросфер, выделенных из золы ТЭЦ-2 г. Алматы

Таблица 1 – элементный и химический состав алюмосиликатных микросфер (ценосфер), масс. %.

Оксид	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P
Исход.	26,41	59,73	0,87	2,15	1,19	5,51	0,82	0,539
Опыт №17	26,06	57,49	1,58	1,15	1,07	4,94	3,59	0,566
Опыт №18	25,36	56,78	1,86	1,82	1,11	5,66	3,74	0,536

Химический состав (таблица 1) представлен оксидами алюминия, кремния, железа, кальция и титана (~95 масс. %).

Основные результаты исследования микросферических катализаторов окисления сульфита натрия кислородом суммированы в таблице 2.

Результаты таблицы свидетельствуют о том, что степень конверсии и скорость процесса зависят от концентраций компонентов системы Na₂SO₃ – Al–O–Si–Fe – H₂SO₄ – H₂O. В оптимальных условиях степень превращения Na₂SO₃ достигает 100%, максимальная скорость поглощения кислорода достигает 6,8 мл/мин. В большинстве случаев зависимость скорости окисления Na₂SO₃ от исходных концентраций компонентов имеет экстремальный характер (рисунок 4).

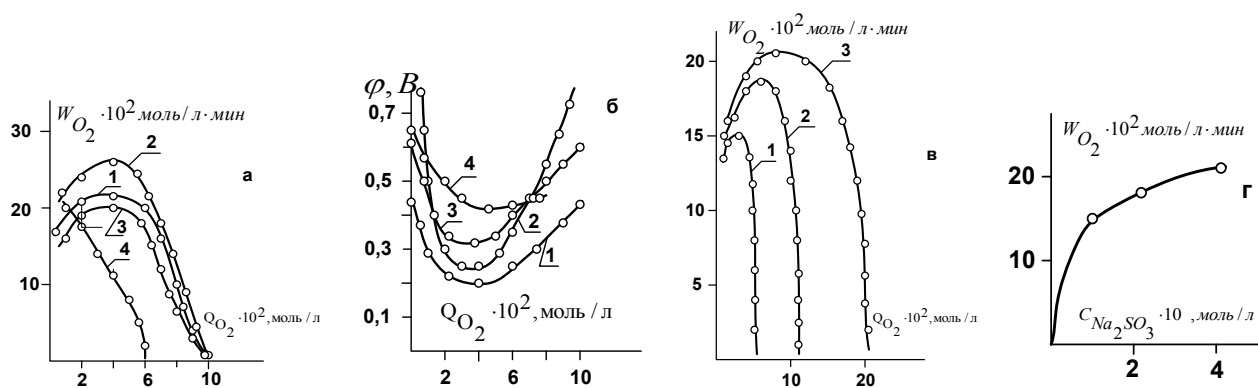
Типичные конверсионные кривые в координатах $W_{O_2}=f(O_{O_2})$, где W_{O_2} – скорость поглощения кислорода в моль/л·мин.; O_{O_2} – количество поглощенного кислорода в моль/л,

а также потенциметрические кривые в координатах $\varphi=f(O_{O_2})$, где φ (В) – потенциал платинового электрода по отношению к каломельному представлены на рисунках 2 и 3. Исходный редокс-потенциал системы Na₂SO₃ – Al–O–F Si–e – H₂SO₄ – H₂O находится в интервале 0,8-0,45В, причём $dj/dC_{Na_2SO_3} < 0$, dj/dC_{FeSO_4} проходит через максимум, $dj/dT > 0$. Эти результаты позволяют предположить, что редокс-определяющей парой в данном случае является пара Fe³⁺/Fe²⁺. Конверсионные кривые в координатах $W_{O_2}=f(Q_{O_2})$ (рисунок 4а, в) и потенциметрические кривые в координатах $\varphi=f(O_{O_2})$ (рисунок 4б) показывают, что с введением Na₂SO₃ в систему редокс-потенциал резко уходит в катодную область на 0,5-0,25В, и сразу начинается поглощение кислорода. Скачок потенциала зависит от соотношения компонентов в системе. В процессе опыта потенциал возвращается в анодную область, в оптимальных условиях – к исходному значению.

Таблица 2 – Окисление сульфита натрия кислородом в присутствии микросферического катализатора

№ опыта	Навеска зола, г	$C_{Na_2SO_3}$, моль/л	CH_2SO_4 , моль/л	, моль/л	t, °C	Степень превращения Na_2SO_3 , %	W_{O_2} , max, мл/мин
1	0	0,4	-	-	40,0	100,0	0,6
2	0,1	0,4	-	-	40,0	100,0	5,4
3	0,5	0,4	-	-	40,0	100,0	4,4
4	1,0	0,4	-	-	40,0	100,0	4,0
5	2,0	0,4	-	-	40,0		3,4
6	0,1	0,2	-	-	40,0	100,0	4,8
7	0,1	0,1	-	-	40,0	100,0	3,6
8	0,1	0,2	$1 \cdot 10^{-4}$	-	40,0	100,0	4,0
9	0,1	0,2	$0,5 \cdot 10^{-5}$	-	40,0	100,0	4,6
10	0,1	0,2	$1 \cdot 10^{-5}$	-	40,0	100,0	6,8
11	0,1	0,2	10^{-2}	-	40,0	79,0	3,8
12	0,1	0,2	-	-	40,0	100,0	4,8
13	0,1	0,2	-	$1,75 \cdot 10^{-2}$	40,0	100,0	5,2
14	0,1	0,2	-	$5,2 \cdot 10^{-2}$	40,0	100,0	3,8
15	0,1	0,2	-	$8,75 \cdot 10^{-2}$	40,0	100,0	3,0
16	* 1,0	0,8	2,0	-	30,0	88,0	0,2
17	* 1,0	0,7	3,0	-	30,0	80,0	0,4
18	* 1,0	0,8	2,0	-	60,0	50,0	0,2

* Экспериментальные результаты получены в Университете Саитама (Япония)



$T = 313K$, $P_{O_2} = 0,1 \text{ МПа}$;
а, б: $C_{Na_2SO_3} = 0,2 \text{ моль/л}$, $CH_2SO_4 \cdot 10^2 \text{ моль/л}$: 1 – 1,75, 2 – 3,50, 3 – 5,25, 4 – 7,0
в, г: $C_{Na_2SO_3}$: 1 – 0,1, 2 – 0,2, 3 – 0,4 моль/л

Рисунок 4 – Окисление сульфита натрия кислородом в присутствии микросферических алюмосиликатов

В запредельных условиях потенциал остаётся на определённом значении, не возвращаясь к исходному, для этих же условий (кривая 4 на рисунке 4а) наблюдается нарушение стехиометрии реакции (1).

На рисунке 4в представлены конверсионные кривые, полученные при варьировании $C_{Na_2SO_3}$ в интервале от 0,11 до 0,4 моль/л. В изученном интервале концентраций сульфита натрия наблюдается линейная зависимость между ко-

личеством поглощённого кислорода и исходной концентрацией Na_2SO_3 . Во всём изученном интервале сохраняется соотношение $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} / Q_{\text{O}_2} = 2$ и соответствие стехиометрии реакции (1). Зависимость (рисунок 4г) скорости поглощения кислорода (W_{O_2} при $Q_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}$ от $\sum Q_{\text{O}_2}$) описывается уравнением (2):

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_1 \cdot \beta_1 \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{1 + \beta_1 \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}, \quad (2)$$

где β – константа сорбции Na_2SO_3 на поверхности алюмосиликатных микросфер. На сорбирование Na_2SO_3 указывают и данные таблицы 1: при концентрациях Na_2SO_3 , равных 0,6–0,8 моль/л, резко возрастает содержание общей серы (от 0,87 до 1,58 масс. %). В этих условиях,

когда вся поверхность микросферы закрыта сульфитом натрия (рисунок 3б), резко падает скорость поглощения кислорода (от 6,8 до 0,2 мл/мин.) в опытах 16, 18 (таблица 1).

Представленные закономерности аналогичны полученным нами при окислении сульфита натрия кислородом в присутствии закреплённых на полиэтиленимин комплексов железа (рисунок 5). Для реакции (1) в системе FeSO_4 – ПЭИ – H_2O детально изучена и количественно описана кинетика процесса, определены константы образования и константы скорости промежуточных комплексов, изучены электронные спектры, рассчитаны и охарактеризованы полосы поглощения, квантово-химическим методом рассчитаны структурные и энергетические характеристики промежуточных комплексов и показано, что промежуточный активный комплекс имеет структуру:

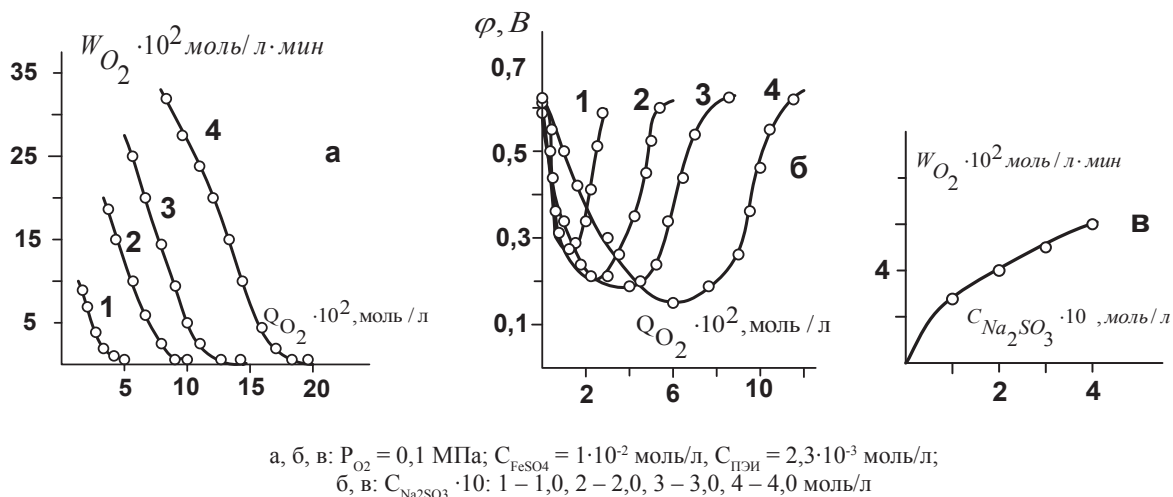


Рисунок 5 – Окисление сульфита натрия кислородом в системе FeSO_4 – ПЭИ – H_2O

Для изучения микросферических композиций мы использовали спектральные методы. На рисунке 6 представлен ИК-спектр алюмосиликатного катализатора. Наблюдается интенсивная полоса поглощения в интервале частот 1200–1000 см^{-1} . Этот интервал частот характерен для групп Si–O, Al–O, Si–O–Al: ν 1100, 1066, 1022, 1050, 900 см^{-1} . Полосы поглощения в низкочастотной области спектра от 668 до 614 см^{-1} относятся к Fe–O в группе Fe_2O_3 .

Для исследования форм и состояния железа

в составе стекол (магнитоупорядоченные фазы и твердые растворы с участием катионов Fe^{3+}) успешно применяется метод ЭПР. В связи с этим электронный магнитный резонанс использовался в качестве одного из методов определения состояний железа в ценосферах. В типичном спектре ЭПР ценосфер наблюдается узкая линия с g-фактором 4,3, а также широкая линия, являющаяся суперпозицией двух симметричных сигналов с g-факторами 2,20–2,06 (I) и 2,2–2,3 (II). Аналогичные сигналы наблюдались, например в работах [5].

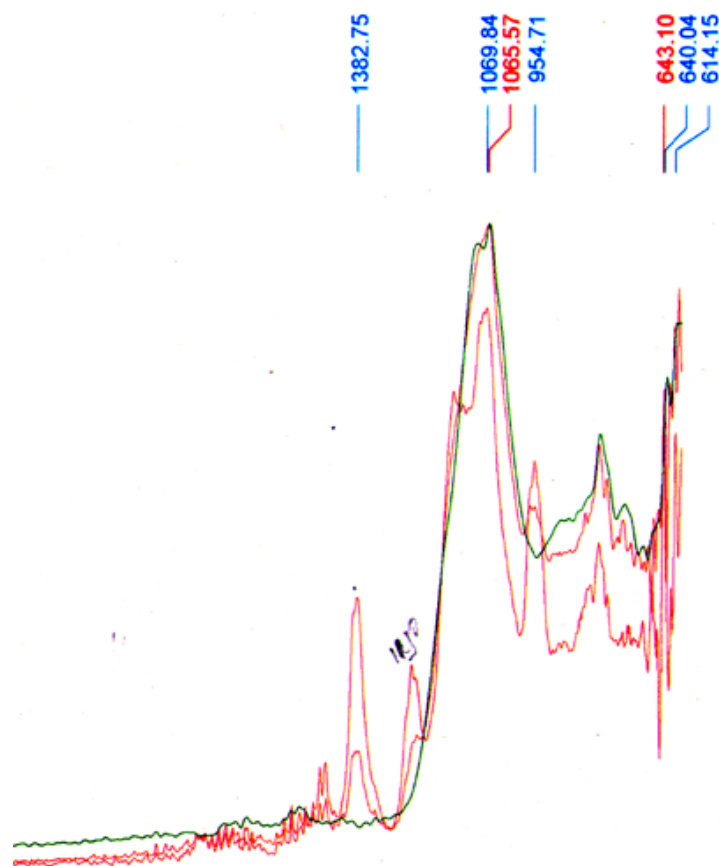


Рисунок 6 – ИК-спектр микросферических алюмосиликатов, выделенных из золы ТЭЦ-2 г. Алматы

В соответствии с литературными данными сигнал в области $g = 4,3$ следует приписать одиночным ионам Fe^{3+} , находящимся в кристаллических полях низкой симметрии и, в частности, в силикатных стеклах. Широкие сигналы I и II связаны с присутствием в ценосферах магнитоупорядоченных фаз, обуславливающих появление ферромагнетизма. Такими фазами в ценосферах могут являться кристаллические соединения со структурой шпинели в двух крайних формах: твердые растворы на основе магнетита Fe_3O_4 , присутствие которого обнаружено в наиболее магнитных образцах методом РФА, а также феррита Mg или Mn ($g = 2.2-2.10$). В связи с тем, что реальный состав этих фаз, скорее всего, соответствует твердым растворам на их основе, то обозначения Fe_3O_4 (магнетит) и $MeFe_2O_4$ (шпинель) используются в дальнейшем достаточно условно.

В области малых содержаний железа (до

3-4 масс. % Fe_2O_3) две вышеуказанные линии ($g = 2,0-2,3$) являются близкими к симметричным (суперпарамагнитное состояние). С увеличением содержания железа в ценосферах появляется дополнительное поглощение в области низких магнитных полей, приводящее к анизотропии сигнала магнитного резонанса. При рассмотрении особенностей ферромагнитных фаз возможны следующие варианты: 1) размеры отдельных частиц этих фаз меньше типичных размеров доменов (монокристаллическое приближение); 2) размеры отдельных частиц больше размера отдельного домена, характерного для данных фаз (поликристаллическое приближение).

В первом случае используются различные подходы для описания спектров электронного магнитного резонанса отдельного домена. Феноменологический подход связан с описанием движения магнитного момента во внешних магнитных полях в целом. При этом в зависимости от соотношения энергий

теплового движения частиц и анизотропного взаимодействия магнитного момента с внешним полем, возможно усреднение анизотропии частицы (явление «суперпарамагнетизм») или появление анизотропной уширенной линии.

Данные ЭПР показывают, что железо (3+) находится в основном в двух формах: одиночные ионы Fe^{3+} в стекле и в частицах магнитоупорядоченной фазы шпинельной структуры размером 30-50 Å при содержании железа 3-4 масс. % Fe_2O_3 . При содержании железа в ценосферах ниже 2 масс. % Fe_2O_3 железо (3+) находится преимущественно в форме одиночных ионов.

Мёссбауэровские исследования ценосфер показали, что в ценосферах с содержанием более 7 масс. % Fe_2O_3 железо входит в состав двух фаз – дефектного магнетита (67%) и фазы, по параметрам близкой к разупорядоченному ортосиликату монтчеллита $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ (33%). Дефектный магнетит при комнатной температуре находится в двух магнитных равнозаселенных состояниях: ферримагнитное и суперпарамагнитное. Подрешетки магнетита разбавлены диамагнитным замещением. Диамагнитное разбавление и малый размер шпинельных образований приводит к суперпарамагнитному состоянию и разрушению быстрого электронного обмена между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} в В – подрешетки магнетита.

Ценосферы с меньшей концентрацией Fe_2O_3 (3-4 масс.%) содержат железо в составе шпинели (47%) и ортосиликата (53%). Шпинель находится в парамагнитном состоянии при комнатной температуре. В силикате железо в двухвалентном состоянии занимает октаэдрическую позицию

типа М2.

На основе анализа результатов можно отметить следующие особенности суперпарамагнитной фазы железа по сравнению с магнетитом.

Железо смешанной валентности не обнаружено. Вероятно, быстрый электронный обмен $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, свойственный стехиометрическому магнетиту, разрушается совместным действием диамагнитного разбавления и дефектностью малых шпинельных областей.

Из изменения заселенностей позиций железа при уменьшении концентрации железа в ценосферах следует, что катионы Fe^{3+} обогащают тетраэдрическую подрешетку, вытесняя Al^{3+} в октаэдрическую подрешетку.

Ионы Fe^{3+} , обнаруженные методом ЭПР в стеклофазе в виде одиночных центров, вероятно, имеют малую заселенность и/или параметры их сверхтонкой структуры близки к параметрам Fe^{3+} (6) в шпинели.

По данным термодинамических расчетов, электронного парамагнитного резонанса и Мёссбауэровской спектроскопии ценосфер энергетических золь установлено, что железо входит в состав ценосфер в двух состояниях – Fe^{3+} и Fe^{2+} , при этом в области содержания железа 3-4 масс.% Fe_2O_3 железо (3+) находится преимущественно в двух формах – одиночных ионов в стекле и частиц суперпарамагнитной фазы со структурой шпинели размером 30-50 Å, диспергированных в алюмосиликатном стекле. Подрешетки суперпарамагнитной шпинели диамагнитно разбавлены ионами Al^{3+} . Ценосферы с содержанием более 7 масс. % Fe_2O_3 имеют в своем составе также магнитную фазу на основе дефектного магнетита.

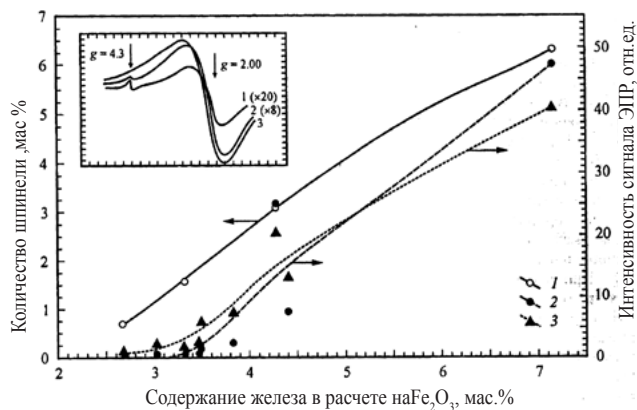


Рисунок 7 – Зависимость содержания шпинельных фаз в ценосферах по данным ЭПР

Заключение

Таким образом, нами на примере окисления сульфитанатриякислородом изучены активность, состав, структура модифицированных микросфер, выделенных из энергетических зол. Показано, что на базе алюмосиликатных микросфер формируется наноразмерный железный катализатор, способный при низкой температуре 30-60°C окислять Na_2SO_3 до Na_2SO_4 . Оптимальными размерами активных частиц катализато-

ра являются 40-50 нм. Удельная поверхность катализатора, вычисленная по полным изотермам низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ, составляет 12,6 м²/г. Интегральный объем пор составляет 0,57 мл/г.

Разработанный катализатор испытан в процессе очистки газов от SO_2 на пилотной вихревой установке производительностью 2 м³/час на модельных газовых смесях SO_2 -Ar, содержащих до 1 об. % SO_2 . Результаты показали, что при скорости подачи газа 10000-15000 час⁻¹ степень удаления SO_2 составляет

87-95%.

Литература

- 1 Honaker R.Q. Final technical report: Holistic approach to fly ash: bi-products recovery // Southern Illinois University. – 1997. – № 96, 1/3.1A-24. – 98 p.
- 2 Кизельштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглюз А.Л., Париды С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.
- 3 Костогрыз К.П., Хвастухин Ю.И., Когута Н.К. Комплексная утилизация топливосодержащих отходов // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: Сборник научных статей XIV Международной научно-практической конференции Т.2 / УкрГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2006. – С. 290-296.
- 4 Копытов М.А., Головки А.К. Термический крекинг мазута в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315, № 1. – с. 83-86.
- 5 Аншиц Н.Н., Верещагина Т.А., Баяков О.А., Саланов А.Н., Аншиц А.Г. Природа наночастиц кристаллических фаз в ценосферах и морфология их оболочки // Физика и химия стекла – 2004. – Т.30, №3. – С. 334-345.

References

- 1 Honaker R.Q. Final technical report: Holistic approach to fly ash: bi-products recovery. Southern Illinois University. 1997. 96. № 1/3.1A-24. 98 p.
- 2 Kizelynteyn L.Ya., Dubov I.V., Shpitsgluz A.L., Parida S.G. Components of harms and slags of TPS. [Komponenty zol i shlakov TES] Moscow: Energoatomizdat, 1995. 176 p.
- 3 Kostogryz K.P., Hvastuhin Yu.I., Koguta N.K. Complex utilization of fuel-bearing wastes [Kompleksnaya utilizatsiya toplivosoderzhashchikh otkhodov]. Ecology and health of human. Protection of air and water basins. Utilization of wastes: Collection of scientific articles of XIV International scientifically-practical conference. 2 [Ekologiya i zdorov'e cheloveka. Okhrana vozdušnogo i vodnogo basseynov. Utilizatsiya otkhodov: Sbornik nauchnykh statey XIV Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Tom 2]. UkrGNTTs "Energestal". Kharkov: Rayder, 2006. P. 290-296.
- 4 Kopytov M. A., Golovko A.K. Thermal cracking of mazout in the presence of magnetic fractions of microspheres of energetical ashes [Termicheskiy kreking mazuta v prisutstvii magnitnykh fraktsiy mikrosfer energeticheskikh zol]. Novosti Tomskogo politekhnicheskogo universiteta – News of Tomsk polytechnic university. 2009, 315(1). P. 83-86.
- 5 Anshits N.N., Vereshchagina T.A., Bayukov O.A., Salanov A.N., Anshits A.G. Nature of crystal phases nanoparticles in cenospheres and morphology of their shell [Priroda nanochastits kristallicheskich faz v tsenosferakh i morfologiya ikh obolochki]. Fizika i khimiya stekla – Glass Physics and chemistry, 2004. 30(3). P. 334-345.

УДК 533.9.004.14 + 621.039.6

В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко*

Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, Казахстан, г. Алматы
Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы
Институт проблем горения, НТО Плазмотехника, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: ust@physics.kz

Переработка топлив в плазмохимических реакторах

Представлены результаты многолетних исследований плазмохимических технологий пиролиза, гидрогенизации, термохимической подготовки к сжиганию, газификации, радиационно-плазменной и комплексной переработки твердых топлив, включая урансодержащие сланцы, и крекинга углеводородных газов. Термохимическая подготовка топлива к сжиганию осуществляется в плазменно-топливной системе, представляющей собой реакционную камеру с плазмотроном, а остальные плазменные технологии топливоиспользования – в плазмохимическом реакторе совмещенного типа номинальной мощностью 100 кВт, в котором зона тепловыделения от электрической дуги совмещена с зоной химических реакций.

Ключевые слова: плазмотрон, плазменный реактор, топливо, термохимическая подготовка к сжиганию, пиролиз, газификация, гидрогенизация, комплексная переработка угля.

V.E. Messerle, A.B. Ustimenko

Fuel processing in plasma-chemical reactors

The results of long-term studies of plasma-chemical technology of pyrolysis, hydrogenation, thermo-chemical pre-combustion, gasification, plasma radiation and complex processing of solid fuels, including uranium-bearing shales, and cracking of hydrocarbon gases are presented. Thermo-chemical preparation of fuel for combustion is carried out in a plasma-fuel system which is a reaction chamber with a plasma torch while the remaining fuel use plasma technology are carried out in a plasma-chemical reactor of combined type with nominal capacity of 100 kW in which the zone of heat release from an electric arc is combined with the zone of chemical reactions.

Key words: plasma torch, plasma reactor, fuel, thermochemical pre-combustion, pyrolysis, gasification, hydrogenation, complex processing of coal.

В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко

Плазмохимиялық реакторларда отынды өңдеу

Жұмыста көміртектес газдардың крекингінің, қатты отынның радиациялық тозанды және толық өңделуінің, пиролиздің, гидрогенизациялануының, жағуға термохимиялық дайындаудың, газификациялаудың плазмалық технологияларының ұзақ жылдық зерттеулерінің нәтижелері келтірілген. Отынды жағуға термохимиялық дайындау, плазмотрон мен реакциялық камерадан тұратын плазмалық-отындық жүйеде жүзеге асады, ал қалған плазмохимиялық технологиялар шектік қуаты 100 кВт, химиялық реакциялар зонасы доғаның жылу бөліну зонасымен біріктірілген плазмохимиялық реакторда жүзеге асады.

Түйін сөздер: плазмотрон, плазмалық реактор, отын, жағуға термохимиялық дайындау, пиролиз, газификациялау, гидрогенизациялау, отынды жүйелі өңдеу.

Мировая энергетика в настоящее время и на обозримую перспективу (до 2100 г.) ориентирована на использование органического топлива, главным образом низкосортных углей, доля которых в выработке электроэнергии составляет 40%, а тепловой – 24%. В этой связи разработка технологий их эффективного и экологически

чистого использования является приоритетной задачей современности. Рассматриваемые плазмохимические технологии переработки топлив отвечают этим требованиям. В последнее время актуальность плазмохимических технологий переработки топлив возрастает еще больше в связи с истощением запасов нефти и газа, снижени-

ем качества твердых топлив и темпов прироста мощностей АЭС.

В настоящей работе представлены результаты многолетних исследований плазмохимических технологий пиролиза, гидрогенизации, термохимической подготовки к сжиганию, газификации, гибридной (радиационно-плазменной) и комплексной переработки твердых топлив, а также крекинга углеводородных газов [1-6]. Применение этих технологий для получения целевых продуктов (водород, технический углерод, углеводородные газы, синтез-газ, ценные компоненты минеральной массы углей, включая редкоземельные элементы) соответствует современным эколого-экономическим требова-

ниям, предъявляемым к базовым отраслям промышленности. Плазмохимические технологии переработки твердых топлив отличаются, главным образом, различными концентрациями газа-окислителя (воздуха, водяного пара, диоксида углерода, кислорода), обусловленные различными значениями коэффициента избытка окислителя α_{ox} (таблица 1). В таблице значение $\alpha_{ox}=0$ соответствует пиролизу угля, а $\alpha_{ox}=1$ – полной газификации угля при использовании воздуха в качестве окислителя. Следует отметить, что теоретически необходимое количество воздуха для сжигания 1000 кг этого угля составляет 5250 кг, т.е. почти в 2,5 раза больше, чем для его полной газификации ($\alpha_{ox} = 1,0$).

Таблица 1 – Состав воздушно-угольных смесей

Номер смеси	α_{ox}	Масса, кг	
		уголь	воздух
1	0	1000	0
2	0,17	1000	360
3	0,30	1000	640
4	0,50	1000	1067
5	0,75	1000	1600
6	1,00	1000	2133

На рисунках 1 и 2 представлен характерный равновесный состав газовой и конденсированной фаз при плазмохимической переработке низкосортного каменного угля зольностью 40 % и теплотой сгорания 16632 кДж/кг при $\alpha_{ox}=0,5$. Газовая фаза в основном представлена синтез-газом ($CO+H_2$), термодинамически устойчивым к побочным продуктам процесса газификации. Концентрации балластирующих примесей H_2O и CO_2 снижаются до нуля при увеличении температуры до 1400 К. Азотсодержащие вещества представлены в основном молекулярным азотом. При повышении температуры выше 1750 К концентрация H_2 за счет его диссоциации падает, а в газовой фазе появляется атомарный водород (H), концентрация которого увеличивается с температурой и достигает при 4000 К 23,34 %. Минеральные компоненты в газовой фазе представлены в основном алюминием (Al) и кремнием (Si). Концентрация углерода в конденсированной фазе снижается за счет его газификации

в интервале температур 800-1200 К. В интервале температур 1200-1600 К его концентрация практически не меняется в связи с отсутствием свободного кислорода в газовой фазе. В интервале температур 1600-1800 К концентрация углерода резко снижается за счет его участия в реакциях восстановления оксидов железа и кремния с образованием их карбидов (Fe_3C и SiC). С увеличением температуры (1800-2600 К) все минеральные компоненты выходят в газовую фазу в форме следующих газообразных веществ: Al, Si, SiS , Fe, Al_2O , SiC_2 и др.

Технология плазмохимического крекинга заключается в нагреве углеводородных газов в электродуговом совмещенном реакторе до температуры их пиролиза (1900-2300 К) с образованием в едином технологическом процессе высокодисперсного технического углерода и водорода. Из рисунка 3 видно, что практически во всем диапазоне температур в газовой фазе преобладает водород с концентрацией, близкой к 20

масс. %. В интервале температур 2500-5000 К в газовой фазе присутствует ряд углеводородов (C_3H , C_2H_2 , C_4H_2 и др.), которые с повышением температуры диссоциируют на составляющие

их элементы: водород и углерод. Конденсированный углерод ($C(s)$) полностью переходит в газовую при температуре выше 3200 К.

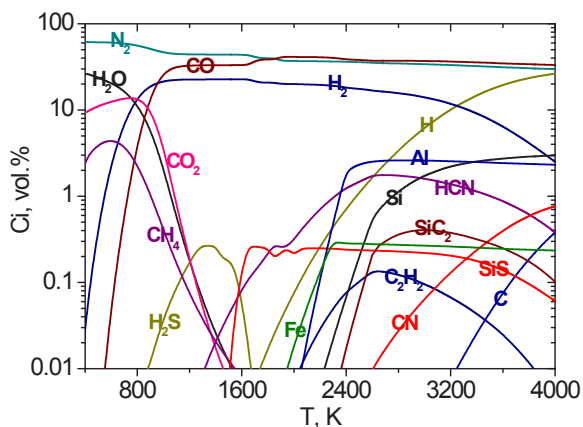


Рисунок 1 – Зависимость концентраций органических и минеральных компонентов в газовой фазе от температуры плазмохимической переработки твердого топлива.

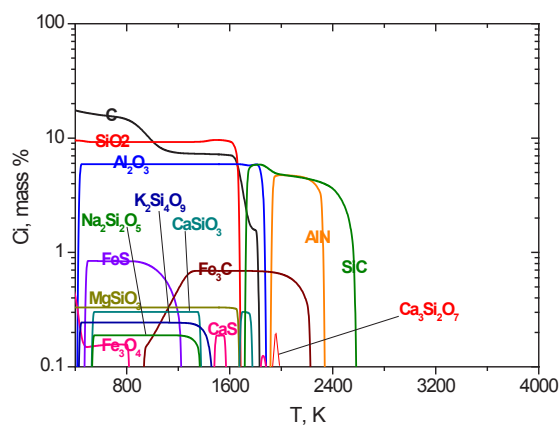


Рисунок 2 – Зависимость концентраций углерода и минеральных компонентов в конденсированной фазе от температуры плазмохимической переработки твердого топлива.

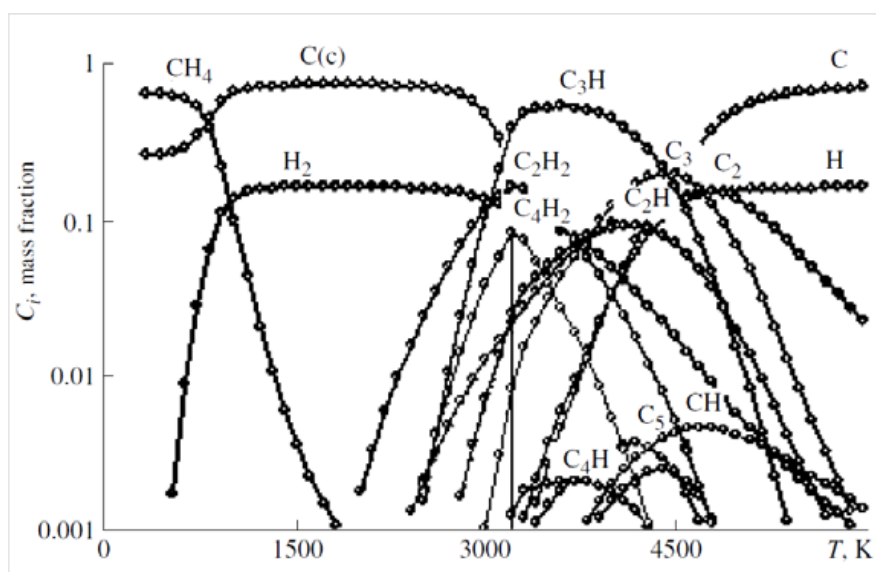


Рисунок 3 – Температурная зависимость состава продуктов плазмохимического крекинга пропанобутановой смеси

Плазмохимическая гидрогенизация твердых топлив, представляющая собой пиролиз угля в водородной среде, позволяет получить из дешевых низкосортных углей путем их обработки водородной плазмой ацетилен и другие непредельные углеводороды (этилен C_2H_4 , пропилен C_3H_6 ,

этан C_2H_6 и др.) [5]. Плазмохимическая гидрогенизация угля является новым и малоизученным процессом прямого получения ацетилена и алкенов в газовой фазе в отличие от традиционных процессов гидрогенизации (ожижения) углей.

В результате экспериментов по гидрогени-

зации низкосортного угля в плазмохимическом реакторе (рисунок 4) при его мощности 50 кВт и расходах угля 3 кг/ч и пропанобутановой смеси 150 л/ч получен газ следующего состава, масс. %: $C_2H_6=50$, $C_2H_2=30$, $C_2H_4=10$.

Плазменное воспламенение углей основано на плазмохимической подготовке топлив к сжиганию, результатом которой является образование из низкосортного угля высокорекреационного двухкомпонентного топлива (горючий газ и коксовый остаток), состав которого представлен на рисунках 1 и 2. Высокореакционное двухкомпонентное топливо образуется уже при $T = 900-1200$ К, что позволяет проводить данный процесс при сравнительно низких удельных энергозатратах (0,05-0,4 кВт ч/кг угля) и эффективно использовать на ТЭС для безмазутной растопки котлов и стабилизации горения пылеугольного факела [3, 5, 6]. На рисунке 5 показан процесс самовоспламенения высокорекреационного двухкомпонентного топлива (ВДТ) в открытом пространстве.

Плазменная газификация, радиационно-плазменная и комплексная переработка углей для получения синтез-газа и ценных компонентов из минеральной массы углей исследовались на универсальной экспериментальной установке (рисунок 4). С экологической точки зрения эти технологии наиболее перспективны. Их сущность состоит в нагревании угольной пыли электродуговой плазмой, являющейся окислителем, до температуры полной газификации, при которой органическая масса угля превращается в экологически чистое топливо - синтез-газ, свободный от частиц золы, оксидов азота и серы. При комплексной переработке углей одновременно с газификацией органической массы в том же реакционном объеме происходит восстановление оксидов минеральной массы угля углеродом коксового остатка (рисунок 2) и образование ценных компонентов, таких как технический кремний, ферросилиций, алюминий и карбосилиций, а также микроэлементы редких металлов: уран, молибден, ванадий и др.

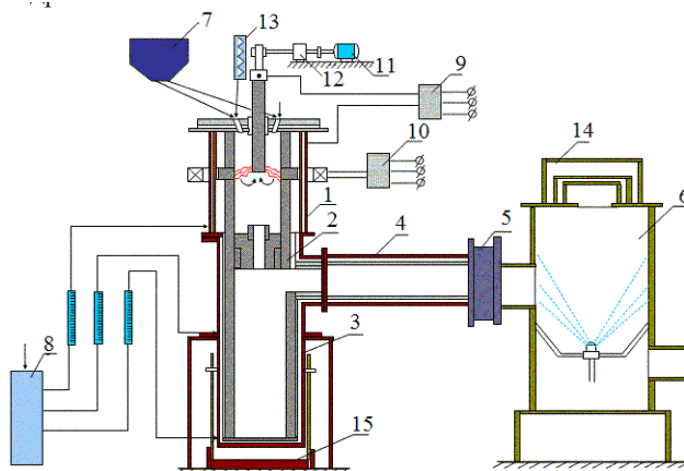


Рисунок 4 – Схема установки для плазмохимической переработки топлива: 1 – плазмохимический реактор; 2 – диафрагма и камера разделения газа и шлака; 3 – шлакоосборник; 4 – камера окисления; 5 – диафрагма; 6 – водяной скруббер; 7 – подача твердого топлива; 8 – система водяного охлаждения; 9, 10 – система электроснабжения; 11, 12 – система подачи центрального электрода; 13 – парогенератор; 14 – предохранительный клапан; 15 – подъемник шлакоосборника



Рисунок 5 – Факел ВДТ (расход угля 1 т/ч)

На основе сведения материального и теплового балансов были найдены интегральные показатели процесса. В таблице 2 представлены характерные результаты плазменно-паровой газификации низкосортного бурого угля зольностью 28 % и теплотой сгорания 13180 кДж/кг. Выход синтез-газа составил 95,2%, степень газификации углерода 92,3 % и степень обессеривания угля – 95,2 %.

Степень восстановления проб твердого остатка из различных узлов установки для

плазмохимической переработки топлива и специальной ванны расплава около графитовой диафрагмы 2 (рисунок 4) представлена в таблице 3. Из таблицы видно, что восстановленный материал обнаружен в шлаке и представлен в виде ферросилиция, карбидов кремния и железа. Максимальная степень восстановления оксидов минеральной массы угля наблюдается в шлаке со стенок электродуговой камеры реактора в зоне максимальных температур и достигает 47 %.

Таблица 2 – Интегральные характеристики плазменной газификации низкосортного бурого угля

T, K	$Q_{уд},$ $кВт \times ч/кг$	CO	H_2	$X_C, \%$	$X_S, \%$
		Объемные %			
3100	5,36	45,8	49,4	92,3	95,2

Таблица 3 – Степень восстановления (Θ) минеральной массы угля

Место отбора проб	T, K	$\Theta, \%$
Шлак из ванны расплава	2600-2800	8,5-44,0
Шлак со стенки дуговой камеры	2600-2900	16,5-47,3
Материал из шлакоборника	2000-2200	6,7-8,3

При радиационно-плазменной переработке угольная пыль подвергалась предварительной активации электронным пучком, а затем перерабатывалась в плазмохимическом реакторе 1 (рисунок 4). Эксперименты выполнялись в плазменном газификаторе номинальной мощностью 100 кВт. В результате проведенных измерений материального и теплового балансов процесса были получены следующие интегральные показатели: среднемассовая температура 2200-2300 К и степень газификации углерода 82,4-83,2 %. Выявлено заметное положительное влияние предварительной электронной активации пылеугольного топлива на выход синтез-газа в процессе его переработки. Выход синтез-газа при термохимической подготовке к сжиганию необработанной угольной пыли составил 24,5 %, а в случае электронной активации угля выход синтез-газа достиг 36,4 %, что на 48 % выше.

Сущность плазменной технологии получе-

ния оксидов урана, молибдена и ванадия из твердого топлива состоит в переработке его смеси с водяным паром в плазмохимическом реакторе 1 (рисунок 4) [6]. Процесс извлечения урана, молибдена и ванадия из угля (сланца) с использованием плазменного нагрева осуществляется следующим образом (рисунок 6). Угольная пыль из бункера 1 и водяной пар из парового котла 2 с массовым отношением уголь – водяной пар, равным 8-12, поступает в плазмохимический реактор 3. В реакторе 3 пароводяная плазма нагревает угольную пыль до температуры 2500-2900 К. По мере нагрева угля происходит газификация органической массы сырья и возгонка содержащихся в минеральной части соединений ванадия, молибдена и урана в виде оксидов в газовую фазу, состоящую в основном из синтез-газа. Затем двухфазный плазменный поток (газовая фаза + расплавленный шлак) поступает в камеру разделения газа и шлака 4 (рисунок 6), отку-

да шлак поступает в шлакосорбник 5, а газовая фаза направляется в серию теплообменников 6, 8, 10 для ступенчатого охлаждения и сепаратной конденсации целевых продуктов. В теплообменнике 6 газовая фаза охлаждается до температуры 2300-2400К, при которой конденсируются оксиды молибдена (Mo_nO_m) и улавливаются в приемнике 7. Из теплообменника 6 газы поступают в теплообменник 8, где охлаждаются до $T = 2000\text{--}2200\text{ K}$, при которой конденсируются оксиды

урана (U_nO_m) и улавливаются в приемнике 9. Из теплообменника 8 оставшиеся отходящие газы попадают в теплообменник 10, где их температура снижается до $T=1800\text{--}1900\text{K}$, при которой конденсируются оксиды ванадия (V_nO_m) и улавливаются в приемнике 11. Из теплообменника 10 синтез-газ поступает в блок утилизации 12. В таблице 4 приведены результаты экспериментов по плазменной переработке урансодержащего сланца, содержащего 0,02 % урана.

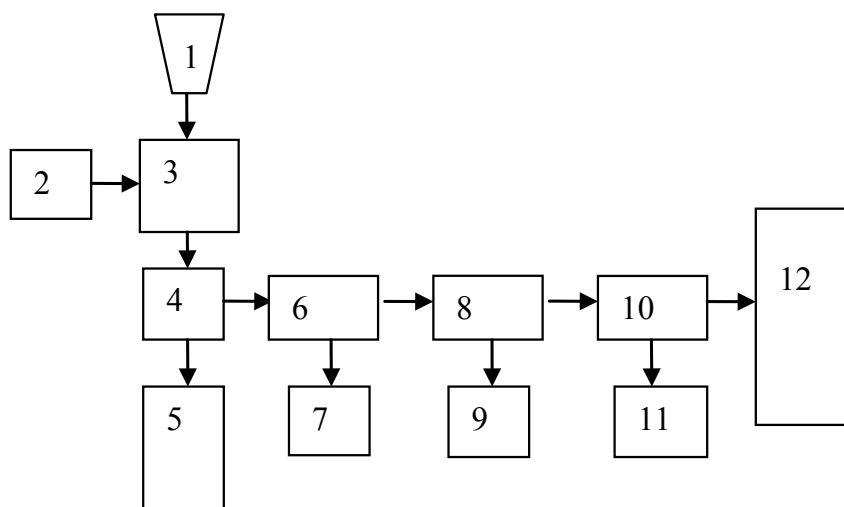


Рисунок 6 – Блок-схема плазменного процесса извлечения урана, молибдена и ванадия из угля: 1 – бункер пыли, 2 – парогенератор, 3 – плазмохимический реактор, 4 – камера разделения газа и шлака, 5 – шлакосорбник, 6, 8, 10 – теплообменник, 7, 9, 11 – приемник конденсата, 12 – блок утилизации отходящих газов

Таблица 4 – Интегральные показатели плазменной переработки урансодержащего сланца

№ опыта	$G_{\text{тп}}, \text{ кг/ч}$	$G_{\text{пар}}, \text{ кг/ч}$	$\gamma = \frac{G_{\text{пара}}}{G_{\text{тп}}}$	$T_{\text{ср}}, \text{ K}$	$Q_{\text{уд}}, \text{ кВт ч/кг}$	$X_{\text{U}}, \%$	$X_{\text{Mo}}, \%$	$X_{\text{V}}, \%$	$X_{\text{C}}, \%$
1	5,82	0	0	2900	2,84	48,0	54,5	58,6	56,2
2	8,40	0	0	2500	1,93	25,7	34,5	41,7	54,6
3	6,60	0,60	0,09	2700	2,20	78,6	79,0	81,3	66,4
4	4,33	0,40	0,09	3150	3,04	23,6	24,3	29,0	70,4

Эксперименты по плазменному пиролизу (крекингу) пропанобутановой газовой смеси были проведены в плазмохимическом реакторе номинальной мощностью 100 кВт (рисунок 4). В экспериментах расход пропанобутановой смеси составлял 300 л/мин, а электрическая мощность плазмохимического реактора 60 кВт [5]. Во вре-

мя экспериментов водород и сажа разделялись в водоохлаждаемой камере разделения газовой и конденсированной фаз 2. Водород удалялся в камеру окисления 4, а технический углерод высаживался на стенках реактора, медных водоохлаждаемых спиральных коллекторах, расположенных под крышкой и на выходной диа-

фрагме реактора, а также в сажесборнике 3. После завершения экспериментов был произведен отбор проб из вышеуказанных узлов реактора. Физико-химический анализ проб технического углерода проводился с помощью просвечивающего электронного микроскопа, который показал, что продукты плазменного пиролиза пропанобутановой смеси, сконденсированные на поверхности графитовых электродов плазменного реактора, представляют собой различные наноуглеродные структуры преимущественно в форме «колоссальных» нанотрубок (рисунок 7), обладающих высокой электропроводностью и механической прочностью, в 30 раз превышающей прочность кевларовой ткани [5]. На негативе 9091 проба в основном состоит из круп-

ных «мохнатых» углеродных нанотрубок диаметром около 100 нм и длиной, превышающей 5 мкм. На негативе 9094 видны колоссальные углеродные нанотрубки с включением внутри металлической фазы каплевидной формы. Их диаметр достигает 300 нм. Негатив 9104 представляет «коленчатую» углеродную нанотрубку с диаметром 200 нм и более с внутренней перегородкой. Колоссальные нанотрубки могут представлять собой структуры в форме «октопуса» (негатив 9110). Диаметр такого октопуса в месте своего разветвления составляет около 400 нм. Характерно, что толщина стенок колоссальных нанотрубок может варьироваться от 30 нм (негатив 9104) до 100 нм (негативы 9094 и 9110).

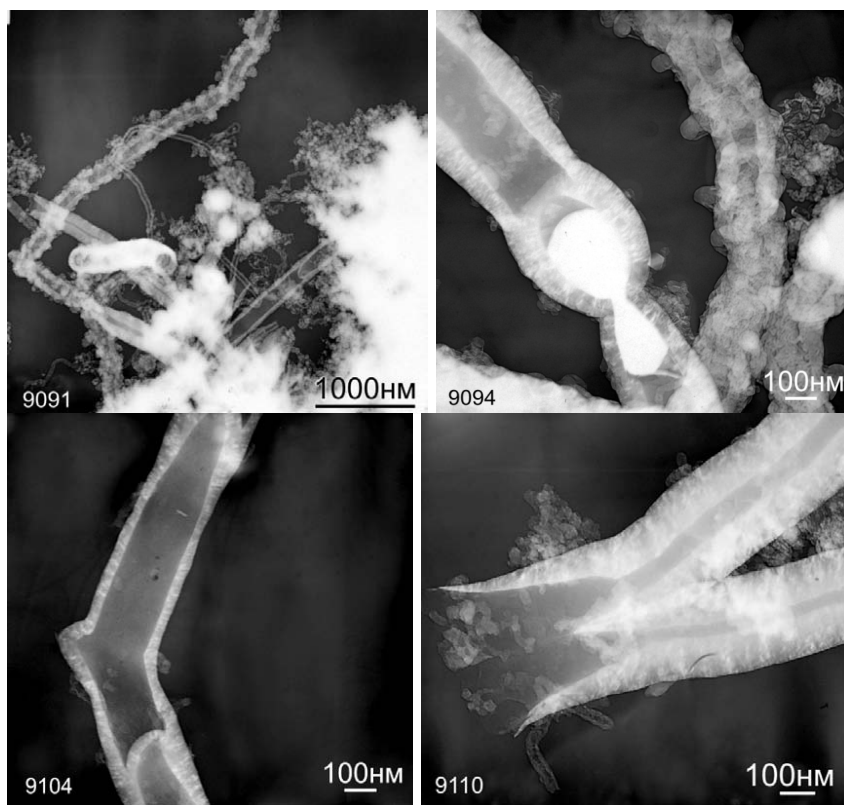


Рисунок 7 – Фотографии наноуглеродных структур, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Результаты экспериментов подтвердили возможность получения водорода и конденсированного углерода, содержащего наноструктуры в виде колоссальных углеродных нанотрубок. На основании полученных результатов разработано техническое решение по созданию пилотной

установки мощностью 1 МВт и производительностью по исходному природному газу 330 нм³/ч для осуществления плазмохимического крекинга углеводородных газов. Ожидаемый выход целевых продуктов составит 74% технического углерода (171 кг/ч) и 25% водорода (58 кг/ч).

В таблице 5 обобщены результаты исследований плазмохимической переработки твердых и газообразных топлив. Массовые отношения твердое топливо / окислитель варьируются в интервале 1,3-2,75, отношение уголь / водород составило 10 кг/кг, а расход пропанобутановой смеси для переработки в плазмохимическом реакторе мощностью 60 кВт составляет 18 м³/ч. Среднемассовые температуры процессов варьировались от 800 до 3200 К. Поскольку плазмохимическая подготовка угля к сжиганию основана на частичной газификации (степень конверсии 15-30 %), то температуры (800-1200 К) и удельные энергозатраты на этот процесс (0,05–0,40 кВт·ч/кг) невысокие.

В результате плазмохимической подготовки угля к сжиганию из исходного низкосортного угля получают высокорекреационное двухкомпонентное топливо, которое активно воспламеняется при его смешении с вторичным воздухом в топке котла и устойчиво горит без сжигания дополнительного высокорекреационного топлива, мазута или газа, традиционно используемых для растопки котлов и подсветки пылеугольного факела на ТЭС.

При комплексной переработке углей конверсия их минеральной массы требует высоких температур (2200–3100 К), что приводит к повышению удельных энергозатрат до 2-4 кВт·ч/кг. При этом достигается высокая степень конверсии угля (90-100 %).

Плазменно-паровая газификация обеспечи-

вает перевод в газовую фазу в основном органической массы угля, что не требует столь высоких температур, как при комплексной переработке, и позволяет осуществлять процесс при сравнительно низких удельных энергозатратах (0,5-1,5 кВт·ч/кг) и достигать высокой степени конверсии (90-100 %).

Радиационно-плазменная переработка углей позволяет повысить степень конверсии исходного топлива на 48 %.

При плазменной переработке урансодержащего сланца достигнуты следующие показатели: при температурах процесса 2700 - 2900 К степень газификации сланца составила 56,2 - 66,4 %, степень перевода микроэлементов в газовую фазу достигала для урана - 48,0 - 78,6 %, молибдена - 54,5 - 79,0 % и ванадия - 58,6 - 81,3%, что качественно согласуется с расчетами по программе TERRA [6].

Плазмохимическая гидрогенизация угля требует высоких температур (2800–3200 К), что приводит к высоким удельным энергозатратам на этот процесс (6,5–8 кВт·ч/кг), позволяющих достигнуть высокой степени конверсии (70-100 %) при прямом (одностадийном) получении ацетилена и алкенов в газовой фазе.

Для обеспечения высокой степени конверсии (98-100 %) углеводородного газа в совмещенном плазмохимическом реакторе не требуются такие высокие температуры, что позволяет осуществлять процесс при относительно невысоких удельных энергозатратах (2,2-3,8 кВт·ч/кг).

Таблица 5 – Оптимальные диапазоны рекомендуемых технологических параметров для плазмохимической переработки топлив

Топливо / плазмооб- разующий газ	Т, К	Удельные энергозатраты, <i>кВт·ч/кг топлива</i>	Степень конверсии топлива, %	Концентрация, мг/м³	
				<i>NO_x</i>	<i>SO_x</i>
1. Плазмохимическая подготовка угля к сжиганию (воздух)					
1,5–2,5	800–1200	0,05–0,40	15–30	1–10	1–2
2. Комплексная переработка углей (пар)					
1,3–2,75	2200–3100	2–4	90–100	1–2	1
3. Плазменная газификация углей (пар)					
2,0–2,5	1600–2000	0,5–1,5	90–100	10–20	1–10
4. Радиационно-плазменная переработка углей (воздух)					
1,5–2,5	800–1200	0,1–0,45	22–45	1–10	1–2

Продолжение таблицы 5

5. Плазменная переработка урансодержащих твердых топлив (пар)					
8-12	2500-3150	2-4	55-70	1-3	1-2
6. Плазмохимическая гидрогенизация углей (водород)					
10	2800-3200	6,5-8	70-100	0	0
7. Плазмохимический крекинг пропанобутановой смеси					
18 м ³ /ч	1500-2500	2,2-3,8	98-100	0	0

Отметим, что для всех исследованных процессов плазмохимической переработки топлив (таблица 5) характерны крайне малые концентрации вредных выбросов оксидов азота и серы, не превышающих 20 мг/нм³, что на поряд-

док ниже, чем при традиционном использовании топлив.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, государственный контракт № 14.515.11.0060.

Литература

- 1 Gorokhovskii M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B. Plasma technologies for solid fuels: experiment and theory // Journal of the Energy Institute. 2005. – Vol. 78, № 4. – P. 157-171.
- 2 Жуков М.Ф., Калинин Р.А., Левицкий А.А., Полак Л.С. Плазмохимическая переработка угля. М.: Наука. 1990. 200 с.
- 3 Messerle V.E., Ustimenko A.B. "Plasma ignition and combustion of solid fuel. (Scientific-and-technological basics)." (in Russian). Saarbrücken, Germany: Palmarium Academic Publishing (ISBN: 978-3-8473-9845-5), 2012, 404 p. Available: <http://ljubluknigi.ru/>
- 4 Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Радиационно-плазменная технология переработки угля // Вестник КазНУ. Серия хим. – 2012. – Т. 68, №4. – С. 107-113.
- 5 Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазмохимические технологии переработки топлив // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, Вып. 4. – С. 30-34.
- 6 Карпенко Е.И., Мессерле В.Е. Плазменно-энергетические технологии топливоиспользования // Новосибирск. Т. 1. – Наука, Сиб. предприятие РАН. – 1998. – 385 с.

References

- 1 Gorokhovskii M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B. Plasma technologies for solid fuels: experiment and theory. Journal of the Energy Institute, 2005. 78(4). P. 157-171.
- 2 Zhukov M.F., Kalinenko R.A., Levitski A.A., Polak L.S. Plasmachemical processing of coal [Plazmokhimicheskaja pererabotka uglia]. Moscow: Nauka, 1990. 200 p.
- 3 Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plasma ignition and combustion of solid fuel. (Scientific-and-technological basics). (in Russian). Saarbrücken, Germany: Palmarium Academic Publishing (ISBN: 978-3-8473-9845-5), 2012, 404 p. Available at: <http://ljubluknigi.ru/>
- 4 Messerle V.E., Ustimenko A.B. Radiant-plasma technology of coal processing [Radiatsionno-plazmennaja tekhnologija pererabotki uglia]. // Vestnik KazNU. Seria khim. – Bulletin KazNU. Chem. Ser. 2012. 4 (68). P. 107-113.
- 5 Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plasmachemical technologies of fuel processing [Plazmokhimicheskie tekhnologii pererabotki topliv]. Izvestia vuzov. Khimia i khimicheskaja tekhnologija, 2012. 55 (4). P. 30-34.
- 6 Karpenko E.I., Messerle V. E. Plasma-energy technologies of fuel use [Plazmenno-energeticheskie tekhnologii toplivoispolzovania]. Novosibirsk: Nauka, Siberian Enterprise RAS, 1998. 385 p.

УДК 533.9.004.14 + 621.039.6

¹В.Е. Мессерле, ¹А.Б. Устименко*, ²В.Ж. Ушанов, ³В.Г. Лукьященко

¹Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

²НТО Плазмотехника, Казахстан, г. Алматы ³Институт проблем горения, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: ust@physics.kz

Образование наноуглеродных структур на электродах электродугового плазматрона

Представлены результаты физико-химического исследования депозита, образующегося на электродах электродугового плазматрона при подаче пропанобутановой смеси в межэлектродный промежуток. Исследования выполнены методами оптической, электронной и Раман-микроскопии. По Раман-спектрам в катодном депозите идентифицированы разнообразные формы наноуглерода. Обнаружен факт синтеза малеинового ангидрида и его ковалентной прививки к наногرافиту в ходе работы плазматрона. Показано, что дуговой плазматрон данной конструкции с подачей углеводородного газа можно рассматривать как мини-реактор для синтеза различных форм наноуглерода, модификации его поверхности и физико-химических свойств.

Ключевые слова: плазматрон, углеводородный газ, плазма, электродный депозит, наноструктуры, Раман-спектр.

V.E. Messerle, A.B. Ustimenko, V.Zh. Ushanov, V.G. Lukiaschenko

Nanocarbon structures formation on the electrodes of arc plasmatron

The article presents results of physico-chemical study of the deposit formed on the electrodes of an arc plasmatron when applying propane-butane mixture in the electrode gap. The studies were performed by means of optical, electronic, and Raman microscopy. According to Raman spectra various forms of nanocarbon were identified in the cathode deposit. Fact of synthesis of maleic anhydride and its covalent grafting to nanographite during operation plasmatron was found. It is shown that this construction arc plasmatron with supply of hydrocarbon gas can be considered as a mini-reactor for the synthesis of different forms of nanocarbon, the surface and physical-chemical properties modification.

Key words: plasmatron, hydrocarbon gas, plasma, electrode deposit, nanostructure, Raman-spectrum.

В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко, В.Ж. Ушанов, В.Г. Лукьященко

Электродоғалық плазматрон электродтарында нанокөміртекті құрылымдардың пайда болуы

Мақалада электродоғалық плазматронның электрод арасындағы қашықтыққа пропанбутандық қоспаны берген кездегі электродтар бетінде пайда болатын депозиттің физика-химиялық зерттеулерінің нәтижесі келтірілген. Зерттеулер оптикалық, электрондық және Раман микроскопиялық әдістері арқылы жүргізілген. Раман-спектрі арқылы катодтық депозиттерде нанокөміртектің әртүрлі формалары анықталды. Плазматрон жұмысы барысында, малеин ангидрид және оның наногرافитке коваленттік байланысы зерттелді. Көміртекті газ берілетін осы құрылымды плазматронды түрлі формалы нанокөміртекті құрылымдар пайда болатын және беттік модификация жасауға болатын шағын реактор ретінде қарастыруға болады.

Түйін сөздер: плазматрон, көміртекті газ, электродтық депозит, нанокұрылым, раман-спектрі, плазма.

Введение

В современном мире нанотехнологии воспринимаются как наиболее перспективные технологии, успешное развитие которых может

обеспечить революционное развитие базовых отраслей промышленности, включая энергетику, металлургию и химическую промышленность [1]. Переход к наноразмерным системам приводит к возникновению принципиально

новых физико-химических свойств материалов, позволяющих улучшить их технические и эколого-экономические характеристики.

В статье рассматривается получение наноструктурированных продуктов пиролиза углеводородного газа в электродуговых плазмотронах постоянного тока, используемых для плазменного воспламенения углей [2–5]. Для безмазутной растопки пылеугольных котлов и стабилизации горения факела на тепловых электростанциях применяют плазменно-топливные системы, основным элементом которых – плазмотрон. Увеличить ресурс электродов плазмотрона можно методом регенерации материала электродов, заключающийся в осаждении на их активной поверхности атомов и ионов из приэлектродной плазмы. Для реализации метода разработана технология плазменного пиролиза углеводородных газов, сопровождающегося осаждением конденсированных продуктов пиролиза на электроды плазмотрона [2, 3]. Пропанобутановая газовая смесь подается в зону дуги на катоде и аноде через отверстия в электродах. В полости катода и на внутренней поверхности анода в результате

плазменной диссоциации молекул пропан-бутановой смеси и ионизации атомов углерода образуются положительно заряженные ионы углерода. Под воздействием прикатодного падения потенциала они осаждаются на поверхности электродов, формируя углеродный наноструктурированный слой [2]. Этот слой служит «истинным» катодом, износ материала которого компенсируется возвратным потоком ионов и атомов углерода. Толщина углеродного наноструктурированного слоя зависит как от соотношения расходов пропан-бутана и воздуха, так и от тока дуги.

Эксперимент

В ходе работы электродугового плазмотрона постоянного тока с подачей пропан-бутановоздушной смеси, в зависимости от условий эксперимента (тока и напряжения на электрической дуге, расхода пропан-бутановоздушной смеси и соотношения ее компонентов и др.) синтезируются различные формы наноуглерода, обнаруживаемые в депозите на графитовой вставке катода плазмотрона (рис. 1).

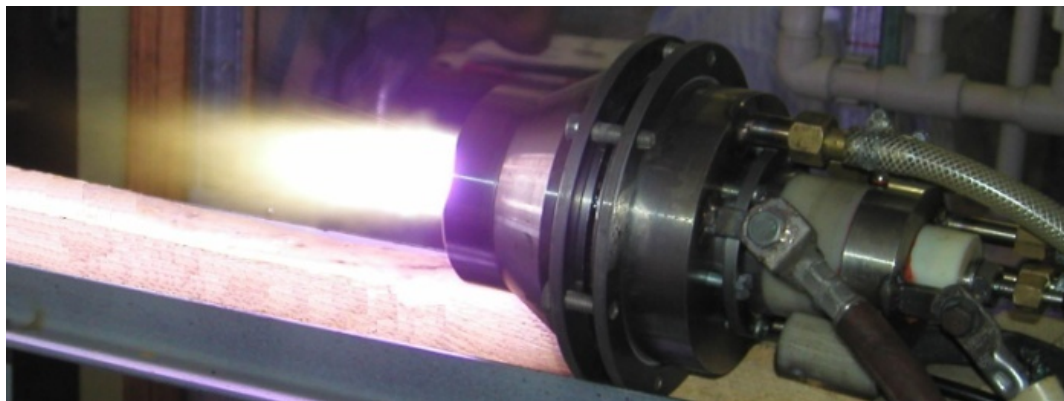


Рисунок 1 – Высокoresурсный плазмотрон постоянного тока

На графитовой вставке катода (рис. 2), в ходе воздействия электрической дуги, вначале образуется кратер с выступающими стенками, который затем служит мини-реактором, в разных зонах которого, за

счет пиролиза пропанобутановой смеси ($40\%C_3H_8 + 60\%C_4H_{10}$) образуется наноуглерод самой разнообразной структуры (углеродные нанотрубки, графен, стеклоуглерод, нанографит и др.) [6, 7].



Рисунок 2 – Фотографии графитовой вставки катода плазмотрона до начала работы (слева) и с кратером депозита на торце электрода после окончания работы (справа)

Этот пиролизически синтезируемый из смеси пропан-бутана и воздуха наноуглерод показан на ряде фотографий, приведенных на рисунке 3. Из рисунка видно большое разнообразие форм. На рисунке а, б, в – внутренняя поверхность стенки кратера с разным увеличением, шкала – 100, 50, и 10 мкм; г, д, е, ж – центральная часть дна кратера; з – сферы глобулярного углерода на верхней части поверхности стенки короны кратера. По структуре – это стеклоуглерод. Хорошо видна граница образования черного наноуглерода и более светлого депозита при удалении от центра. В центре кратера образуется наноуглерод черного цвета (рисунок 3. г, д, е, ж), не содержащий ангидридных групп. При удалении от центра кратера мы наблюдаем появление более светлого депозита (рис. 3. г, д, е, ж), Раман-спектры которого уже показывают присутствие в нём ангидридных групп малеинового цикла. Внутренняя стенка короны кратера (рисунок 3. а, б, в) глубоко чёрного цвета и соответствует, согласно Раман-спектрам, графеновому наноуглероду. Наконец, внешняя блестящая стенка кратера и корона кратера (рисунок 3. з) состоят из стеклоуглерода, что доказывается его Раман-спектром и сравнением с эталонным спектром стеклоуглерода. Причем на верхней части короны стенок кратера образуются характерные блестящие глобулы (рисунок 3. з) многоуровневой морфологии, построенные из многочисленных более мелких образований глобулярного углерода. Проведение Раман-микроскопического исследования наноуглерода из разных зон кратера оказалось возможным благодаря специфике современного Раман-конфокального микроспектрометра, позволяющего напра-

вить и сфокусировать лазерный луч в нужную точку и получить из неё рамановский спектр путем многократного накопления сигнала за короткое время. Набор объективов микроскопа спектрометра дает возможность изменять размеры сфокусированного лазерного луча и, следовательно, латеральное пространственное разрешение, а также получать сигнал с разной глубины образца.

Таким образом, новые возможности современных микрораман-спектрометров позволяют исследовать образец в его естественном состоянии, без специальной подготовки и деструктивного воздействия на него, гарантируя, тем самым, достоверность и объективность получаемой информации. Этот углерод охарактеризован методами Раман (Ntegra Spectra confocal spectrometer, NT-MDT Russia), оптической (Leica DM6000M, Switzerland) и сканирующей электронной микроскопии (SEM microscope Quanta 3D, USA).

Анализ образцов углеродного катодного депозита методом Раман-микроспектроскопии показал, что при определенных условиях работы плазмотрона в его прикатодном объеме происходит синтез малеинового ангидрида из пропан-бутана подаваемого газа, который затем по реакции Дильса-Альдера присоединяется к кластерам нанографита, образующимся на поверхности и стенках кратера катодного депозита. Таким путем получается новый углеродный материал, функционализированный пятичленными циклами малеинового ангидрида. В результате пиролизический нанографит обогащается ангидридными кислородными группами, которые придают

синтезированному материалу новые физико-химические свойства. У вначале гидрофобного графита появляется гидрофильность и способность растворяться в ацетоне (воде)

и других полярных растворителях. Такой материал может, к примеру, служить универсальным адсорбентом, носителем катализаторов и т.д.

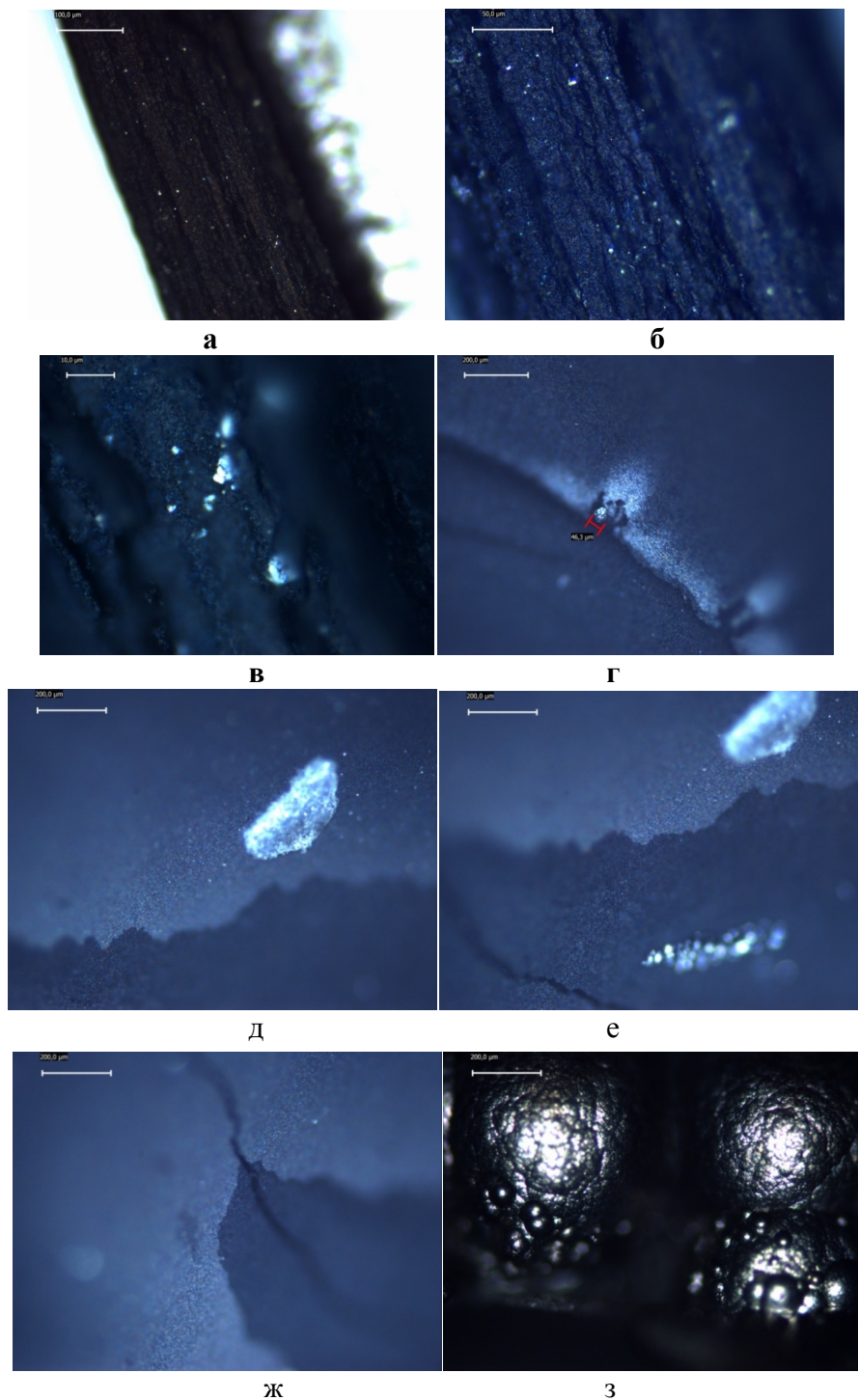


Рисунок 3 – Фотографии различных нанокуглеродных структур, образующихся в разных зонах кратера графитовой вставки, выполненные на компьютеризованном оптическом микроскопе Leica DM6000M, Швейцария

Образование малеинового ангидрида при окислении бутана хорошо известный химикам-технологам факт. Достаточно сказать, что подавляющая часть мирового производства малеинового ангидрида сегодня осуществляется путем каталитического окисления бутана в кипящем слое ванадиево-фосфатных катализаторов [8]. В этом смысле, получение малеинового ангидрида при работе электродугового плазмотрона (с подачей пропан-бутановоздушной смеси) без катализаторов, сам по себе очень интересный научный факт, требующий дальнейшего исследования для определения его механизма: происходит ли окисление бутана в реакционном объеме или же на поверхности наноуглерода? Наиболее вероятно, что реакции и окисления бутана в малеиновый ангидрид и дальнейшего его присоединения (по Дильсу-Альдеру) к углероду идут на поверхности нанографитовых кластеров.

В центре кратера катодного депозита (Рис. 4) в ходе пиролиза осаждается чёрный (показан

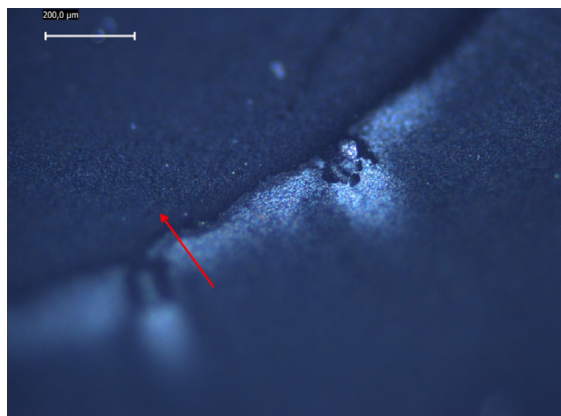


Рисунок 4 – Фотография депозита глубоко чёрного цвета в центре кратера (указано стрелкой)

По мере удаления от центра кратера к его краям наблюдается осаждение более светлого депозита, в Раман-спектре которого (рисунок 8.) уже появляется полоса ν C=O симметричных валентных колебаний ангидридной группы при 1853 - 1869 см^{-1} , которая в определенной зоне депозита становится максимальной по интенсивности, что свидетельствует о наибольшей концентрации ангидридных групп в данном месте депозита. Одновременно с основной полосой 1853-1869

стрелкой), высокоупорядоченный нанографит, что следует из его Раман-спектра, приведенного на рис. 5. Видно, что в спектре присутствуют только графитовые линии (D, G, 2D, 2G и их комбинационные полосы). Отношение I_D/I_G в спектрах депозита этой зоны кратера равно 0,1 что говорит о высокоупорядоченном состоянии в кластерах нанографита. Размеры кластеров порядка 110-120 нм. Этот нанографит имеет глубоко чёрный цвет, что свидетельствует о сильном поглощении света и, следовательно, наноразмерности и большой удельной поверхности осаждаемого материала. Его Раман-спектр показывает, что в нем нет присоединенных циклов малеинового ангидрида. Это чистый наноуглерод графитовой структуры. Значения волновых чисел полос, их ширина и соотношения интенсивностей (D, G, 2D и 2G – пиков) в Раман-спектре этого депозита, однозначно указывают на осаждение в данном случае в центре кратера углерода именно нанографитовой структуры.

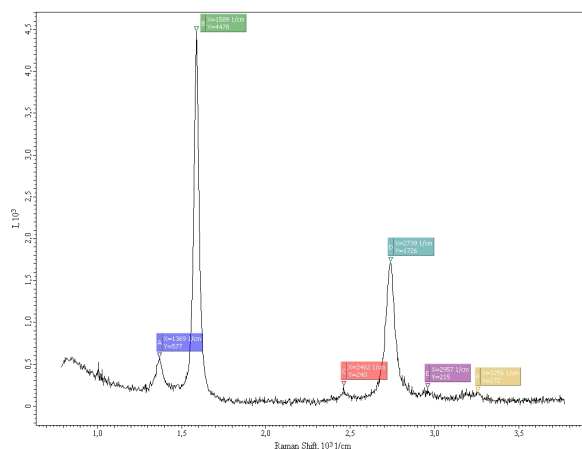


Рисунок 5 – Раман-спектр наноуглерода катодного депозита в центре кратера (депозит глубоко чёрного цвета)

см^{-1} в Раман-спектре депозита появляется также её второй обертоп при 3703- 3716 см^{-1} . То, что появление в Раман-спектре этой второй полосы связано с основной полосой ν C=O, доказывается тем фактом, что волновые числа и интенсивности обеих полос в спектрах изменяются синхронно и симбатно. Эти две полосы ангидридной группы, с данными значениями волновых чисел, однозначно доказывают, во-первых, образование в прикатодной зоне плазмотрона малеинового

ангидрида из подаваемого газа, а во-вторых, ковалентное присоединение пятичленного цикла

малеинового ангидрида к шестичленным циклам наногرافита по схеме на рис. 6 [9].

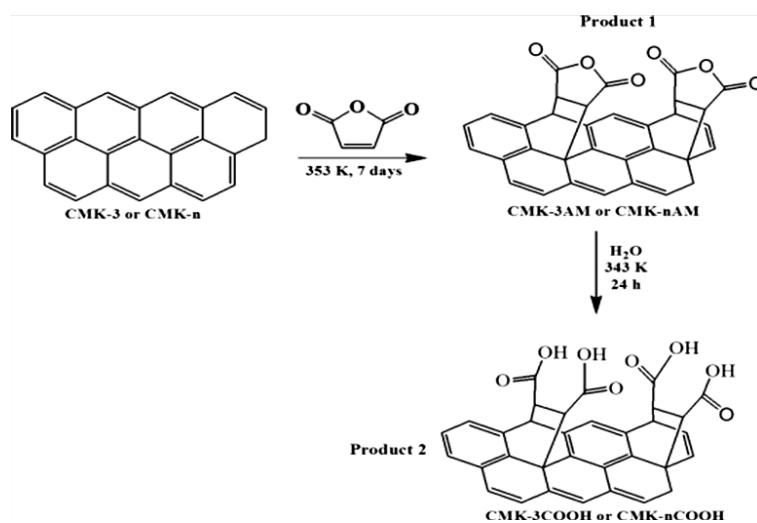


Рисунок 6 – Схема присоединения малеинового цикла к графитовому кластеру по реакции Дильса-Альдера [9]

Синтез малеинового ангидрида в плазмотроне осуществлен впервые и Раман-спектр на рис. 8 для наногرافита с ковалентно присоединенными циклами малеинового ангидрида также приводится (не считая статьи [6] тех же авторов) в литературе впервые. Необходимо обратить внимание на тот факт, что в традиционной

схеме присоединение малеинового ангидрида к графитовому материалу по вышеуказанной схеме необходимо 7 суток при температуре 353°K. В ходе работы электродугового плазмотрона эта реакция происходит за минуты, а возможно и ещё быстрее, что предстоит определить в дальнейшем более точно.

Таблица 1 – Волновые числа и интенсивности* основных полос в Раман-спектре в разных точках светлого депозита правого и левого края кратера на катодной вставке

№ спектра	D		G		2D		ν C=O		2ν C=O		I _D /I _G
	ν, см ⁻¹	I	ν, см ⁻¹	I	ν, см ⁻¹	I	ν, см ⁻¹	I	ν, см ⁻¹	I	
1, левый край	1368	711	1590	6946	2741	3653	1868	4256	3716	1869	0,1024
2, левый край	1364	528	1590	4966	2744	2692	1869	2952	3716	1279	0,1064
3, левый край	1364	505	1593	4945	2738	2673	1869	2912	3716	1259	0,1022
4, левый край	1364	761	1590	7449	2735	4092	1869	4427	3716	1864	0,1022
5, левый край	1368	717	1590	7253	2738	3951	1866	3720	3716	1611	0,0989
1, правый край	1355	1527	1583	7582	2732	4427	1858	2626	3708	1723	0,2014
2, правый край	1358	1237	1586	5237	2740	2999	1853	1791	3703	1198	0,2362
3, правый край	1364	1227	1590	8159	2732	4307	1862	4167	3708	1796	0,1504
4, правый край	1364	1552	1586	7578	2732	4141	1862	3030	3706	1842	0,2048
* - интенсивности полос даны в относительных единицах, накопленного сигнала											

Из таблицы 1 видно, что, согласно значениям соотношения I_D/I_G , с левого края светлого депозита кратера образуется более однородный и упорядоченный нанографит, нежели с правого края, где, по-видимому, число присоединенных ангидридных групп меньше.

$$L_a(nm) = \frac{560}{E_{laser}^4} \left[\frac{I_D}{I_G} \right]^{-1} = 2.4 \times 10^{-10} \lambda_{laser}^4 \left[\frac{I_D}{I_G} \right]^{-1}$$

Для возбуждения Раман-спектров использовался лазер с длиной волны $\lambda=473$ нм. Учитывая это и значения I_D/I_G из таблицы 1, находим, что размеры кластеров нанографита с левого края кратера составляют 120 нм, а с правого 60 нм. То есть, с правого края кратера образуются более мелкие кластеры пиролитического наноглерода, и, соответственно, интенсивность D пика и соотношение I_D/I_G для них больше. Таким образом, мы видим, что в ходе пиролиза при работе плазмотрона, в разных зонах кратера, образующегося на катодной вставке, синтезируется различный по составу, структуре и морфологии наноглерод. Чаша кратера является как бы мини-реактором, внутри которого происходит образование и отложение в разных его зонах разнообразных форм наноглерода.

Модификация поверхности (рисунок 7) нанографита путём присоединения малеиновых циклов, скорее всего, происходит на границах кластеров, где есть дефекты структуры и ненасыщенные связи. Однако не исключается их присоединение и по всей площади нанографитовых кластеров, поскольку и там имеются дефекты структуры (рисунок 7, слева). Всё зависит от многих факторов и условий, складывающихся в зоне синтеза.

Это видно также по волновым числам и интенсивностям полосы ν C=O в спектрах с правого края кратера. Зная соотношение I_D/I_G можно рассчитать, согласно [10, 11], размеры нанографитовых кластеров в разных зонах кратера по формуле:

Вышесказанное требует дальнейшей детальной экспериментальной и теоретической проработки и специального исследования.

На рисунке 10 приведен Раман-спектр блестящих краев короны кратера, который однозначно говорит о том, что это – стеклоуглерод. Это подтверждается характерным видом спектра, а также тем, что спектр, снятый для сравнения от стеклоуглеродного тигля, имеет абсолютно такой же вид. Фотография короны кратера приведена на рисунке 11.

Описанные выше формы наноглерода были получены в ходе экспериментов с плазмотроном номинальной мощностью 100 кВт ВИГ-100 при следующих режимах:

Режим 1. Ток - 250 А, напряжение - 383 В, время работы плазмотрона t - 20 мин, мощность плазмотрона 95,7 кВт, расход газа – 2 л/мин, расход воздуха – 645 л/мин, диаметр графитовой катодной вставки – 20 мм. Состав газа, масс. %: 40% C_3H_8 + 60% C_4H_{10} .

В данном режиме (как показывают Раман-спектры) наблюдается синтез малеинового ангидрида и дальнейшее ковалентное присоединение циклов малеинового ангидрида к графитовым плоскостям. То есть происходит модификация (функционализация) поверхности синтезируемого материала нанографита.

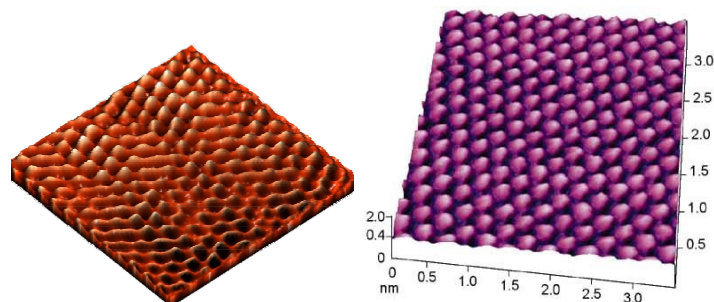


Рисунок 7 – Полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа СТМ изображение атомарной структуры поверхности пиролитического графита (слева), размер скана 4x4 нм и высоко-ориентированного пиролитического графита HOPG (справа), размер скана 3,5x3,5 нм

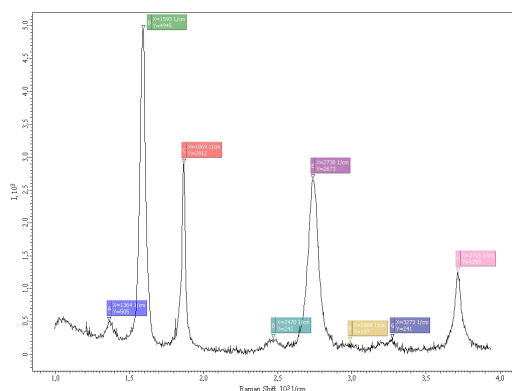


Рисунок 8 – Раман-спектр наноуглерода с ковалентно присоединенным малеиновым циклом (более светлая область депозита, при удалении от центра кратера)

Режим 2. $t = 1$ час 17 мин, мощность плазмотрона 93 кВт, расход газа (пропан-бутановая смесь) – 1,5 л/мин, расход воздуха – 640 л/мин, диаметр графитовой катодной вставки – 20 мм. Состав газа, масс.%: (40% C_3H_8 +60% C_4H_{10}).

В данном режиме, в полученном депозите

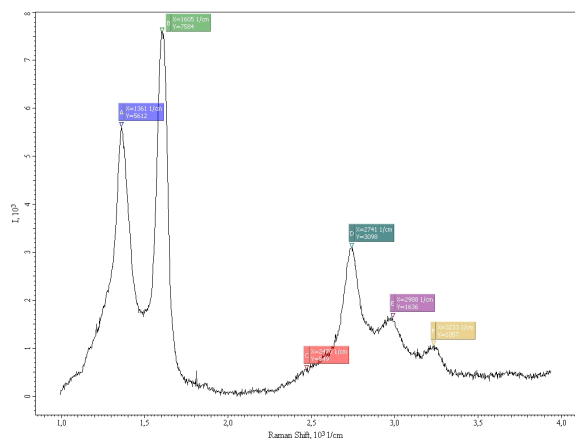


Рисунок 10 – Раман-спектр блестящих краев короны кратера. Это - стеклоуглерод

Режим работы ВИГ – 10: Ток - 200 А, напряжение - 330 В, Мощность - 66 кВт, расход газа - 1,5 л/мин, расход воздуха - 200 л/мин, t - 11 мин. Диаметр катодной графитовой вставки – 14 мм. Состав газа, масс.%: (40% C_3H_8 +60% C_4H_{10}).

В депозите (рисунок 13), полученном на катодной графитовой вставке при работе плазмотрона ВИГ-10, не были обнаружены

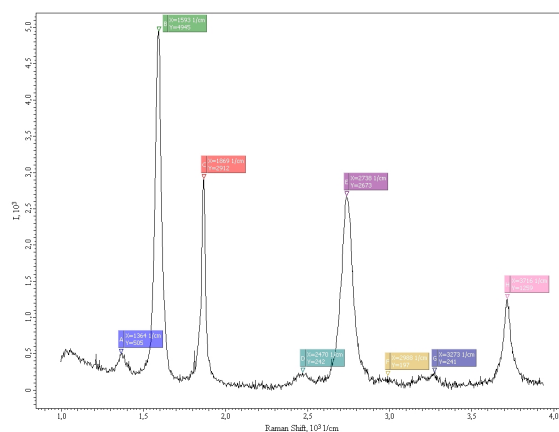


Рисунок 9 – Фотография более светлого катодного депозита при удалении к краям кратера

не были обнаружены циклы малеинового ангидрида. Это значит, что синтез малеинового ангидрида не происходил в данном режиме работы 100 кВт плазмотрона.

Также проведены эксперименты на плазмотроне ВИГ – 10 мощностью 66 кВт, той же конструкции, что и плазмотрон ВИГ-100.

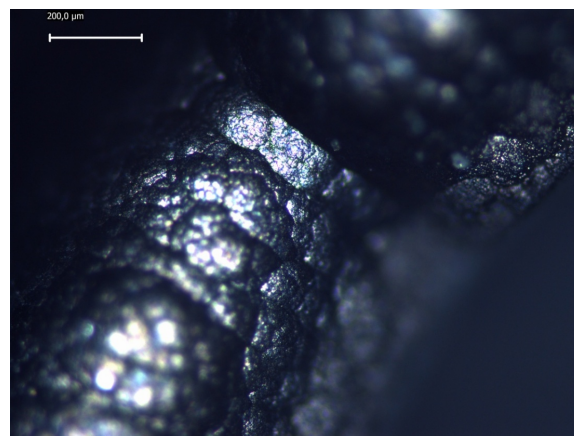


Рисунок 11 – Фото блестящей кромки короны кратера

циклы малеинового ангидрида, а осажженный наноуглерод имел, согласно Раман-спектру, графеновую структуру (рисунок 12). Отношение I_D/I_G для данного депозита плазмотрона ВИГ-10, полученного в указанном выше режиме, равно $I_D/I_G = 0,2178$. То есть, оно в два раза больше чем для спектров депозита наноуглерода с левого края кратера, осаждаемого в режиме 1 в случае

100 кВт плазмотрона. Следовательно, размеры кластеров наногرافита, осажденных на катодной графитовой вставке, в данном случае, порядка 50-60 нм. По виду Раман-спектра (рисунок 12) сразу видно, что в депозите получились нанокластеры углерода графеновой структуры. В данном случае получен двухслойный графен, это видно из значений волновых чисел полос и соотношения их интенсивностей в Раман-спектре

материала. Из спектра видно также, что никаких других полос, за исключением углеродных, в нём нет. Это свидетельствует о том, что, в данном случае, не происходит образования малеинового ангидрида, и потому в спектре нет полос ангидридных групп малеинового цикла. То есть, никакой модификации поверхности нанографенового депозита (рисунок 13), при работе с плазмотроном ВИГ-10, не произошло.

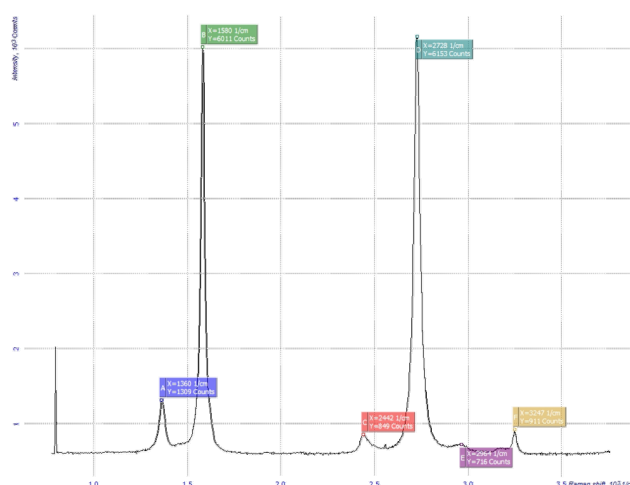
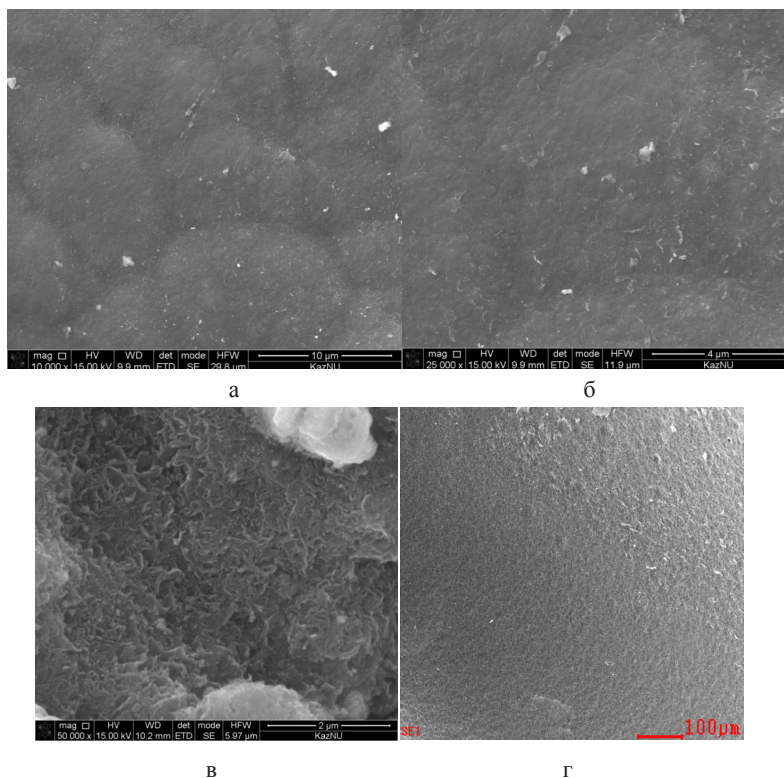
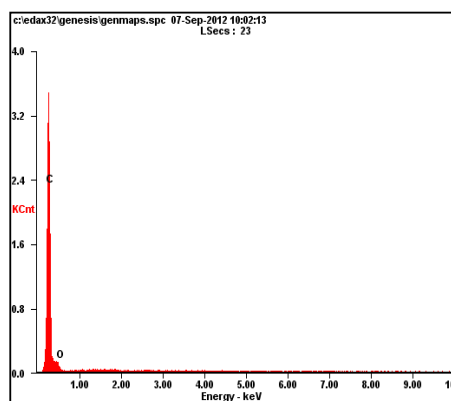


Рисунок 12 – Раман-спектр двухслойного кластера графена от наноуглерода, полученного ходе работы плазмотрона ВИГ-10, при следующих параметрах эксперимента: время работы плазмотрона $t=11$ мин, расход газа (пропан – бутан) – 1,5 л/мин, расход воздуха – 250 л/мин, ток – 200 А, напряжение – 330 В, диаметр графитовой вставки – 14 мм





Д

CK	94.82	96.06
OK	5.18	3.94
Matrix	Correction	ZAF

е

Рисунок 13 – Углеродный депозит кратера на катодной вставке ВИГ-10: последовательное увеличение изображения поверхности в 10 000 (а), 25 000 (б), и 50 000 (в) раз. (г) – это обратная сторона пленки того же депозита на катодной вставке, шкала – 100 мкм. По результатам энергодисперсионного анализа видно (д, е), что депозит состоит в основном из углерода с присутствием небольшого количества кислорода.

Сравнивая результаты анализов осажденных депозитов и режимы работы плазмотрона, в которых они были получены, мы приходим к выводу, что вид, структура, морфология и другие параметры, получаемых катодных депозитов наноуглерода, существенно зависят от режима работы плазмотрона. При этом критическим параметром для осуществления модификации поверхности наноуглерода малеиновым ангидридом, является расход газовой смеси (пропан-бутан), точнее концентрация бутана в зоне синтеза (в прикатодном пространстве плазмотрона).

Выводы и обсуждение.

С помощью оптической, электронной и Раман-микроскопии исследован наноуглерод, образующийся в ходе работы дугового плазмотрона постоянного тока с подачей пропан-бутановой воздушной смеси. По Раман-спектрам идентифицированы разнообразные формы наноуглерода, как по структуре, так и по морфологии, синтезируемые за счет пиролиза пропан-бутанового газа в различных зонах кратера катодного депозита.

Показано, что дуговой плазмотрон данной конструкции, с подачей защитного газа можно рассматривать как уникальный и универсальный мини-реактор для синтеза различных форм наноуглерода и модификации поверхности и физико-химических свойств материала.

Впервые обнаружено явление синтеза

малеинового ангидрида в ходе работы плазмотрона с подачей пропан – бутановой газовой смеси, за счет окисления бутана в плазме дуги или на поверхности наноуглеродного депозита, без использования специальных катализаторов. В качестве гетерогенного катализатора, в данном случае, может выступать сам наноуглерод с его большой удельной поверхностью. Реакция конверсии бутана в малеиновый ангидрид сильно экзотермична, т.е. идет с выделением тепла. Необходимо, в дальнейшем, исследовать механизм реакции и установить образуется ли малеиновый ангидрид в плазме дуги или же на поверхности наноуглерода.

Впервые зафиксирован факт ковалентного присоединения малеинового цикла к графитовым плоскостям наноуглерода в условиях работы плазмотрона. Причем присоединение происходит очень быстро, за минуты. Это открывает новый способ функционализации графитового наноматериала кислородными группами для изменения его физико-химических свойств. Факт ковалентного соединения малеинового цикла и наногрфита доказывается Раман-спектрами (ν C=O полосы при 1869 см^{-1} и 3716 см^{-1}) и устойчивостью материала в условиях высоких температур, которые имеют место в плазмотроне. Температура плавления малеинового ангидрида всего 53°C и если бы мы имели механическую смесь углерода и малеинового ангидрида, а не ковалентное соединение, то малеиновый ангидрид просто бы испарился в плазмотроне.

С помощью Раман-спектров, по соотношению интенсивностей I_D/I_G углеродных полос D и G определены размеры нанокластеров углерода, образующихся в разных областях кратера депозита. Они варьируются в широких пределах от 50 до 150 нм. Это доказывает, что мы получаем наноразмерный материал при пиролизе углеводородного газа в плазматроне.

Образующийся в кратере катодной вставки пиролитический наноуглерод, функционализированный малеиновыми циклами, ещё лучше подходит для защиты катода плазмотрона и повышения ресурса его работы, поскольку ковалентно присоединенные кислородные ангидридные группы повышают устойчивость материала к окислению, высоким температурам и другим неблагоприятным факторам, не ухудшая при этом эмиссионных, механических, тепловых и других свойств защитного наноуглеродного слоя на катоде. Следовательно, необходимо работать в таком режиме плазмотрона (избыток газа, оптимальная концентрация бутана в смеси, которую нужно определить хотя бы экспериментально, методом проб), когда образование и присоединение малеиновых циклов к наноуглероду максимально.

Из литературы известно [12, 13], что наноуглеродные структуры охотно подвергаются модификации по реакции Дильса-Альдера с рядом молекул диенофилов, причем без необходимости использования катализатора. И это сегодня считается стратегическим путем развития для функционализации поверхности углеродных наноструктур с целью изменения их свойств. В наших экспериментах удачно сложился ряд факторов, быстро и эффективно приводящий к необходимому результату изменения свойств материала, без участия катализаторов. Это, во-первых, образование *in situ* малеинового ангидрида из подаваемого в плазматрон газа пропан-бутана, а, во-вторых, дальнейшее ковалентное присоединение синтезированных пятичленных малеиновых циклов к графитовым циклам, происходящее на поверхности кластеров наноуглерода по реакции Дильса-Альдера, без участия каких-либо катализаторов. В результате получается модифицированный наноуглерод химически и термически более стойкий и ещё лучше служащий целям защиты катода плазмотрона.

Литература

- 1 Galiay Ph. A Code of Conduct for Responsible Nanosciences and Nanotechnologies Research in Europe. // Nanotec2009. it. Nanotechnology, Competitiveness and innovation for industrial growth / Book of abstracts, March 31 – April 3, 2009, Italy, Rome, National Research Council. – P. 23
- 2 Golish V. I., Karpenko E. I., Messerle V. E. et al. Long Life Plasmatron with Carbon Nanostructured Electrodes // Abstracts and Full-Papers CD of 18th International Symposium on Plasma Chemistry // Kyoto, Japan, August 26–31, 2007. Kyoto University, Japan – Abstract – p. 312, CD – Topic 30P-93.
- 3 Golish V. I., Karpenko E. I., Lukyashchenko V. G. et al. Nanocarbon Coating of Electrodes for Plasma Torch Life Prolongation // Nanotec2009. it. Nanotechnology, Competitiveness and innovation for industrial growth / Book of abstracts, March 31 – April 3, 2009, Italy, Rome, National Research Council. – P. 141–142
- 4 Gorokhovskii M., Karpenko E. I., Lockwood F. C. et al. Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory // Journal of the Energy Institute. – 2005. – Vol. 78, №4, – P. 1–15.
- 5 Карпенко Е.И., Мессерле В.Е., Перегудов В.С., Устименко А.Б. Плазменно-энергетические технологии для улучшения экологических и экономических показателей сжигания и газификации пылевидного угля // Генерация низкотемпературной плазмы и плазменные технологии: Проблемы и перспективы. / Низкотемпературная плазма. Т. 20. – Новосибирск: Наука, 2004. – С. 341–366.
- 6 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Lukyashchenko V.G., Ushanov V.Zh., Karpenko E.I. Long life DC arc plasmatron with nanocarbon coating of electrodes, Proceedings of the 20th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC20), Philadelphia, USA - July 24-29, 2011, CD – Topic SOU03
- 7 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Lukyashchenko V.G., Ushanov V.Zh., Karpenko E.I. Nanocarbon coating for protection of the arc plasmatron electrodes. Contributed papers of VI International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology, Volume I, Minsk, Belarus, September 28 – October 2, 2009. – P.374–377
- 8 Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. «Альтернативные методы получения продуктов основного органического синтеза», М. МИТХТ, 2002г., с. 106.
- 9 Ramon K.S. Almeida, Julio C.P. Melo, Claudio Airoidi A new approach for mesoporous carbon organofunctionalization with maleic anhydride, Microporous and Mesoporous Materials 165 (2013) 168–176
- 10 Cançado L. G., Takai K., and Enoki T. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, APPLIED PHYSICS LETTERS 88, 163106 (2006).

11 Ahmad Umair, Tehseen Z. Raza, Hassan Raza On the Crystal Size Studies of Pyrolytic Carbon by Raman Spectroscopy, Submitted on 26 Mar 2013, arXiv:1303.6364

12 Kaper H, Grandjean A, Weidenthaler C, Schüth F, Goettmann F., Surface Diels-Alder reactions as an effective method to synthesize functional carbon materials., Chemistry. 2012 Mar 26;18(13):4099-106. doi: 10.1002/chem.201102718. Epub 2012 Feb 15.

13 Nicolas Zydziak, Basit Yameen and Christopher Barner-Kowollik, Review Article Diels–Alder reactions for carbon material synthesis and surface functionalization Polym. Chem., 2013, Advance Article, DOI: 10.1039/C3PY00232B Received 14 Feb 2013, Accepted 12 Mar 2013, First published online 13 Mar 2013

References

1 Galiay Ph. A Code of Conduct for Responsible Nanosciences and Nanotechnologies Research in Europe. Nanotec2009. it. Nanotechnology, Competitiveness and innovation for industrial growth. Book of abstracts, March 31 – April 3, 2009, Italy, Rome, National Research Council. P. 23

2 Golish V. I., Karpenko E. I., Messerle V. E. et al. Long Life Plasmatron with Carbon Nanostructured Electrodes // Abstracts and Full-Papers CD of 18th International Symposium on Plasma Chemistry. Kyoto, Japan, August 26–31, 2007. Kyoto University, Japan – Abstract – p. 312, CD – Topic 30P-93.

3 Golish V. I., Karpenko E. I., Lukyashchenko V. G. et al. Nanocarbon Coating of Electrodes for Plasma Torch Life Prolongation. Nanotec2009. it. Nanotechnology, Competitiveness and innovation for industrial growth. Book of abstracts, March 31 – April 3, 2009, Italy, Rome, National Research Council. P. 141–142

4 Gorokhovskii M., Karpenko E. I., Lockwood F. C. et al. Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory. Journal of the Energy Institute. 78 (4), 2005. P. 1–15.

5 Karpenko E.I., Messerle V.E., Peregodov S.V., Ustimenko A.B. Plasma-energy technologies for enchancement of ecological and economical indexes of incineration and gasification of pulverized coal [Plazmenno-energeticheskie tekhnologii dlia uluchsheniya ekologicheskikh i ekonomicheskikh pokazatelei szhiganiya i gazifikatsii pilevidnogo uglia] // Generation of low-temperature plasma and plasma technologies: Problems and Prospects. Low-temperature plasma. 20. Novosibirsk: Nauka, 2004. – P. 341–366.

6 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Lukyashchenko V.G., Ushanov V.Zh., Karpenko E.I. Long life DC arc plasmatron with nanocarbon coating of electrodes, Proceedings of the 20th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC20), Philadelphia, USA - July 24-29, 2011, CD – Topic SOU03

7 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Lukyashchenko V.G., Ushanov V.Zh., Karpenko E.I. Nanocarbon coating for protection of the arc plasmatron electrodes. Contributed papers of VI International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology, Volume I, Minsk, Belarus, September 28 – October 2, 2009. – P. 374–377

8 Oshanina I.V., Brook L.G., Temkin O.N. Alternative methods of the products of the main organic synthesis production [Alternativnye metody polucheniya produktov osnovnogo organicheskogo sinteza]. - M. MITKhT, 2002. - 106 p.

9 Ramon K.S. Almeida, Julio C.P. Melo, Claudio Airoidi A new approach for mesoporous carbon organofunctionalization with maleic anhydride, Microporous and Mesoporous Materials 165 (2013) 168–176

10 Cançado L. G., Takai K., and Enoki T. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy, APPLIED PHYSICS LETTERS 88, 163106 (2006).

11 Ahmad Umair, Tehseen Z. Raza, Hassan Raza On the Crystal Size Studies of Pyrolytic Carbon by Raman Spectroscopy, Submitted on 26 Mar 2013, arXiv:1303.6364

12 Kaper H, Grandjean A, Weidenthaler C, Schüth F, Goettmann F., Surface Diels-Alder reactions as an effective method to synthesize functional carbon materials., Chemistry. 2012 Mar 26;18(13):4099-106. doi: 10.1002/chem.201102718. Epub 2012 Feb 15.

13 Nicolas Zydziak, Basit Yameen and Christopher Barner-Kowollik, Review Article Diels–Alder reactions for carbon material synthesis and surface functionalization Polym. Chem., 2013, Advance Article, DOI: 10.1039/C3PY00232B Received 14 Feb 2013, Accepted 12 Mar 2013, First published online 13 Mar 2013

УДК 541.128: 541.127:541:138+541.64: 546.21-121:661.183

*В.В. Соколова, Г.А. Садирова, И.В. Наймушина,
Ж.Х. Ташмухамбетова, Ж.К. Каирбеков

НИИ Новых химических технологий и материалов,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
*E-mail: valerie_sok@pisem.net

Иммобилизованные на полимерную матрицу комплексы платины (IV) - катализаторы процесса оксигенирования толуола

В статье представлена кинетика жидкофазного оксигенирования толуола при низкой температуре (75°C) и атмосферном давлении в присутствии полимер-иммобилизованных комплексов платины (IV). В качестве полимерной матрицы был выбран поли-4винилпиридин. Определены оптимальные условия процесса, рассчитаны кинетические и термодинамические параметры процесса окисления толуола кислородом. Установлено, что основным продуктом оксигенирования толуола является бензальдегид. Кинетическими методами подтверждено преимущественное образование биядерных комплексов платины.

Ключевые слова: жидкофазное оксигенирование, полимер-иммобилизованные комплексы, кислород, толуол.

V.V.Sokolova, G.A. Sadirova, I.V.Naimushina, Z.H. Tashmuhambetova, J.K. Kairbekov

The complexes of platinum (iv) immobilized on polymeric matrix are catalysts of process of oxigenation of toluene

The paper represents kinetics of liquid-phase oxigenation of toluene at low temperature (75 °C) and atmospheric pressure in presence the polymer-immobilized complexes of platinum (IV). As a polymeric matrix was chosen poly-4-vinylpyridine. The optimal terms of process and the kinetic and thermodynamics parameters of toluene's oxigenation by oxygen were defined,. It is set that the basic product of oxigenation of toluene is a benzaldehyde. The primary formation of twonuclear complexes of platinum was confirmed by kinetic methods.

Keywords: liquid-phase oxigenation, polymer-immobilized complexes, oxygen, toluene.

В.В. Соколова, Г.А. Садирова, И.В. Наймушина, Ж.Х. Ташмухамбетова, Ж.Қ. Қайырбеков
Толуолды оксигенирлеу процесінің платина (iv) комплексінің полимерлі матрицаға иммобилизацияланған катализаторлары

Мақалада платина (IV) комплексінің полимерлі матрицаға иммобилизацияланған катализаторларының қатысында төмен температурада (75°C) сұйық фазада толуолды оксигенирлеу процесінің кинетикасы қарастырылған. Полимерлі матрица ретінде поли-4-винилпиридин таңдап алынған. Процестің оптималды жағдайлары анықталған, толуолдың оттектен тотығу процесінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері есептелген. Толуолды оксигенирлеу процесінің негізгі өнімі бензальдегид болып табылады. Кинетикалық әдіспен платинаның биядерлі комплексінің түзілетіндігі дәлелденген.

Түйінді сөздер: сұйық фазада оксигенирлеу, полимер- иммобилизацияланған комплекстер, оттек, толуол.

Введение

Ароматические кислородсодержащие соединения используются в промышленности как промежуточные продукты при получении ряда ценных соединений – от фармацевтических

препаратов и душистых веществ до красителей и добавок для полимеров. В промышленности ароматические кислородсодержащие соединения получают парофазным каталитическим окислением аренов в присутствии оксидов ванадия, хрома, молибдена, вольфрама или

тория и др. В силу термодинамических особенностей этот процесс протекает в условиях повышенного давления и температуры. Поэтому подбор каталитических систем направлен на снижение активационного барьера и подавление побочных процессов. В этой связи в жестких условиях осуществления процесса требуются относительно малые времена контакта для быстрой эвакуации образующегося спирта или альдегида из реакционной зоны. Попытка проведения процесса при температуре ниже 200 °C приводит к резкому снижению конверсии и производительности работы известных промышленных каталитических систем. Все это затрудняет широкое использование в промышленности данных способов получения кислородсодержащих соединений. Поэтому возникла необходимость в нетрадиционном технологическом решении, сочетающем преимущества гомогенного и гетерогенного каталитического процесса.

Альтернативный подход предполагает использование металлокомплексов, закрепленных на растворимых полимерах, в качестве катализаторов. Катализатор легко отделяется от продуктов реакции при использовании двухфазных систем, осаждении, мембранной фильтрации и др.

Полимер-металлические комплексы представляют собой катализаторы большого числа жидкофазных реакций окисления, многие из которых протекают по радикально-цепному механизму [1-3]. Характерной чертой большинства реакций окисления является стадия обратимого изменения валентности координированного иона металла. Состав и строение координационной сферы комплексов, содержащих металл в различных степенях окисления, как правило, заметно отличаются. Это обстоятельство, наряду с образованием в ходе процесса окисления высокоактивных свободных (или координированных) радикалов, может вызвать изменения в строении иммобилизованных комплексов металла и их каталитических свойств.

Эксперимент

В данной работе исследование каталитических систем на основе полимер-металлических комплексов для низкотемпературного жидкофазного оксигенирования

углеводородов проводили с помощью потенциометрии, волнометрических и кинетических методов.

Реакцию окисления углеводородов кислородом в присутствии гомогенных катализаторов проводили в стеклянном непроточном безградиентном термостатированном реакторе типа “утка”, снабженном потенциометрическим устройством.

Потенциал системы измеряли с помощью устройства, состоящего из платинового (измерительного) и каломельного (сравнительного) электрода и шлифа, смоченного раствором хлорида калия в качестве электролитического ключа.

Объем жидкости во всех опытах составлял 10 мл, объем газа – 150 мл. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$ при помощи термостата U-10.

Кинетический режим обеспечивался интенсивным встряхиванием реактора (300 – 500 качаний в минуту). За скоростью реакции следили по поглощению кислорода из соединенной с реактором термостатированной бюретки.

Компоненты системы вносили в следующем порядке: в реактор заливали растворы веществ, взаимодействие между которыми ограничивается равновесными процессами в жидкой фазе, либо скоростью которых можно пренебречь по сравнению со скоростью изучаемой реакции. Затем в реакторе создавали заданную атмосферу (кислорода, воздуха или их смеси определенного состава). Реактор встряхивали до установления постоянного в пределах погрешности эксперимента объема газовой фазы, после чего через стеклянный кран быстро вдавливали остальные компоненты системы. Этот момент принимали за начало реакции. Когда скорость поглощения кислорода из бюретки падала ниже 0,1 мл/мин, реакцию считали законченной, раствор сливали.

Состояние катализатора в растворах исследовали методом потенциометрии. В ходе опыта потенциалы каталитических растворов измеряли на милливольтметре рН-121 с помощью потенциометрического устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом, смоченным KCl, в качестве электролитического ключа, и пересчитывали по водородной шкале.

Кислородсодержащие продукты окисления углеводов анализировали методом ИК-спектроскопии (SPECORD 75 IR).

Основные и побочные продукты реакции идентифицировали методами газожидкостной хроматографии. Хроматографический анализ органических соединений осуществляли в пробах, на хроматографе Agilent 6890 N. Для определения концентраций RO (кетона или альдегида) катализат обрабатывали трифенилфосфином.

Результаты и обсуждение

Для выяснения основных закономерностей и особенностей изменения состава и структуры полимер-металлических комплексов в ходе

каталитических процессов оксигенирования, а также с целью установления механизма реакции окисления аренов неводных и смешанных растворах, была выбрана платина, иммобилизованная на полимерную матрицу поли-4-винилпиридина (П4ВП).

При изучении кинетики жидкофазного окисления аренов кислородом в манометрической установке в качестве модельного вещества был взят толуол в системе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ – H_2O –П4ВП– CH_3CN в температурном интервале 333 – 348 К при атмосферном давлении. Показано, что окисление толуола кислородом в присутствии комплексов платины (IV), иммобилизованных на полимерную матрицу П4ВП, происходит в жидкой фазе по схеме:



Проведенный ИК-спектральный, химический и хроматографический анализы катализата подтвердили, что основным продуктом реакции оксигенирования толуола (1) является бензальдегид. В ИК-спектрах катализата имеются характерные полосы $1637,0 \text{ см}^{-1}$ и $730\text{--}770 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к монозамещенным бензолам (толуол), слабая полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$ группы арильных альдегидов в области $1704,6 \text{ см}^{-1}$ и полоса поглощения в области $3529,0 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая об образовании в ходе реакции (1) воды.

Для выяснения механизма реакции оксигенирования толуола подробно исследовано влияние всех компонентов составляющих каталитическую систему O_2 – RH – $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ – H_2O –П4ВП– CH_3CN и температура.

На рисунке 1 показаны результаты по окис-

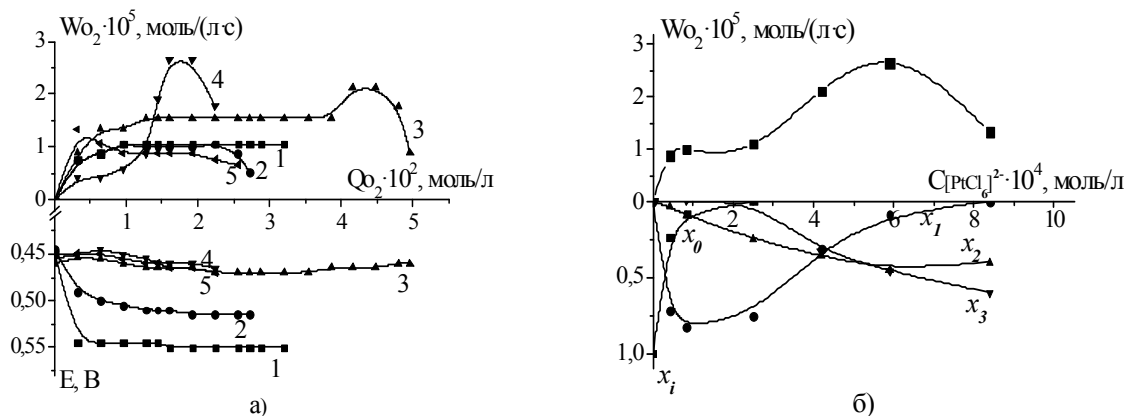
лению толуола кислородом в присутствии хлоридных комплексов платины (IV) в координатах W_{O_2} – Q_{O_2} , E – Q_{O_2} .

Концентрацию $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ варьировали в пределах $0 - 8,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л при постоянных концентрациях остальных компонентов: $\text{C}_{\text{RH}} = 0,95$ моль/л, $\text{C}_{\text{П4ВП}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6$ моль/л, $\text{P}_{\text{O}_2} = 93,1$ кПа при температуре 348К. Конверсионные кривые (рисунок 1 - а) имеют аутокаталитический характер. Редокс потенциал каталитической системы в изученных условиях находится в интервале 0,45–0,55В и зависит от концентрации центрального атома ($[\text{PtCl}_6]^{2-}$) и лигандов (Cl^- , O^- , RH , P), а также констант устойчивости комплексов, образованных центральным атомом в окисленном и восстановленном состоянии и описывается уравнением Нернста:

$$E = E_{\text{Pt(IV)/Pt(II)}}^0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{[\text{Pt(IV)}] \cdot C_{\text{П}} \cdot C_{\text{RH}} \cdot C_{\text{O}_2} \cdot \alpha_i \cdot \beta_i \cdot \gamma_i \cdot \delta_i}{[\text{Pt(II)}] \cdot C_{\text{П}} \cdot C_{\text{RH}} \cdot C_{\text{P}_{\text{O}_2}}} \cdot \alpha_j \cdot \beta_j \cdot \gamma_j \cdot \delta_j, \quad (2)$$

где α_i , α_j , β_i , β_j , γ_i , γ_j , δ_i , δ_j – константы образованного комплекса Pt(IV)/Pt(II) с

П4ВП, толуолом, кислородом соответственно.



Т = 348 К, Р_{атм} = 93,1 кПа, С_{П4ВП} = 1·10⁻⁴ моль/л, С_{тол} = 0,95 моль/л, С_{[PtCl₆]²⁻}·10⁴, моль/л: 1 – 0,84; 2 – 2,5; 3 – 4,2; 4 – 5,9; 5 – 8,4.
 χ_0 – доля комплекса [PtCl₆]²⁻, χ_1 – доля комплекса [PtCl₄]²⁻, χ_2 – доля комплекса [Pt₂Cl₆]²⁺, χ_3 – доля комплекса [Pt₃Cl₈]⁴⁺,
 а) Зависимость Wo₂ и E от QO₂; б) Зависимость Wo₂ и χ_i от C_{Pt⁴⁺}.

Рисунок 1 – Влияние концентрации [PtCl₆]²⁻ на процесс оксигенирования толуола в системе [PtCl₆]²⁻ – П4ВП – H₂O – CH₃CN – O₂

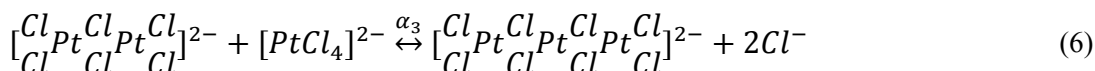
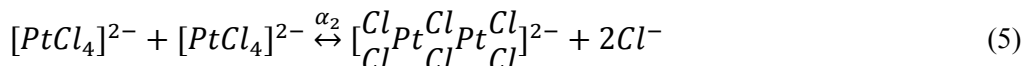
С увеличением концентрации [PtCl₆]²⁻ до 5,9·10⁻⁴ моль/л в каталитической системе [PtCl₆]²⁻–H₂O–П4ВП–CH₃CN–O₂ скорость поглощения кислорода при оксигенировании толуола возрастает до 2,6·10⁻⁵ моль/(л·с). Наблюдаемая зависимость, видимо, обусловлена образованием биядерных комплексов платины (5), которые способствуют возрастанию скорости поглощения кислорода. Дальнейшее

увеличение C_{[PtCl₆]²⁻} приводит к уменьшению скорости реакции (1), связанному с образованием комплексов, содержащих три и более атомов платины (6).

Зависимость скорости реакции (1) от концентрации катализатора описывается математическим уравнением:

$$Wo_2 = \frac{k_1 \cdot \alpha_1 \cdot C_{[PtCl_6]^{2-}} + k_2 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot C_{[PtCl_6]^{2-}}^2}{1 + \alpha_1 \cdot C_{[PtCl_6]^{2-}} + \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot C_{[PtCl_6]^{2-}}^2 + \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 \cdot C_{[PtCl_6]^{2-}}^3}, \quad (3)$$

где α_1 , α_2 , α_3 – константы следующих равновесий:



при 348K $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-5}$, $k_2 = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹; $\alpha_1 = 6,0 \cdot 10^4$, $\alpha_2 = 1,4 \cdot 10^3$, $\alpha_3 = 3,3 \cdot 10^3$ л/моль.

Диаграмма накопления комплексов платины в зависимости от концентрации [PtCl₆]²⁻ в растворе представлена на рисунке 2 - б. В

изученном интервале C_{[PtCl₆]²⁻} диаграмма представлена четырьмя комплексами: [PtCl₆]²⁻, [PtCl₄]²⁻, [Pt₂Cl₆]²⁺ и [Pt₃Cl₈]⁴⁺. С повышением C_{[PtCl₆]²⁻} доля комплекса [PtCl₆]²⁻ (χ_0) падает,

доли комплексов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (χ_1) и $[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (χ_2) проходят через максимум, а доля (χ_3) $[\text{Pt}_3\text{Cl}_8]^{2-}$ нарастает. Наблюдается симбатность между функциями $W_{O_2} = f(C_{[\text{PtCl}_6]^{2-}})$ и $\chi_2 = f(C_{[\text{PtCl}_6]^{2-}})$,

то есть можно предположить, что ответственными за окисление толуола в данном случае являются комплексы, содержащие моно ($[\text{PtCl}_4]^{2-}$) и биядерные ($[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$) фрагменты, образующиеся по стадиям (4) и (5).

Исходя из данных авторов [4,5] можно предположить, что закрепление комплексов платины (IV) на полимерную матрицу положительно сказывается на активности

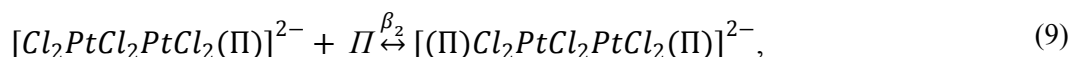
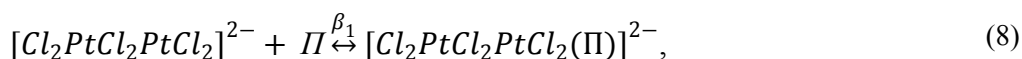
каталитических систем в процессах окисления углеводородов.

Исследование кинетики реакции окисления толуола кислородом в присутствии закрепленных на полимерную матрицу поли-4-винилпиридина комплексов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ показано на рисунке 2. Из представленных зависимостей видно, что в отсутствие П4ВП реакция (1) в данных условиях не идет. Увеличение концентрации П4ВП (C_{Π}) в каталитической системе до $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л приводит к возрастанию скорости поглощения кислорода и степени превращения толуола (α) до 5,2 об.% за 1 час.

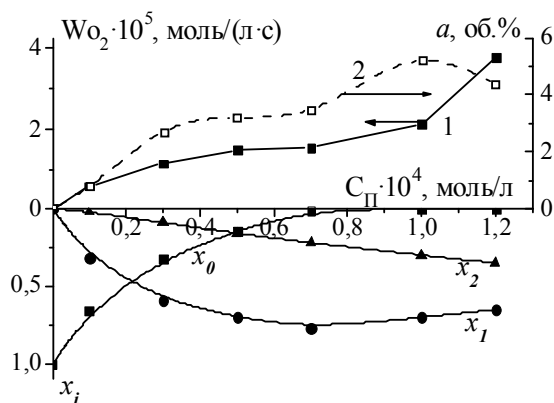
Функция описывается уравнением:

$$W_{O_2} = \frac{k_2 \cdot \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot C_{\Pi}^2}{1 + \beta_1 \cdot C_{\Pi} + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot C_{\Pi}^2}, \quad (7)$$

где β_1, β_2 – константы следующих равновесий:



при 348 К $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $k_2 = 6,3 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $\beta_1 = 4,7 \cdot 10^4$ л/моль, $\beta_2 = 5,3 \cdot 10^3$ л/моль.



$T = 348$ К, $P_{\text{атм}} = 93,0$ кПа, $C_{[\text{PtCl}_6]^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{тол}} = 0,95$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6$ моль/л, 1 – Зависимость W_{O_2} от C_{Π} ; 2 – Зависимость α от C_{Π} ;

χ_1 – доля комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, χ_2 – доля комплекса $[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, χ_3 – доля комплекса $[\text{Pt}_3\text{Cl}_8]^{2-}$

Рисунок 2 – Влияние концентрации полимера на процесс оксигенирования толуола в системе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ – H_2O –П4ВП– CH_3CN – O_2

На диаграмме накопления комплексов платины в зависимости от концентрации П4ВП в растворе (рисунок 2) наблюдается

симбатность между функциями $W_{O_2} = f(C_{\text{П4ВП}})$ и $\chi_2 = f(C_{\text{П4ВП}})$, то есть можно предположить, что ответственными за окисление толуола в

данном случае являются биядерные комплексы платины с двумя молекулами полимера, образованные по стадии (9).

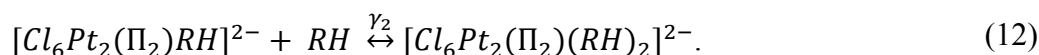
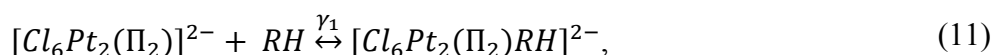
Для установления влияния концентрации непосредственно самого толуола на скорость окисления кислородом была проведена серия опытов в пределах концентраций субстрата от 0 до 1,14 моль/л. При увеличении концентрации толуола до 0,95 моль/л в системе $[\text{PtCl}_6]^{2-}-\text{H}_2\text{O}-\text{П4ВП}-\text{CH}_3\text{CN}-\text{O}_2$ ($T = 348 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 92,4 \text{ кПа}$, $C_{[\text{PtCl}_6]^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л,

$C_{\text{П}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6$ моль/л), скорость поглощения кислорода растет до $2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Дальнейшее увеличение концентрации толуола в растворе приводит к уменьшению скорости реакции (рисунок 3).

Окислительно-восстановительный потенциал системы в зависимости от концентрации субстрата находится в пределах 0,39 – 0,47 В. Уравнение, описывающее зависимость скорости реакции (1) от концентрации толуола (C_{RH}) имеет вид:

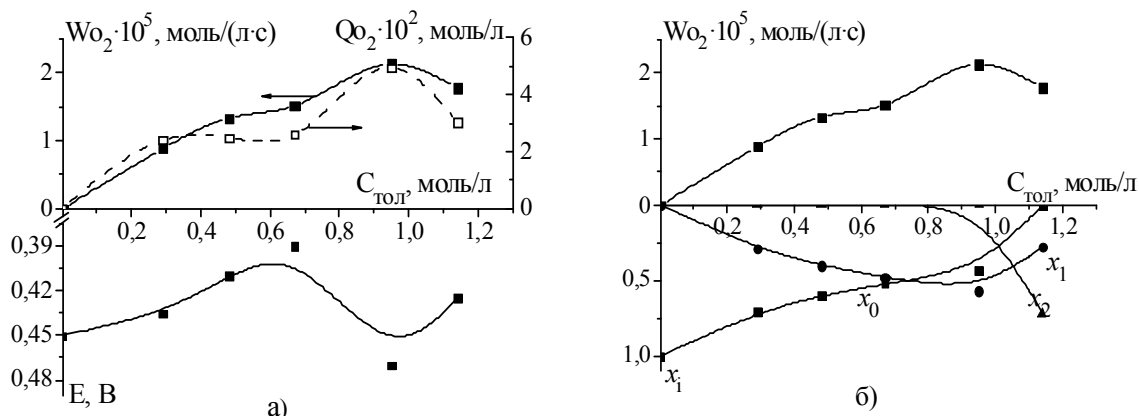
$$W_{\text{O}_2} = \frac{k \cdot \gamma_1 \cdot C_{\text{RH}}}{1 + \gamma_1 \cdot C_{\text{RH}} + \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot C_{\text{RH}}^2}, \quad (10)$$

где γ_1, γ_2 – константы равновесий:



Решение уравнения (10) позволило рассчитать кинетические и термодинамические характеристики процесса окисления, при 348K,

которые равны $k = 3,3 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹; $\gamma_1 = 1,4$, $\gamma_2 = 3,7$ л/моль.



$T = 348 \text{ K}$, $P_{\text{атм}} = 92,4 \text{ кПа}$, $C_{[\text{PtCl}_6]^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{П}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6$ моль/л;
 χ_1 – доля комплекса $[\text{П}_2\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, χ_2 – доля комплекса $[\text{П}_2\text{Pt}_2\text{Cl}_6\text{RH}]^{2-}$, χ_3 – доля комплекса $[\text{П}_2\text{Pt}_2\text{Cl}_6(\text{RH})_2]^{2-}$
 а) Зависимость W_{O_2} , Q_{O_2} и E от $C_{\text{Тол}}$; б) Зависимость W_{O_2} и χ_i от $C_{\text{Тол}}$.

Рисунок 3 – Влияние концентрации толуола на процесс оксигенирования в системе $[\text{PtCl}_6]^{2-}-\text{H}_2\text{O}-\text{П4ВП}-\text{CH}_3\text{CN}-\text{O}_2$

На диаграмме накопления комплексов платины с толуолом в зависимости от C_{RH} в растворе (рисунок 3-б) наблюдается симбатность между функциями $W_{O_2} = f(C_{RH})$ и $\chi_I = f(C_{RH})$. На основании этих экспериментальных данных можно предположить, что активным комплексом, участвующем в процессе окисления, является биядерный комплекс платины (IV), содержащий одну молекулу толуола (11).

Для определения энергии активации было исследовано влияние температуры в интервале 333 -348 К на процесс окисления толуола (1) при оптимальных концентрациях компонентов: $P_{O_2} = 92,8$ кПа, $C_{[PtCl_6]^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{II} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{H_2O} = 5,6$ моль/л, $C_{RH} = 0,95$ моль/л, составляющих каталитическую систему $RH-[PtCl_6]^{2-}-H_2O-P4BP-CH_3CN-O_2$. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны кажущаяся энергия активации, энтропия и свободная энергия процесса (1): $E^{\#} = 139,1$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S^{348} = 317,6$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, $\Delta G^{348} = 28,6$ кДж·моль⁻¹.

Проведенные исследования кинетики окисления толуола кислородом в присутствии закрепленных на полимерную матрицу поли-4-винилпиридина комплексов платины (IV) позволили предположить, что в зависимости от условий проведения реакции (1) схема механизма окисгенирования толуола включает образование и редокс-превращение активированного промежуточного комплекса, с последовательным вхождением исходных реагентов - кислорода и толуола (RH) в координационную сферу $[Pt_2Pt_2Cl_6]^{2-}$ и их

последующего присоединения с образованием кислородсодержащих продуктов, таких как гидропероксиды, спирты, альдегиды и др.

Таким образом, включение поли-4-винилпиридина в состав комплексных соединений дает возможность осуществить процесс (1) в водно-органическом растворе при температуре 348 К, атмосферном давлении и повысить степень превращения углеводородов.

Заключение

Кинетическими методами установлено, что ответственными за катализ окисления толуола кислородом являются формирующиеся в процессе реакции комплексы $[(O_2)PtCl_2PtCl_2PtCl_2P(RH)]^{2-}$.

Селективность окисления толуола кислородом при 348 К по C_6H_5CHO составляет 70%, а конверсия толуола в зависимости от состава каталитической системы колеблется от 0,9 до 5,2 % за 1 час.

Результаты по кинетике и механизму окисгенирования аренов расширяют сведения о составе и каталитической активности промежуточных комплексов в изученных реакциях и позволяют количественно оценить парциальные константы скорости и константы образования промежуточных комплексов, которые могут быть включены в справочный материал.

Полученные результаты имеют практическое значение, поскольку разработка новых эффективных катализаторов на основе полимер-иммобилизованных комплексов металлов, обладающих переменной валентностью, отличающихся и превосходящих по свойствам от уже используемых, позволит использовать их в промышленном органическом синтезе.

Литература

- 1 Эммануэль Н.М., Галл Д. Окисление этилбензола. М.: Наука, 1965. - 499 с.
- 2 Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, - 2000. - 672 с.
- 3 Ernst W.R. Determination of Initial Reaction Rate Using Wilkinson's Relation //Int.J.Chem.Kinet. - 1989. - Vol.21, № 3. - P.1153.
- 4 Ki-Won Jun, Eun-Kyung Shim, Seong-Bo Kim and Kyu-Wan Lee. Polymer supported iron catalysts for oxidation of cyclohexane //II-World Congress & IV European Workshop Meeting "New developments in selective oxidation". - Benalmadena (Spain), September 20-24. - 1993. - P. 21.1-21.8.
- 5 Lin Minren, Slien Chengyu, Garsia - Zayas Eduardo A. etc. Catalytic Shilovchemistri: Platinum chloride - catalyzed oxidation of terminal methyl groups by dioxigen //J. Amer.Chem. Soc. - 2001. - №5. - P. 1000 -1001.

References

- 1 Emmanuel N., Gall D. The oxidation of ethylbenzene. [*Okislenie etilbenzola*]. Moscow: Nauka, 1965. 499 p.
- 2 Pomogailo A.D., Rosenberg A.S., Uflyand I.E. Metal nanoparticles in polymers. [*Nanochasticy metallov v polimerah*]. Moscow: Chemistry, 2000. 672 p.
- 3 Ernst W.R. Determination of Initial Reaction Rate Using Wilkinson's Relation. *Int.J.Chem.Kinet*, 1989. 21(3). P.1153.
- 4 Ki-Won Jun, Eun-Kyung Shim, Seong-Bo Kim and Kyu-Wan Lee. Polymer supported iron catalysts for oxidation of cyclohexane. II-World Congress & IV European Workshop Meeting "New developments in selective oxidation", Benalmadena (Spain), September 20-24. 1993. P. 21.1-21.8.
- 5 Lin Minren, SlienChengyu, Garsia- Zayas Eduardo A. etc. Catalytic Shilovchemistri: Platinum chloride - catalyzed oxidation of terminal methyl groups by dioxigen. *J. Amer. Chem. Soc*, 2001, no 5. P. 1000 -1001.

УДК.678.053.2

Ж.К. Каирбеков, Е.А. Аубакиров, Ж.Х. Ташмухамбетова, К. Бурханбеков

Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: miral.64@mail.ru

Углеводородный состав продуктов каталитической переработки отходов пластмасс

В работе представлены результаты анализа углеводородного состава продуктов каталитической переработки отходов пластмасс методом ИК-спектроскопии. Установлены оптимальные условия проведения процесса гидрогенизации с получением жидкого продукта, обогащенного ароматическими, парафиново-нафтеновыми и ненасыщенными углеводородами. Определены основные характеристики дистиллятов, полученных гидрогенизацией пластмасс, такие, как, плотность, показатель преломления, йодное число, температуры застывания, помутнения, фильтрации, содержание серы, фракционный и групповой углеводородный состав.

Ключевые слова: гидрогенизация, пластмасса, отходы, утилизация, катализ, дистилляция, крекинг.

J.K. Kairbekov, E.A. Aubakirov, Z.H. Tashmuhambetova, K.E. Burkhanbekov

Hydrocarbon composition products of the catalytic recycling plastics waste

The paper represents the IR spectroscopy results of the hydrocarbon composition of products, which is obtained from catalytic processing of plastic wastes. The optimal conditions for the hydrogenation with of obtaining liquid are identified. These liquid products are enriched with aromatics, paraffinic- naphthenic and unsaturated hydrocarbons. The main characteristics of the distillates received by hydrogenation of plastics (as density, refractive index, iodine number, pour point, cloud point, filtering, sulfur content, fractional and composition of the hydrocarbon group).

Key words: hydrogenation, plastic, waste, utilization, catalysis, distillation, cracking.

Ж.Қ. Қайырбеков, Е.А. Аубакиров, Ж.Х. Ташмұхамбетова, Қ.Е. Бұрханбеков

Пластмасса қалдықтарын катализдік өндегенде алынған өнімдердің көмірсутекті құрамы

Жұмыста пластмасса қалдықтарын катализдік өндегенде алынған өнімдердің көмірсутектік құрамы ИК-спектроскопия әдісімен анықталған нәтижелері берілген. Ароматты, парафинді-нафтенді, қанықпаған көмірсутектермен байытылған сұйық өнімдерді алудың гидрогендеу процесін жүргізудің оптималды жағдайы анықталған. Пластмассаны гидрогендеу арқылы алынған дистилляттардың негізгі сипаттамалары тығыздығы, сыну көрсеткіші, иодтық саны, қату, лайлану, сүзілу температуралары, күкірт мөлшері, фракциялық және топтық көмірсутектік құрамы анықталды.

Түйінді сөздер: гидрогенизация, пластмасса, қалдықтар, утилизация, катализ, дистилляция, крекинг.

Введение

Количество ежегодно образующихся отходов полимерных материалов огромно (более 200 млн. тонн), разработка высокоэффективной технологии их переработки в углеводородные топливные фракции позволит создать дополнительный источник производства моторного топлива и частично решить проблему его дефицита, наметившуюся в последнее время. В настоящее время проблема переработки

отходов полимерных материалов обретает актуальное значение не только с позиций охраны окружающей среды, но и связана с тем, что полимерные отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом. Использование отходов полимеров позволяет существенно экономить первичное сырье (прежде всего нефть) и электроэнергию [1-4].

Перспективным направлением в этой области является поиск новых катализаторов и разработка новых технологий переработки отходов

пластмасс в углеводородные фракции, которые после соответствующей обработки могут быть использованы в качестве высококачественного моторного топлива.

В работе представлены экспериментальные данные по каталитической переработке пластмассовых отходов методом каталитической гидрогенизации. В качестве сырья были использованы измельченные до состояния 0,6-1,0 мм полимерные материалы на основе полипропилена, поливинилхлорида и полистирола. В качестве катализатора процесса использовали природный предварительно термообработанный цеолит. Источником водорода и связующим компонентом для сырья и катализатора послужил пастообразователь на основе тяжелого остатка дистилляции нефти месторождения «Кумколь», с температурой начала кипения выше 500°C.

Эксперимент

Эксперимент проводили на установке периодического действия под давлением от 0,4-0,5 до 1,8-2,9 МПа и температуре 150-450°C в режиме непрерывного перемешивания.

Основная часть установки представлена металлическим реактором из нержавеющей стали X18H10T типа «утка» объемом 0,25 дм³. Термообогрев реактора осуществляли при помощи нагревателя переменного тока, регулируемого трансформатором и амперметром. Контроль температуры во внутренней части реактора осуществляли хромель-копель термопарой, регистрацию показаний осуществляли на приборе КСП-4, шкала ленты которого была откалибрована по температурам кипения воды (100°C), плавления олова (232°C), свинца (327°C) и цинка (427°C). Для создания давления в процессе гидрогенизации применяли аргон, изменение давления в системе фиксировали при помощи манометра.

Смесь измельченных до состояния крошки полимерных материалов (пластмасс), катализатора и пастообразователя, нагретую до 70-80°C, загружали в реактор, затем проверяли его на герметичность, продували аргоном, задавали давление 0,4-0,5 МПа, включали обогревательное устройство. В процессе гидрогенизации с помощью манометра фиксировали изменение давления, обусловленное увеличением температуры, газоотделением и присутствием летучих компо-

нентов. После опыта выключали обогрев реактора и охлаждали систему до комнатной температуры. Образовавшийся в процессе газ собирали в газометр с насыщенным соевым раствором. Количество образовавшегося газа определяли по разности давлений.

Образцы дистиллятов гидрогенизации пластмасс были исследованы методом ИКС на VERTEX 70 – полностью цифровом Фурье-ИК спектрометре фирмы BRUKER при частотах 7500–400 см⁻¹. Кристаллические образцы были приготовлены в виде таблеток с бромидом калия.

Определение температур помутнения, застывания и фильтрации дистиллятов гидрогенизации пластмасс проводили на аппарате ИНПН «КРИСТАЛЛ» согласно стандарту ISO 9001.

Определение серы в составе дистиллятов гидрогенизации пластмасс производили по ГОСТ Р 51947-2002, ASTM D 4294-98 на аппарате Спектроскан S.

Йодное число, плотность, показатели преломления определяли по стандартной методике.

Определение фракционного состава дистиллятов гидрогенизации пластмасс проводили на аппарате АРН-ЛАБ-02, предназначенном для определения состава нефтяных фракций, согласно ГОСТ 2177-99, ISO 3405, ASTM D 86.

Групповой состав углеводородов определяли на хроматографе Хроматэк Кристалл-5000.2. Определение по бензину проводили согласно ГОСТ 52714 в капиллярной колонке НР-1-100; 0,25x0,5mm., по дизтопливу согласно ГОСТ ASTM 2887 в капиллярной колонке CPSil 5cB.

Результаты и обсуждение

ИКС-анализ жидких продуктов гидрогенизации пластмасс. Жидкие продукты гидрогенизации отходов пластмасс анализировали при помощи метода ИКС (рисунок 1-3). Приведены данные анализа трех фракций жидкого продукта гидрогенизации, полученных в интервале температур 80-320°C.

Как видно из приведенных спектров в жидком продукте присутствуют полосы колебаний – CH₃ группы в области частот 2956,41 см⁻¹, 2955,68 см⁻¹, -CH₂ группы в области частот 2854,23 см⁻¹, 2853,86 см⁻¹ и маятниковых деформационных колебаний -CH₂ группы в области частот 721,70 см⁻¹, 721,96 см⁻¹, характерные для парафино-нафтенных углеводородов.

Содержание ароматических углеводородов подтверждается слабыми ассиметричными деформационными колебаниями $-\text{CH}_3$ группы в области частот $1465,34 \text{ см}^{-1}$, $1457,54 \text{ см}^{-1}$, характерными для производных алкилбензолов, симметричными деформационными колебаниями $-\text{CH}_3$ группы в области частот $1377,64 \text{ см}^{-1}$, $1377,38 \text{ см}^{-1}$, характерными для производных метилбензола, колебаниями $-\text{CH}$ группы ароматического кольца в области частот $1607,23 \text{ см}^{-1}$, $1602,18 \text{ см}^{-1}$, колебаниями 1,2,4; 1,3- замещенных производных бензола в области частот $965,40 \text{ см}^{-1}$, $965,25 \text{ см}^{-1}$, $909,06 \text{ см}^{-1}$, $744,81 \text{ см}^{-1}$, $874,39 \text{ см}^{-1}$, $811,77 \text{ см}^{-1}$, $807,18 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о незначительном присутствии ароматических углеводородов в жидком продукте гидрогенизации пластмасс.

Путем сравнения инфракрасных спектров фракций, отогнанных в интервале температур начала и конца кипения $80-180^\circ\text{C}$ (фракция 1; рисунок 1), $180-250^\circ\text{C}$ (фракция 2; рисунок 2) и $250-320^\circ\text{C}$ (фракция 3; рисунок 3) было установлено присутствие большого количества парафиново-нафтеновых углеводородов во фракциях 1 и 2. В дистиллятах, кипящих в интервале $250-320^\circ\text{C}$, установлена вероятность присутствия ароматических углеводородов, сопряженных с парафиновыми цепочками.

Данные анализа жидких продуктов гидрогенизации отходов пластмасс методом ИКС в разрезе интенсивности полос поглощения по различным видам связи приведены в таблице 1.

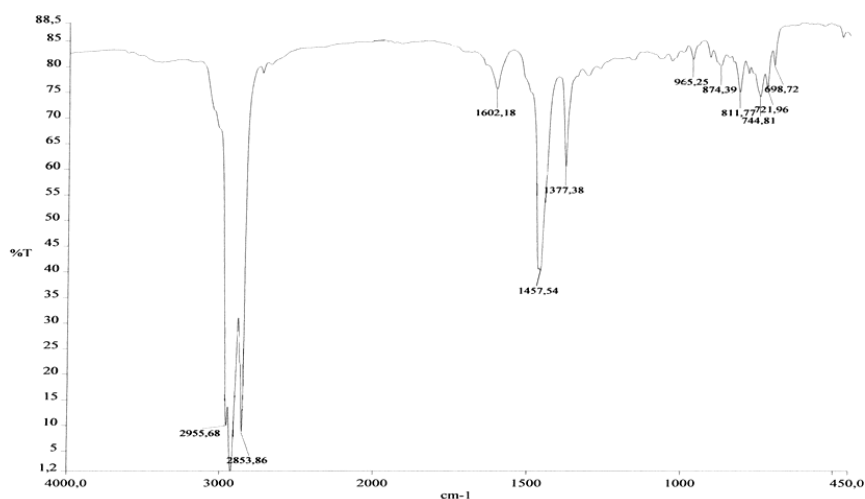


Рисунок 1 – ИК-спектр жидких продуктов гидрогенизации отходов пластмасс

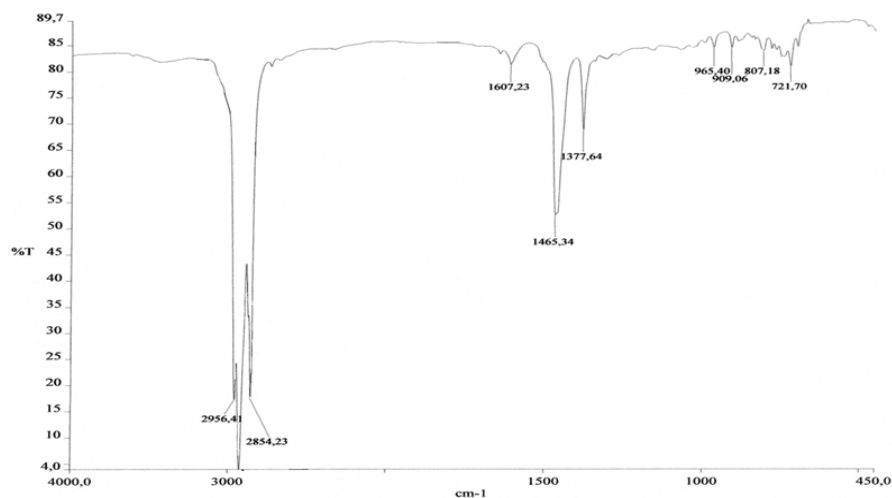


Рисунок 2 – ИК-спектр жидких продуктов гидрогенизации отходов пластмасс (Фракция №2, T= 180-250°C)

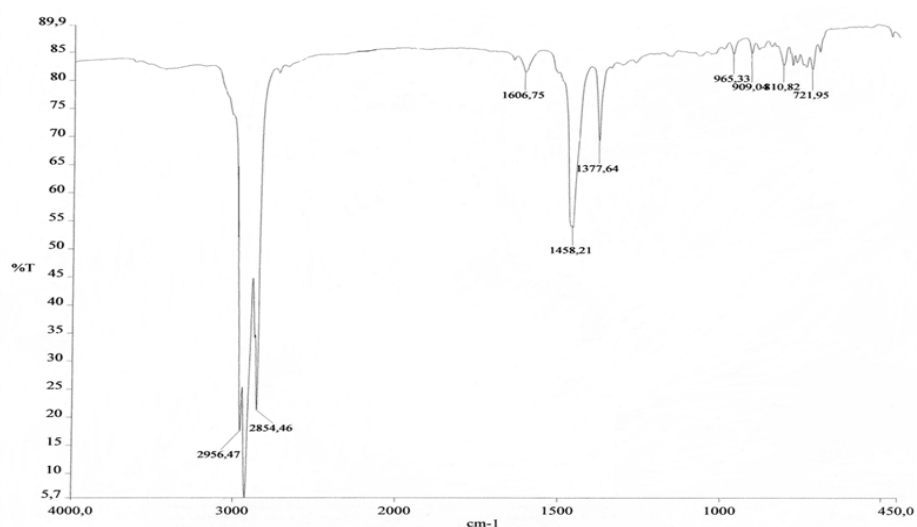


Рисунок 3 – ИК-спектр жидких продуктов гидрогенизации отходов пластмасс
(Фракция №3, T= 250-320°C)

Таблица 1 – Сводные данные по группам связей, присутствующих в составе жидких фракций, полученных из пластмасс

Группа связи	Интенсивность полос поглощения	Интервалы полос поглощения
(-CH ₃)	ν_c	2900-3000 см ⁻¹
(-CH ₂)	ν_c	2854,23 см ⁻¹ , 2853,86 см ⁻¹ , 721,70 см ⁻¹ , 721,96 см ⁻¹
(-CH ₃) _{ас}	$\nu_{сл}$	1465,34 см ⁻¹ , 1457,54 см ⁻¹
(CH ₃) _с	$\nu_{сл}$	1377,64 см ⁻¹ , 1377,38 см ⁻¹
(-CH) _{ар}	$\nu_{ср}$	1607,23 см ⁻¹ , 1602,18 см ⁻¹
(-CH) _{ар}	$\delta_{ср}$	965,40 см ⁻¹ , 965,25 см ⁻¹ , 909,06 см ⁻¹
1,2,4; 1,3- замещенные (-CH) _{ар}	$\nu_{сл}$	744,81 см ⁻¹ , 874,39 см ⁻¹ , 811,77 см ⁻¹ , 807,18 см ⁻¹

Анализ состава жидких фракций, полученных из пластмасс. Гидрогенизаты, полученные путем переработки отходов пластмасс, представляют собой сложную смесь углеводородов. Определение их индивидуального и группового углеводородного состава могут предоставить дополнительные сведения о направлениях применения каталитических гидрогенизационных процессов. Групповой углеводородный состав дистиллятов, полученных путем гидрогенизационной переработки пластмасс приведен в таблице 2.

Как следует из результатов проведенного ис-

следования групповой углеводородный состав искусственного топлива, полученного путем гидрогенизации пластмасс на исследуемых катализаторах, в большей степени представлен ароматическими и парафиново-нафтеновыми углеводородами. Отмечено достаточно высокое содержание и ненасыщенных углеводородов. Наблюдаемое снижение йодного числа с повышением температуры кипения фракций обусловлено уменьшением содержания ненасыщенных углеводородов, вследствие их неустойчивости к высоким температурам.

Таблица 2 – Характеристика дистиллятов, полученных гидрогенизацией пластмасс

Показатели	Дистилляты		
	80-180°C	180-250°C	250-320°C
1	2	3	4
Плотность при 20°C, кг/м ³	760,6	867,6	910,2
Показатель преломления, n_{20}^d	1,4340	1,4720	1,4740
Йодное число, г I ₂ /100г топлива	85	58	20
Общее содержание серы, %	0,320	0,512	0,560
Температура застывания, °C	–	-26,8	-6,3
Температура помутнения, °C	–	-0,03	+8,2
Температура фильтрации, °C	–	-13,6	+6,1
Фракционный состав, °C:			
начало кипения (н.к.)	60,0	180,0	250,0
50%	151,0	205,0	293,0
конец кипения (к.к.)	180,0	250,0	320,0
Групповой состав углеводородов, масс. %:			
ненасыщенные	20	16	10
ароматические	56	25	28
парафиново-нафтеновые	23	45	42

С повышением температуры кипения возрастают такие показатели, как плотность и показатель преломления дистиллятов гидрогенизации пластмасс. Это объясняется тем, что с повышением температуры кипения дистиллятов больше вероятность присутствия в нем тяжелых углеводородов и смолистых веществ.

Отмечено значительное содержание серы во всех фракциях жидкого дистиллята, которое составило 0,320, 0,512, 0,560 мас.%, соответственно, что требует дополнительной доочистки полученных топлив.

По групповому составу полученное гидрогенизацией отходов пластмасс топливо с температурой кипения в интервале 80-180°C обогащено

ароматикой (56%) и содержит 20% ненасыщенных углеводородов, 23 % составляют парафиново-нафтеновые углеводороды.

Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований следует вывод о том, что полученные из отходов пластмасс легкокипящие топливные дистилляты (80-180°C) из-за высокого содержания ароматических и непредельных углеводородов могут быть предложены в качестве высокооктановой добавки к автомобильным бензинам, удовлетворяющим требованиям ГОСТ, но только после дополнительной очистки от серосодержащих компонентов.

Литература

1 Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов. Учебное пособие для вузов. – Тамбов: Издательство ТГТУ, 2005. 766 с.

- 2 Пономарева В.Т., Лихачева Н.Н., Ткачик З.А. Использование пластмассовых отходов за рубежом // Пластические массы. – 2002. – № 5. – С. 44 – 48.
- 3 Корнеев И.С., Хлопов Д.С., Сучков Ю.П., Швец В.Ф., Козловский Р.А., Юхнов Н.М., Данилов И.В., Стребков Ю.С. Термическая и термокаталитическая переработка отходов полиолефинов полимерных материалов в моторное топливо // Химическая промышленность сегодня, 2010. – № 6. – С. 19-29.
- 4 Сериков Е.Б., Аубакиров Е.А., Ташмухамбетова Ж.Х. Ресурсосберегающие технологии получения моторных топлив // Сб. трудов III международной научно-практ. конф. молодых ученых, посвященной году химии «Актуальные проблемы науки и техники». – Уфа: Нефтегазовое дело (УГНТУ), 2011. -Т.1. – С. 203-204.

References

- 1 Klinkov A.S., Belyaev P.S., Sokolov M.V. Utilization and secondary recycling of polymeric materials. [Utilizaciya i vtorichnaya pererabotka polimernykh materialov]. Tambov: TSTU, 2005. 766 p.
- 2 Ponomareva V.T., Likhacheva N.N., Tkachik Z.A. Using of plastic wastes abroad. [Ispolzovanie plastmassovykh otkhodov za rubezhom]. *Plasticheskie massy – Plastics*. 2002, no 5. P. 44 - 48.
- 3 Korneev I.S., Khlopov D.S., Suchkov Y.P., Shvets V.F., Kozlovski R.A., Yuhnov N.M., Danilov I.V., Strebkov Y.S. Thermal and thermocatalytic processing of polyolefin wastes of polymer materials into motor fuel. [Termicheskaya i termokataliticheskaya pererabotka otkhodov poliolefinov polimernykh materialov v motornoe toplivo]. *Khimicheskaya promyshlennost segodnya – Chemical industry today*, 2010, no 6. p. 19-29.
- 4 Serikov E.B., Aubakirov E.A., Tashmukhambetova Zh.Kh. Resource-saving technologies for producing motor fuels. [Resursosberegayushie tekhnologii polucheniya motornykh topliv]. Proc. of III International scientific-practical conference of young scientists dedicated to the Year of Chemistry “Actual problems of science and technology.” Ufa: Oil and Gas Business (USOTU) 2011. / . P. 203-204.

UDK 547.992.2

*E.T. Yermoldina, Zh.K. Kairbekov,

Institute of New Chemical Technologies and materials Al-Farabi Kazakh National University Kazakhstan, Almaty

*E-mail: ermoldina@mail.ru

Palladium - potassium humate coated by Polymetallic catalysts for the process of hydrogenation of nitrocompounds

Results of studies of humic substances in the quality of natural polymeric modifier for the coated palladium catalysts are presented in the paper. Synthesis of new catalysts based on palladium - potassium humate fixed on various inorganic carriers and their catalytic properties have been studied. The catalysts of 0,8% Pd - Potassium's Humat(1%)/B-94 and 0,8% Pd /Shungite 1% KOH are optimal.

Key words: humic acids, synthesis, catalysts, natural polymers, Shungite, hydrogenation.

Ж.Қ. Қайырбеков, Э.Т. Ермолдина

Нитроқосылыстарды тотықсыздандыру процесіндегі палладий-калий гуматы негізіндегі қондырылған полимерметалл катализаторлары

Берілген мақалада қондырылған палладий катализаторына гумин препаратының табиғи полимер-модификатор ретінде қолданылуы және ол катализаторлардың каталитикалық қасиеті нитроқосылыстарды гидрлеу процесінде зерттелді. Палладий – калий гуматы негізінде әртүрлі бейорганикалық тасымалдағышқа қондырылған жаңа катализаторлар синтезделді. 0,8 % Pd-калий гуматы (1%) / Боксит-094 және 0,8% Pd / Шунгит.1 % КОН катализаторлары ең оптималды және анағұрлым активті болып табылды.

Түйін сөздер: гумин қышқылдары, синтез, катализаторлар, табиғи полимерлер, гидрлеу.

Ж.К. Каирбеков, Э.Т. Ермолдина

Нанесенные полимерметаллические катализаторы палладий-гумат калия в процессе гидрирования нитросоединений

В работе представлены результаты исследования по разработке полимерметаллических катализаторов на основе природного полимера-гумат калия и палладия. Каталитические свойства разработанных катализаторов были исследованы в реакциях гидрирования нитросоединений. В качестве носителей и полимера использовали природные материалы. Оптимальными катализаторами являются 0,8 % Pd-калий гуматы (1%) / Боксит-094 и 0,8 % Pd / Шунгит 1% КОН.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, синтез, катализаторы, природные полимеры, гидрирование.

Introduction

The development of new type of catalysts, combining the advantages of inorganic and organic ion exchange properties has become a topical problem recently. Such catalysts may be obtained by fixation of the surface of inorganic substances by organic substances, containing ionogenic functional groups. The utilization is possible of natural mineral source, which possesses not only adsorption and ion exchange properties, but is also cheap, and abundant. For instance, it may be highly efficient catalysts based on fixed complexes of humic acids with metals of VIII group with inorganic matrix of

natural origin. In works [1-3] the high efficiency of palladium catalysts is noted. Thus, the polymers [4], containing fragments of $\text{trans} - \text{M} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2\text{Cl}$, where M may be palladium or platinum were obtained. Thus, the authors have found the selectivity of nitrocompounds and almost complete reduction to corresponding amines, while polymer complexes of palladium possessed high activity, compared to platinum complexes.

Related to this the humic acids (HA) and compounds on their basis have become the objects of studies. This is related to the fact, that these substances possess numerous valuable properties,

the main of which are – abundance and ecological security. Humic acids can enter various chemical transformations and are very rich initial material for obtaining natural-synthetic polymers of numerous forms of purpose and properties – qualitatively new preparates with properties of higher level [5].

According to modern conceptions humic acids (HA) – this group of amorphous dark coloured aromatic polymers of ox carbonic acids, united by general principle of structure, but different in composition in wide range depending on the character of initial charcoal. These high-molecular compounds with the nucleous of condensed carbon contain various functional groups, primarily, oxygen containing (phenolic, hinoid, carboxylic, methoxylic, ketonic, ether).

Aromatic nuclei contain from 2 to 6 condensed benzene rings [6-7]. Humic acids are related to polyelectrolyte [8]. Their acidic properties are due to the presence in the structure of HA of carboxylic and phenolic groups, the content of which changes depending on the source, from which they are extracted. According to literature data [8], the range of content of carboxylic groups in various preparations of HA may vary within the interval of 1.5-5.7 mg*eq/g, and in phenolic hydroxyls 2.1-5.7 mg*eq/g. The development of methods of preparation of monodisperse homogeneously fixed on carriers catalysts with nanosizes of particles of active phase gave new impetus to utilization of soluble polymers with various functional groups for stabilization of nanoparticles on carriers. Besides, the utilization of polymetallic complexes causes the increase of interest of researchers due to the development of combinatorial chemistry and development of new processes, including multiple use of catalysts.

Topicality of studies of polymetals in the catalysis is supported by the fact, that the leading foreign companies study such systems in numerous industrial processes of organic synthesis. The main achievement of latest years in this direction is the development of industrial technologies based on the multifunctional polymetallic catalysts and their introduction to the industry.

Materials and methods

In the work catalysts were prepared by impregnation method. A bauxite-094 (B-094) hinge

plate (3r) brought on 150 ml of the distilled water, then when hashing added humate of potassium solution (0,7-2,0 masses. % in relation to mass of the carrier) At the same time added water solution of chloride of a palladium (1,0 mass.%). The received catalysts mixed within 3 hours, and then washed out, filtered and dried at temperature 383 K within two hours.

Samples were investigated in the analytical center of Xingjian university by means of an electronic microscope by a TEM method of remarks with an extracts with application of microdiffractions (of Hitachi, Japan. Instrument Type: H-600, electronic microscope of SEM Instrument Type: LEO1430VP).

Catalytic properties were tested in thermostats “duck” with electrodes for measurement of potential of the catalyst. Hashing carried out by acceleration of “duck” with speed of 650-700 in a minute. It allows to carry out process for lack of diffusive braking.

Potential of the catalyst measured by means of voltmeter. Reliability of kinetic results proves to be true accuracy of individual measurement and reproducibility of experimental data.

Results and Discussion

As potassium humate may form polymetallic complex with palladium [8-10] we studied the possibility of utilization of humic preparations in the quality of natural polymer-modifier for coated palladium catalysts, and new catalysts are synthesized based on palladium-potassium humate, fixed on various inorganic carriers and their catalytic properties are studied (table 1). In the quality of nitrocompounds potassium ortho-nitro phenolate (PONP) and para-nitrodiethylaniline (PNDA) were studied.

According to table 1 during reduction of PONP the high rates of reaction are observed on the catalysts Pd/B-094, Pd/Shungite (Sht) and Pd/NiO. The shift of potential of catalyst during reduction of PONP is 240-322 mV (table 1), which serves as evidence of adsorption of PONP and absence of hydrogen on the surface of the catalyst. The rate of reaction is limited by activation of PONP and strengthening of bond of hydrogen with the surface of catalyst leads to more favourable relation of concentration of reacting components on the surface of catalyst, in the result of which the rate increases of reduction of organic nitrocompound.

During reduction of PONP on catalysts covering the oxides (NiO , SiO_2 , Al_2O_3), the activity increases with the increase of specific surface of carrier. And on the catalysts on the natural minerals, the activity depends on the acid-base properties of carrier. Thus, with the increase of values of isoelectric point of carrier (from acidic to amphoteric) the activity of catalysts increases, and then on the transition to isoelectric point from amphoteric to basic the activity decreases.

During reduction of PNDA on the catalysts on the surface of oxides (NiO , SiO_2 , Al_2O_3), the activity increases with the increase of specific surface of the carrier. And on the catalysts on the surface of natural minerals with the low specific surface, activity also depends on acid-base properties of the carrier. Thus, with the increase of values of isoelectric point of carrier (from acidic to amphoteric) the activity

of catalysts increases, and then on transition to isoelectric point from amphoteric to basic the activity decreases. High rates of reaction of reduction of PNDA in ethanol are also observed on the catalysts Pd/Sht, Pd/NiO, Pd/B-094. The shift of potential of catalyst during reduction of PNDA constitutes 100-141 mV (table 1), which serves as evidence of adsorption of hydrogen and PNDA. The rate of reaction is limited by activation of both hydrogen and PNDA.

On palladium catalysts covering SiO_2 , Al_2O_3 and charcoal of Oy-Karagay mine field the reduction occurs with lower rate, compared to catalysts of Pd/Sht, Pd/NiO, Pd/B-094 and Pd/Ct. The studied catalysts may be placed in the following row according to activity: $\text{Pd/Sht} > \text{Pd/NiO} > \text{Pd/B-094} > \text{Pd/SiO}_2 > \text{Pd/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd/C}_{\text{oy-karagay}}$.

Table 1 – The rate of reduction of PONP in 0,1N KOH under 313K (P_{atm} , $q_{\text{cat}}=0,1\text{g}$, $m_{\text{PONP}}=0,21\text{g}$, $V_{\text{H}_2}=100\text{cm}^3$) and PNDA in ethanol at 333K (P_{atm} , $q_{\text{catalyst}}=0,1\text{g}$, $m_{\text{PONP}}=0,29\text{g}$, $V_{\text{H}_2}=100\text{cm}^3$) on the catalysts 0,8% Pd/carrier

Catalyst	Isoel. Point of carrier	Specific surface of the carrier, m^2/g	Rate of reduction of PONP (solvent-0,1n KOH), cm^3/min		Shift. Of potential of the catalyst, $D\phi$, mV	Rate of reduction of PNDA (solvent-ethanol), cm^3/min		Shift of potential of the catalyst, $D\phi$, mV
			W_{initial}	W_{average}		W_{initial}	W_{average}	
Pd/ SiO_2	1,0-2,0 Acidic	156,0	6,2	5,8	300	18,4	18,4	120
Pd/ Al_2O_3	7,0-9,0 amphot.	88,0	4,8	4,3	240	13,6	12,8	110
Pd/NiO	10,5-11,0 basic.	200,0	11,3	8,0	260	34,4	30,0	110
Pd/Sht	5,0-6,5 amphot.	5,0	11,7	10,3	309	35,6	32,6	100
Pd/Sht proc. 1% KOH	7,0-8,0 amphot	7,7	23,8	18,3	270	42,6	42,2	100
Pd/C _{oil-kapar}	9,0-9,8 basic.	11,8	5,0	3,6	250	1,6	1,4	100
Pd/B-094	5,0-7,0 amphot.	38,3	16,0	15,2	289	21,6	21,6	139

With the aim of improvement of functional characteristics (or activity, stability) of catalysts, it is important to develop the method of preparation, under which the main mass of active metal would be located on external attainable surface of carrier. Realization of such method became possible with the use of properties of palladium chloride(II) to

form polymeric complexes under variation of pH of aqueous solution.

In the quality of natural polymer for preparation of polymermetallic catalysts the potassium humate (PHum) was chosen. The content of PHum in the catalyst varied from 0.7 to 2.0 mass %.

On figure 1 the electronmicroscopic image

is shown of the sample of potassium humate (1). From the figure it can be seen the nature of PHum. Analysis of microphotograph has shown, that the initial powder of PHum exhibits practically defectless particles of polyhedric shape.

The study of activity of catalysts was carried out in the reactions of reduction of PONP in the media of 0.1N KOH under 313 K and PNDA in ethanol under 333 K.

On reduction of PONP according to activity the catalysts may be place in the following order: Pd-PHum /B-094 > Pd-PHum/Sht proc.1%KOH > Pd-PHum/Sht > Pd- PHum /SiO₂ > Pd- PHum/Al₂O₃. Processing of carrier (shungit) by base in the catalyst Pd- PHum /Sht weakly increases its activity (about 5%). The shift of potential of catalysts constitutes 290-320 mV, which supports adsorption on the surface of catalyst of PONP (table 2).

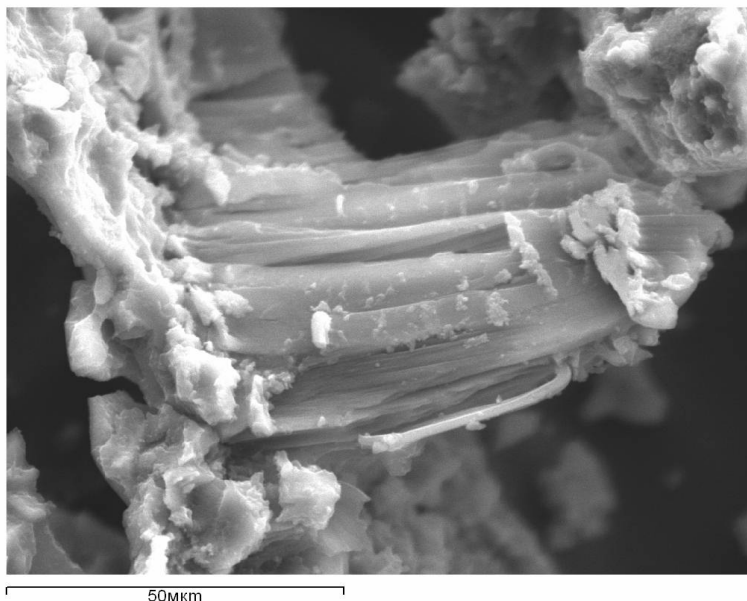


Figure 1 – Microphotograph of the sample: potassium humate

Catalysts, obtained by fixation of such polymetallic complex on natural minerals, are more active (table 2), than catalysts, obtained by fixation of only palladium on the same carriers (table 1). Optimal concentration of active phase (palladium) in catalysts constitutes 0.8 mass.%,

and potassium humate – 1.0 mass.%. Processing of shungite (Sht) (carrier) by base increases activity of Pd- PHum /Sht catalyst, but more higher values of the rate of reaction under hydrogenation of nitrocompounds is observed on the Pd/Sht catalyst, proc.1% KOH (table 2).

Table 2 – Rate of reduction of ONP on the catalysts of 0.8%Pd- PHum (1%)/carrier in 0.1N KOH at 313K (P_{atm} , q_{cat} = 0,1g, m_{PONP} = 0,21g, V_{H_2} = 100 cm³) and PNDA in ethanol at 333K (P_{atm} , $q_{catalyst}$ = 0,1g, m_{PONP} = 0,29g, V_{H_2} = 100 cm³)

Catalyst	Rate of reduction of PONP cm ³ /min		Shift of potential of the catalyst, Dφ, mV	Rate of reduction of PNDA, cm ³ /min		Shift of potential of the catalyst, Dφ, mV
	W _{initial}	W _{average}		W _{initial}	W _{average}	
Pd- PHum /SiO ₂	12,6	11,5	300	19,8	19,2	160
Pd- PHum /Sht	17,7	17,3	300	38,0	38,0	160
Pd- PHum /Sht, proc.1%KOH	18,5	18,5	310	19,9	19,9	230
Pd- PHum /B-094	25,2	25,2	320	33,3	33,3	160

From the data of table 2 it can be said, that in ethanol the high rates of hydrogenation of PNDA are observed on the catalysts Pd-HumK/Sht and Pd-HumK/B-94. Here the value of the shift of potential is 120-230 mV, meaning the adsorption on the surface of the catalyst of both hydrogen and PNDA.

During reduction of PONP the catalysts may be placed in the following order according to activity: Pd-PHum/B-094 > Pd-PHum/Sht, proc.1%KOH > Pd-PHum/Sht >> Pd-PHum/SiO₂.

Processing of carrier (shungit) by base in the catalyst Pd-PHum/Sht weakly (about 5%) increases its activity. The shift of potential of catalyst constitutes 290-320 mV, which supports adsorption on the surface of the catalyst of PONP (table 2).

Conclusion

Hence, the conclusion may be made, that

potassium humate is able to form polymetallic complex with palladium. PHum produces stabilizing effect in the process of preparation of the catalyst. Catalysts, obtained by fixation of this polymer metallic complex on inorganic oxides and natural minerals, are more active, than catalysts obtained by fixation of only palladium on the same carriers. Optimal concentration of active phase (palladium) in catalysts is 0.8% and potassium humate – 1.0 mass %. The activity of catalysts fixed on shungit is positively affected by processing of shungit (carrier). Such processing increases the activity of the catalyst Pd/Sht. More higher values of the rate of reaction during reduction of nitrocompounds are observed on the catalyst Pd-PHum/B-094.

Thus, based on the obtained results it can be stated, that from all developed and tested catalysts, the most active and optimal are catalysts 0,8% Pd-PHum (1%)/B-094 and 0,8% Pd/Sht proc.1%KOH.

References

- 1 Ufluand I.E., Sheinker V.N., Bulatov A.V., Pomgaelo A.D. Hydrogenation of unsaturated and nitrocompounds on polymer supported palladium chelates // *Journal of Mol.Catal.* – 1989. – № 44 – P. 25-26.
- 2 Ihenguan I., Quanying L., Yunhong S., Ma J. Catalytic hydrogenation on palladium catalyst on the cianethylcellulose // *Journal of Mol.Catal.* – 1990. – vol. 4, – № 1. – P.60-68. [Iang Ienguan, Liu Quanying, Sun Yunong, Ma Jueming. Kataliticheskoe gidrirovanie nitrosoedineniy na palladievom katalizatore, nanesennom na tsianoetiltellyulozu // *Journal of Mol.Catal.* – 1990. – Vol.4, № 1. – P.60-68].
- 3 Tereshko L.V., Klyuev M.V. Hydrogenation of aromatic nitrocompounds in the presence of Pd-containing polythreemethylolmelamine [Gidrirovanie aromaticheskikh v prisutstvii Pd-soderzhashchego politrimetilolmelamina] // *Mater. Konf. Mol.uchenykh him. Fak MGU Moskva Materials of conference.* – Moscow, 1998. – P. 31–34.
- 4 Saha Ch.R., Bhattacharya S. Reduction of nitroaromatics with poly (vinylpyridine) complexes of Pd II and Pt II // *Journal of Chem.Technol. and Biotechnol.* – 1987. – Vol. 37, № 4. – P. 233-245.
- 5 Ojima I. Catalytic Asymmetric Synthesis // *Materials of conference.* – Moscow, 1993. – P. 334.
- 6 Dzhardimalieva G. I., Golubeva N.D., Pomogailo A.D. Polymer Supported Reactions in Organic Chemistry // *Materials of 7th Intern. Conf. on Polymer Supported Reactions.* – Wroclaw, 1996. – P. 86.
- 7 Kasatochkin V.I., Larina I.K. Structure and properties of natural coals [Stroenie i svoistva prirodnkh uglei] // *Materials of conference.* – Moscow, 1975. – P.159.
- 8 Zharmagambetova A., Muchamedzhanova S., Becturov E. Hydrogenation catalysts based on palladium complexes with poly(vinylpyridine)s. // *Journal of Reactive Polymers.* – 1994. – Vol. 24. – P.17-20
- 9 Zharmagambetova A., Muchamedzhanova S., Dusembina B. Catalytic hydrogenation over platinum complexes with poly(vinylpyridine)s. // *Journal of Reactive polymers.* – 1994. – Vol. 234. – P. 21-25.
- 10 Zharmagambetov A.K., Muchamedzhanova S.G., Bekturov E.A. Catalysts of hydrogenation based on Pd (II) complexes. // *Journal of Appl. Chem.* 1991. – Vol. 12. – P. 2547-2551.

ӨОЖ 541.128:547.239:661.18:661.717.3

Т.С. Әбілдин

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институты, Қазақстан, Алматы қ.
E-mail: ohtn@mail.ru

Алифатты және ароматты біріншілік аминдерді моно-, динитрилдерден катализдік синтездеу

Алифатты және ароматты нитрилдерді, динитрилдерді спирте сутек қысымында Ni-Nb (5 % Nb) катализаторында гидрлеуде нитрилдердің молекулалық салмағы өскен сайын және құрылысының күрделіленуіне байланысты олардың гидрлену жылдамдығы төмендейтіндігі анықталды. Зерттелген нитрилдер бастапқы гидрлену жылдамдықтарының төмендеуі бойынша келесі ретпен орналасады: ацетонитрил (M.=41) > бензонитрил (M.=103) > терефталонитрил (M.=128) > β-децилоксипропионитрил – β-ДОПН (M.=211) > стеаронитрил (M.=265). Аммиак қатысында (нитрил:аммиак = 1:3 (г/г)) біріншілік аминдердің шығымы 96-98%-ға дейін жеткізілді. Моно-, динитрилдердің Ni-Nb катализаторында гидрлену кинетикалық және потенциометрлік қисықтары келтірілген.

Түйін сөздер: алифатты нитрилдер, ароматты нитрилдер, аминдер, катализатор, гидрлеу, синтез.

T.S. Abildin

Catalytic synthesis of aliphatic and aromatic primary amines of mono-, dinitriles

The kinetics of hydrogenation of aliphatic and aromatic nitriles, dinitriles in alcohol under the pressure of hydrogen on Ni-Nb (5% Nb) catalyst was systematically studied. The increase of the molecular weight and the change of the structure of nitrile result in the decrease of their hydrogenation rate. The nitriles may be placed in the following row according to the decrease of the initial rate of hydrogenation: acetonitrile (M.=41) > benzonitrile (M.=103) > terephthalonitrile (M.=128) > β-decyloxypropionitrile – β-DOPN (M.=211) > stearonitrile (M.=265). The yield of primary amines reaches 96-98% (nitril:ammonia=1:3(g/g)). The kinetic and potentiometric curves of hydrogenation of mono-, dinitriles on Ni-Nb catalyst are presented.

Key words: aliphatic nitrils, aromatic nitrils, amins, catalyst, hydrogenation, synthesis.

Т.С. Абильдин

Каталитический синтез алифатических и ароматических первичных аминов из моно-, динитрилов

При гидрировании алифатических и ароматических нитрилов, динитрилов в спирте под давлением водорода на Ni-Nb (5 % Nb) катализаторе установлено, что по мере увеличения молекулярного веса и усложнения строения нитрилов скорость гидрирования их снижается. Исследуемые нитрилы по уменьшению начальной скорости гидрирования располагаются в ряд: ацетонитрил (M.=41) > бензонитрил (M.=103) > терефталонитрил (M.=128) > β-децилоксипропионитрил – β-ДОПН (M.=211) > стеаронитрил (M.=265). Выход первичных аминов в присутствии аммиака (нитрил:аммиак = 1:3 (г/г)) доведен до 96-98 %. Приведены кинетические и потенциометрические кривые гидрирования моно-, динитрилов на Ni-Nb катализаторе.

Ключевые слова: алифатические нитрилы, ароматические нитрилы, амины, катализатор, гидрирование, синтез.

Кіріспе

Әдебиет көздері мен өзіміздің эксперименттік мәліметтер көрсеткендей, моно- және динитрилдерді сұйық фазада гидрлеу процесі тым күрделі. Қолданылатын катализ теориялары [1-3] әлі де нитрилдерді сұйықфазалық гидро-

гендеу процесіне түпкілікті катализаторларды ұсына қоймады.

Кейбір моно- және динитрилдерді гидрлеу процесі, соның ішінде β-децилоксипропионитрил (β-ДОПН) мен стеаронитрилді және изо-, терефталодинитрилдерді гидрогендеу өндірісте қаңқалы никель қатысында жүреді.

Әртүрлі органикалық қосылыстарды гидрлеуде никель қаңқасы жоғары белсенділік көрсеткенімен бірқатар кемістігі де бар, атап айтқанда, оларға жататындар төменгі талғамдық пен тұрақтылығы жоғары еместігі. Д.В. Сокольский қызметкерлерімен кинетикалық-потенциометриялық әдіспен көрсеткендей, нитрилдер сегізінші топтың металдарында жақсы адсорбцияланады да реакция жылдамдығы белсенді сутектің катализатор бетіне ұдайы қайталану жылдамдығымен анықталады, яғни процес негізінен сутектің белсендірілумен шектіленеді. Сутектің бетке ұдайы қайталану жылдамдығы катализатордың, еріткіштің табиғатына, сутек қысымына және температураға байланысты [1, 3-8]. Сондықтан, нитрилдерді гидрлеу жолымен аминдерді алу тәсілін жасауда осы факторларға ерекше көңіл бөліну керек.

Сегізінші топтың металдарында атмосфералық қысымда нитрилдер азғантай жылдамдықпен гидрленеді. Жоғары температураны қолдану реакция жылдамдығын өсіреді, бірақ жанама реакциялардың жылдамдығы да параллелді өседі және аминдер деструкцияға ұшырайды. Жоғары қысымды қолдану гидrogenдеу реакциясының жылдамдығын біршама көтереді, бірақ сонымен қатар бұл жағдайда гидrogenделу бағытында, оның өнімі біріншілік аминдер болғанымен, аралық өнімдердің әрекеттесуінен екіншілік және үшіншілік аминдердің түзілуі байқалады, ал сулы ортада альдегидтер мен спирттердің шығымы артады [4-7, 9-11].

Тәжірибелік бөлім

Алифатты және ароматты біріншілік аминдерді катализдік синтездеу процесін қарқындату мақсатында никель негізіндегі промоторланған катализаторлар біздермен зерттелді [6, 7, 11, 12]. Изобарлық–изотермиялық режимде сұйық фазада ($C_2H_5OH + NH_3$) сутек қысымында табиғаты әртүрлі нитрилдерді гидрлеуде зерттелген катализаторлардың белсенділіктері төмендеуі бойынша орналасу қатарынан шығатыны, Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының белсенділігі қаңқалы Ni (Ni-қаңқ.) белсенділігінен 2-5 есе жоғары және біріншілік аминдердің барынша көп шығымы да Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының қатысында жеткізіледі. Сондықтан b-ДОПН-ді, ацетонитрилді, стеаронитрилді, бензонитрилді және терефталонитрилді гидрлеуде мұнан

былайғы зерттеулерге Ni-Nb (5% Nb) катализаторы алынып және салыстыруға Ni-Ti (3% Ti) , Ni-Nb (2% Nb), қаңқалы Ni (Ni-қаңқ.) катализаторлары қолданылды.

Нитрилдерді гидrogenдеу жұмыстарын жоғарғы қысымдық кинетикалық қондырғыда іске асырылды. Гидрлену өнімдерін талдау газды-сұйықты хроматографиялық және потенциалдік тирлеу әдістерімен жүргізіліп, катализатордың құрамындағы функционалдық топтардың барлы-жоқтығын айқындау үшін гидрлеу өнімдерінің ИҚ-спектрлері түсірілуімен бірге элементтік талдау да жасалынды [7, 11-13].

Зерттеу нәтижелері

Көпшілікке мәлім, нитрилдердің гидрлену жылдамдығы мен реакцияның бағытталуы катализатордың табиғатына ғана емес, сонымен бірге еріткіштің табиғатына, әрекеттесуші компоненттердің концентрациясына, кіргізілген NH_3 , NaOH мөлшеріне және де тәжірибе температурасы мен сутек қысымы шамасына байланысты [4-7, 9-13].

Төменде кейбір алифатты және ароматты нитрилдер мен динитрилдердің Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының қатысындағы үлесті гидрлену жылдамдықтары келтірілген [7, 13]. Құрамында этилендік қос байланысы жоқ нитрилдердің бастапқы үлесті жылдамдықтарын салыстыратын болсақ, олар гидрлену жылдамдықтарының төмендеуі бойынша былай орналасады:

ацетонитрил ($M_r = 41$) > бензонитрил ($M_r = 103$) > терефталонитрил ($M_r = 128$) > b-ДОПН ($M_r = 211$) > стеаронитрил ($M_r = 265$).

Яғни, нитрилдердің молекулалық массасының өсуіне байланысты гидрлену жылдамдықтары төмендейді [6, 7, 13, 14].

Спирттік ортада Ni-Nb катализаторында нитрилдер $C \equiv N$ тобына қатысты сутектің шекті қысымдары шамаларының төмендеуі бойынша жоғарыдағы салыстыру тізбегіндегі жүйелілікті сақтайды:

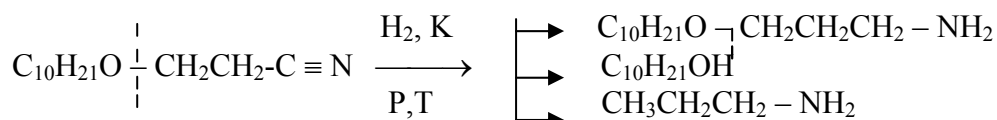
ацетонитрил (6,0 МПа > терефталонитрил (4,0-5,0 МПа) > b-ДОПН (3,0) ³ стеаронитрил (3,0 МПа) [6, 7, 13].

Алифатты және ароматты моно-, динитрилдерді гидрлеуде кетондарды гидрлеудегі сияқты [3], стереолық фактор үлкен маңыз атқарады [7, 14]. Нитрилдердің молекулалық салмағы өскен сайын қаңқалы катализаторларда олардың

гидрлену жылдамдығы азаяды және шекті қысымда төмендейді, бұл жағдайда реакцияның жылдамдығы қысымға тәуелді емес [5, 7, 12, 13].

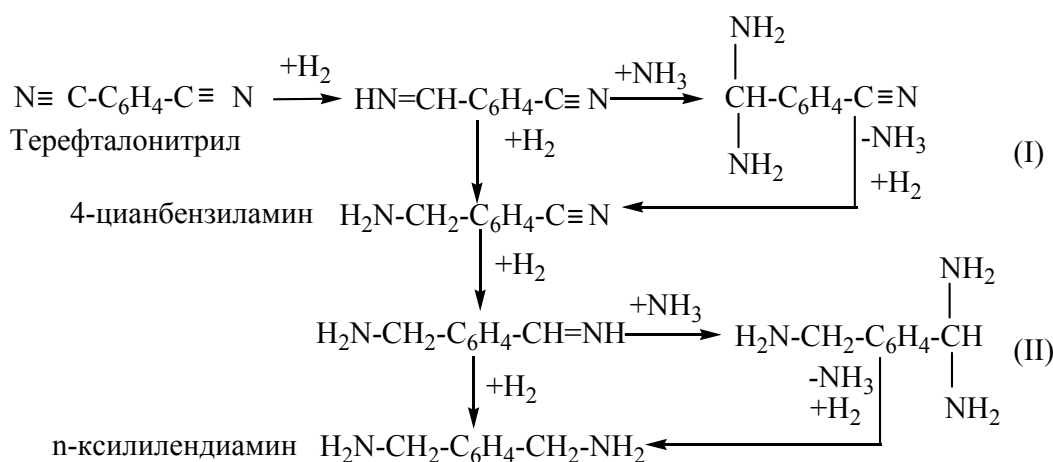
Эксперименттің жағдайларын кең көлемде түрлендіріп табиғаты әртүрлі нитрилдерді гидрлеуде біз жүргізген зерттеулер реакция альдиминдік механизммен өтетіндігін дәлелдеді [7, 11-13]. Ni-Nb (5% Nb) қатысында b-ДОПН-мен терефталонитрилді каталитикалық қанықтыруда біздермен бірінші рет реакция жылдамдығы мен аммиак мөлшерінің арасындағы сызықтық тәуелділік анықталып, біріншілік аминдердің шығымы аммиактың концентрациясының жоғарылауына байланысты өсетіндігі көрсетілді [7]. Барынша көп шығым (96-98 %) нитрил: аммиак ара қатынасы 1:2, 1:3 салмақтық өлшемдеріне тең, уақыт бойынша

жылдамдықтың төмендеуі негізінен түзілген аминдердің адсорциялануына байланысты. Қысым мен температураны тым жоғары көтеру реакция өнімдерінің құрамына әсер етеді [5, 7, 9, 15]. Гидрогенизатта біріншілік ($R-CH_2NH_2$) аминдерден басқа әртүрлі өнімдердің қоспасын табуға болады: конденсация және қосылысу өнімдері – ($R-CH=N-CH_2-R$; $R-CH(NH_2)-NH-CH_2$). Бұлар гидрленіп екіншілік $(R-CH_2)_2NH$ және үшіншілік $(R-CH_2)_3N$ аминдерді құрайды [7, 11, 12]. Қатаңдау жағдайларда алкосипропионитрилдерді гидрогендеу көміртек пен оттегі арасындағы байланысты үзе жүреді [7, 11, 12, 15]: деструкция және нитрил мен біріншілік амин гидрогенолизінің өнімдері – оңай қайнайтын амин (пропиламин) және дедил спирті



Терефталонитрилді гидрлеуде реакция өнімдерінен 4-цианбензиламиннің бөлініп алынуы, нитрилдік топтардың кезекпен гидрленетіндігін дәлелдейді [7]. Аммиакты – спирттік ерітіндіде терефталонитрилдің гидрлену жылдамдығының өсуі және п-ксилилендиаминнің (п-КДА) жоғары шығымы (97-98%) реакцияның альдиминдік механизм

жағын айтады [7, 13]. Реакциялық қабылеттілігі жоғары альдимин аммиакпен реакцияға түсіп екі аминдік топ бірғана көміртек атомына орналасқан тұрақсыз диамниді құрайды да, ол сутекпен әрекеттескенде аммиак бөлініп, біріншілік амин түзіледі. Терефталонитрилдің аммиактың қатысындағы гидрлену процесін келесі сызбанұсқамен көрсетеміз:

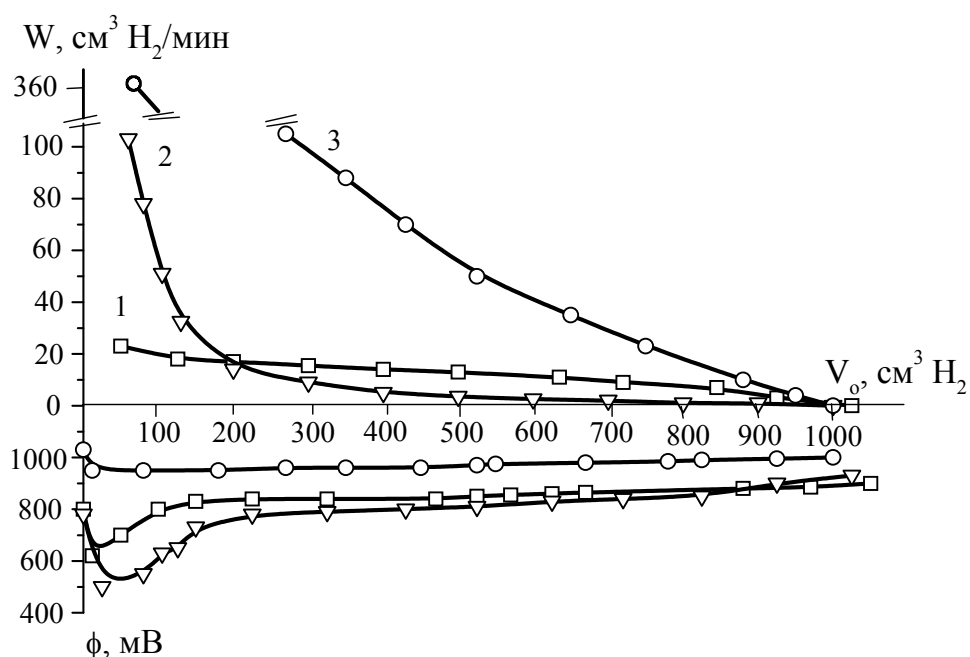


Яғни, аммиқтың қатысында біріншілік аминдердің түзілуіне оңтайлы жағдай туады. Аммиак реакциялық қабылетті альдиминнің біріншілік аминмен реакцияға түсуіне бөгет болады да, шифф негізінің және оның әрі қарай сутекпен әрекеттесіп екіншілік аминге өту сатылары тежеледі [7, 9, 15]. Моно-, динитрилдерді аммиақтың қатысында гидрогендеу тәсілі Швоблер мен Адкинстің жорамалына [5, 9] негізделген, демек аммиақтың альдиминге қосылысуы екіншілік және үшіншілік аминдердің түзілуін азайтады. Тағы да басқа, аммиақтың қатысуы Ле-Шателье принципі бойынша, оның реакция өнімі болғандықтан, Шифф негізі және екіншілік, үшіншілік аминдердің түзілу сатыларын толықтайын басады [5, 9, 15].

Nb, Ti металдарымен промоторланған қаңқалы никелдік катализаторлардың белсенділігінің жоғарылауы құймадағы $NiAl_3$ және Ni_2Al_3 алюминидтердің ара қатынасының өзгеріп, $NiAl_3$

фазасының ұлғаюымен байланысты, онымен қоса $NbAl_3$, $TiAl_3$, Ni_3Ti қосылыстарының болып және көрсетілген интерметаллиттік қосылыстарды 20 % NaOH ерітіндісімен шаймалаудағы сәйкес оксидтерінің құралуына да қатысты. Оксидтер, өз кезегінде, катализаторда мықты байланыстағы сутектің үлесін көбейтеді [16-18]. Демек, d-металдарының сәйкес оксидтері, гидроксидтері және жартылай гидратталған алюминий оксиді болуы себебінен беттің қышқылдық-негіздік қасиеттері өзгереді және де гидрогендеу реакциясында сутектің қай түрінің () белсенді болуы катализатор мен қанықпаған қосылыстың табиғатына және реакцияның өту жағдайларына байланысты [2, 3, 16-19].

Төмендегі суретте β -дециклоксипропионитрил (β -ДОПН) мен терефталонитрилдің (п-ТКД – терефтал қышқылының динитрилі) гидрлену кинетикалық және потенциометрлік қисықтары келтірілген [7, 19].



1 – β -ДОПН, метанол (3,0 МПа, 313 К, $q_{кат}=0,2$ г); 2 – терефталонитрил, метанол (4,0 МПа, 333 К, $q_{кат}=0,5$ г); 3 – терефталонитрил, метанол, (нитрил:аммиак=1:3 (г/г), 4,0 МПа, 333 К, $q_{кат}=0,5$ г)

1-сурет – β -ДОПН мен терефталонитрилдің спиртте Ni-Nb (5% Nb) катализаторында гидрлену кинетикалық және потенциометрлік қисықтары

Суреттен көретініміз, катализатор бетінің реакция өнімдерімен өзіндік улануы себепті, нитрилдердің гидрлену жылдамдығы реакция барысында біртіндеп төмендейтіндігі [7, 12, 19].

Уақыт бойынша реакция жылдамдығының бұлай төмендеуінің бір себебі – нитрилдердің гидрлену барысында катализатордың бетінде әрекеттесуші молекулалардың ара қатынасының өзгеруі. Оны

катализатор потенциалының өзгеруі жақсы сипаттайды (сурет). Ni-Nb қатысында β -ДОПН-ді гидрлеуде реакцияның бастапқы кезінде катализатор потенциалының анодтық аймаққа ығысуы 200 мВ болса, ал п-ТҚД-ны гидрлеуде алғашқы минуттарда потенциал 300 мВ-ке ығысады, яғни реакцияның бастапқы кезінде нитрилдер катализатордың бетін сутексіздендіреді, бірақ екі жағдайда да потенциал тез арада катализатордың сутекпен бастапқы қанығу потенциалына оралады [7, 19].

Газдық фазадан теория бойынша керекті сутектің 50% жұтылғанан кейінгі потенциал мәндері бастапқы мәндеріне қарағанда 30 (β -ДОПН үшін) және 40 (п-ТҚД үшін) мВ-ке артық, ал сутектің жұтылу жылдамдығы реакция уақыты бойынша төмендейді. Кинетикалық және потенциометрлік қисықтардың барысы мынаны көрсетеді, катализатордың бетінде пайда болған реакция өнімдері әсерінен сутек мен нитрилдің белсендірілуі қиындалып, бетте әртүрлі жанама процестер өтеді (шифф негіздерінің, екіншілік, үшіншілік аминдердің түзілуі және т.б.) [7].

Жүргізілген эксперименттердің негізінде анықталғаны, сутектің есептелген керекті мөлшері жұтылғаннан кейінгі катализатордың потенциалы оның бастапқы шамасынан 80-100 мВ-ке катодтық аймаққа қарай артық болатындығы, түзілген аминдердің себебінен ортаның негіздігі өседі [3, 4, 7].

Суреттен көретініміз (2-қисық), аммиаксыз метанолда п-ТҚД-ны гидрлеуде бастапқы жылдамдық $107 \text{ см}^3 \text{ Н}_2/\text{мин}$ болады да, одан соң жылдамдық тез төмендей бастайды, керекті сутектің 60-70% жұтылғанан кейінгі уақытта гидрлеу нөлге жуық жылдамдықпен жүреді. Реакциялық ортада аммиактың болуы басқаша

көріністі береді (3-қисық). Реакцияның бастапқы жылдамдығы $363 \text{ см}^3 \text{ Н}_2/\text{мин}$ дейін өседі. Спиртті-негіздік ортада потенциалдың анодтық аймаққа ығысуы 60-70 мВ ғана, одан кейін біртіндеп бастапқы шамасына келеді.

Сонымен, потенциометрлік қисықтарды салыстырудан шығатыны, реакциялық ортаға аммиак қатысқанда катализатордың бетіндегі сутек мықты байланысқа түсетіндігі [3, 7, 19] және де Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының белсенділігі мен талдамдылығы айтарлықтай жоғары болғандықтан мақсатты өнімнің шығымы да жоғары болатындығы (біріншілік аминдер 97-98% құрайды) [7].

Қорытынды

Алифатты және ароматты біріншілік аминдерді катализдік синтездеу процесінде Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының белсенділігі қаңқалы Ni (Ni-қаңқ.) белсенділігінен 2-5 есе жоғары және біріншілік аминдердің барынша көп шығымы да Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының қатысында жеткізіледі.

Алифатты және ароматты моно-, динитрилдерді гидрлеуде стереолық фактор үлкен маңыз атқарады, яғни, нитрилдердің молекулярлық салмағы өскен сайын олардың гидрлену жылдамдығы азаяды және шекті қысымда төмендейді.

Нитрилдерді, динитрилдерді гидрлеуде жүргізілген зерттеулер реакцияның альдиминдік механизммен өтетіндігін дәлелдеді және біріншілік аминдердің шығымы аммиактың концентрациясының жоғарылауына байланысты өседі. Біріншілік аминдер 96-98 % шығыммен нитрил:аммиак ара қатынасы 1:2, 1:3 салмақтық өлшемдеріне тең болған жағдайларда түзіледі.

Әдебиеттер

- 1 Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. – Новосибирск: Наука, 1987. – 536 с.
- 2 Фасман А.Б., Сокольский Д.В. Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. – Алма-Ата: Наука, 1968. – 176 с.
- 3 Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 360 с.
- 4 Волкова Л.Д. Гидрирование непредельных алифатических нитрилов с сопряженными связями в смешанных растворителях: автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.15. – Алма-Ата: КазГУ, 1967. – 18 с.
- 5 Бижанов Ф.Б. Гидрирование фталонитрилов на скелетном кобальтовом катализаторе: дис. ... канд. хим. наук: 02.035. – Алма-Ата: ИХН, 1962. – 155 с.
- 6 Кусепов А.К., Абильдин Т.С., Камардинова Б.Б., Бижанова Н.Б. К вопросу о влиянии строения на кинетику гидрирования нитрилов под давлением водорода // Гетерогенные химические реакции: сб. науч. тр. МВ и ССО КазССР и КазГУ. – Алма-Ата, 1983. – С. 112-115.

- 7 Әбілдин Т.С. Алифатты және ароматты аминдерді сутек қысымында катализдік синтездеу: химия ғылымдарының докт. ... дис.: 02.00.15 – Алматы: ҚазҰУ, 2010. – 239 б.
- 8 Омаркулов Т.О., Сокольский Д.В. Гидрирование под давлением водорода. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 191 с.
- 9 Фрейдлин Л.Х., Сладкова Т.А. Каталитическое восстановление динитрилов // Успехи химии. – 1964. – Т. 33, № 6. – С. 664-686.
- 10 Щеглов Н.И., Сокольский Д.В., Андреева А.А., Куйдина В.П., Ельчищев П.Н. Получение диаминов и полиаминов каталитическим восстановлением циан-групп // Катализаторы жидкофазной гидрогенизации: сб. науч. тр. / Ин-т хим. наук АН КазССР. – Алма-Ата: Наука, 1966. – Т.14. – С. 167-191.
- 11 Абильтин Т.С., Жубанов К.А., Бижан Н.Б. Механизм гидрирования β-децилоксипропионитрила // Журн. физичес. химии. – 2004. – Т. 78, № 10. – С. 1758-1763.
- 12 Абильтин Т.С., Кусепов А.К., Жубанов К.А. О некоторых закономерностях реакции гидрирования нитрилов под давлением водорода // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. – 2002. – №2 (332). – С. 43-63.
- 13 Абильтин Т.С., Бижан Н.Б., Кусепов А.К., Жубанов К.А. Структуралық құрылысы әртүрлі нитрилдерді спиртте гидрогендеу // ЕҰҰ Хабаршысы. Химия сериясы. – 2004. – №1. – 204-206 бб.
- 14 Павленко Н.В., Трипольский А.М., Голодец Г.И. Реакционная способность алифатических нитрилов в реакции гидрирования на никелевом катализаторе // Кинетика и катализ. – 1988. – Т.29, Вып.3. – С. 746-748.
- 15 Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. – М.: Химия, 1972. – 345 с.
- 16 Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Голубкова Г.В., Козлова Л.В. Активность скелетных катализаторов из Ni-Al-Ti-сплавов, полученных пирометаллургическим и механохимическим сплавлением, в процессах гидрирования // Кинетика и катализ. – 1995. – Т.36, №1. – С.117-120.
- 17 Пушкарева Г.А., Фасман А.Б. Активность и селективность многокомпонентных никелевых катализаторов Ренея // Каталитические и адсорбционные свойства металлов VIII группы: сб. науч. тр./ ин-т органического катализа и электрохимии. – Алма-Ата: Наука, 1980. – Т.20. – С. 34-43.
- 18 Швеи И.С. Исследование промотированных скелетных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования: автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.15 – Алма-Ата: ИОКЭ, 1973. – 27 с.
- 19 Әбілдин Т.С., Жұбанов Қ.А., Нәлібаев Т.Н. Промоторланған никель-Реней катализаторларында нитрилдерді сұйықфазалық гидрогендеу. 2 Хабарлама // Химия және химиялық технология бойынша VI халықаралық Бірімжанов съезінің еңбектері. – Қарағанды, 2008. – 451-454 б.

References

- 1 Boreskov G.K. Catalysis. The questions of theories and practices. [Kataliz. Voprosy teorii i praktiki]. Novosibirsk: Nauka, 1987. -360 p.
- 2 Fasman A.B., Sokolsky D.V. Structure and physicochemical properties of skeletal catalysts. [Struktura i fiziko-khimicheskie svoystva skeletnykh katalizatorov]. Almaty: Nauka, 1968. 176 p.
- 3 Sokolsky D.V. Hydrogenation in solutions. [Gidrirovaniye v rastvorakh]. Almaty: Nauka, 1979. 360 p.
- 4 Volkova L.D. The hydrogenation of unsaturated aliphatic nitriles with conjugated bonds in mixed solvents. [Gidrirovaniye nepredelnykh alifaticheskikh nitrilov s sopryazhennymi svyazami v smeshannykh rastvoritelyakh]: synopsis. ... Candidate of Chem. Science: 02.00.15. -Almaty: Kazakh National University named after Al-Farabi, 1967. 18 p.
- 5 Bijanov F.B. Hydrogenation phthalonitriles with skeletal (Raney) cobalt catalyst. [Gidrirovaniye ftalonitrilov na skeletnom kobaltovom katalizatore]: dis. ... Candidate of Chem. Sciences: 02.035. -Almaty: IPC, 1962. -155 p.
- 6 Kusepov A.K., Abildin T.S., Kamardinova B.B., Bizhanova N.B. The effect of the structure to the kinetics of nitriles under hydrogen pressure. [K voprosu o vliyaniy stroeniya na kinetiku gidrirovaniya nitrilov pod davleniem vodoroda]. // heterogeneous chemical reactions: collection of scientific papers. MV and SSO of the Kazakh SSR and KazNU. -Almaty, 1983. P. 112-115.
- 7 Abildin T.S. Catalytic synthesis of aliphatic and aromatic amines under hydrogen pressure. [Alifatty zhane aromatty aminderdi sutek kysymynda katalizdik sintezdeu]: Doctor of Chem. Science. ... Dis.: 02.00.15 – Almaty: KazNU, 2010. 239 p.
- 8 Omarkulov T.O., Sokolsky D.V. Hydrogenation under hydrogen pressure. [Gidrirovaniye pod davleniem vodoroda]. Almaty: Nauka, 1986. 191 p.
- 9 Freidlin L.H., Sladkova T.A. The catalytic reduction of dinitrile [Kataliticheskoe vosstanovlenie dinitrilov]. *Uspehi Himii – Russian chemical reviews*, 1964, 33(6). P. 664-686.
- 10 Scheglov N., D. Sokolsky D.V., Andreev A.A., Kuydina V.P., Elchishev P.N. obtaining of diamines and polyamines by catalytic reduction of cyano-groups. [Poluchenie diaminov i poliaminov kataliticheskim vosstanovleniem cian-grupp]. Liquid-phase hydrogenation catalysts: collection of scientific papers. Institute of Chemical Sciences of the Kazakh SSR. -Almaty: Nauka, 1966. 14. P. 167-191.
- 11 Abildin T.S., Zhubanov K.A., Bijan N.B. The mechanism of hydrogenation of β-detsiloksiropionitрила. [Mehanizm gidrirovaniya β-detsiloksiropionitрила]. // Mag. physical. chemistry. – 2004. 78 (10). -P. 1758-1763.
- 12 Abildin T.S., Kusepov A.K., Zhubanov K.A. About some laws of the hydrogenation of nitriles under hydrogen pressure. [O nekotorykh zakonomernostyakh reaktsii gidrirovaniya nitrilov pod davleniem vodoroda]. Math. MES RK, Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Ser. Chem., 2002. 2 (332). P. 43-63.

- 13 Abildin T.S., Bijan N.B., Kusepov A.K., Zhubanov K.A. Hydrogenation of nitrites with different kind of structures in alcohols. [Strukturalyr kurylysy arturli nitrilderdi spiritte gidrogendeu]. *Vestnik KazNU. Khim. Ser. – Kaznu Bulletin Chem.ser.* 2004, no 1. 204-206 p.
- 14 Pavlenko N.V., Tripolski A.M., Golodets G.I. Reactivity of aliphatic nitriles in a hydrogenation reaction with nickel catalyst. [Reakcionnaya sposobnost alifaticheskikh nitrilov v reakcii gidrirovaniya na nikel'evom katalizatore]. *Kinetics and Catalysis*, 1988. 29(3). P. 746-748.
- 15 Zilberman E.N. Reaction of nitriles. [Reakcii nitrilov]. – Moscow: Chemistry, 1972. – 345 p.
- 16 Gostikin V.P., Nischenkova L.G., Golubkova G.V., Kozlova L.V. Active skeletal catalysts from Ni-Al- Ti alloys obtained by pyrometallurgical and mechano fusion in the hydrogenation. [Aktivnost skeletnykh katalizatorov iz Ni-Al-Ti-splavov, poluchennykh pirometallurgicheskim i mehanohimicheskim splavleniem, v processah gidrirovaniya]. *Kinetics and Catalysis*, 1995. 36(1). P.117 – 120.
- 17 Pushkarev G.A., Fasman A.B. The activity and selectivity of multicomponent Raney nickel catalysts. [Aktivnost i selektivnost mnogokomponentnykh nikel'evykh katalizatorov Reneya]. Catalytic and adsorption properties of the metals of Group VIII: collection of scientific papers. Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry. Almaty: Nauka, 1980. 20. P. 34-43.
- 18 Cshvets I.S. The research promoted Raney nickel catalyst for hydrogenation reactions. [Issledovanie promotirovannykh skeletnykh nikel'evykh katalizatorov v reaktsiyah gidrirovaniya]: synopsis. ... Candidate of Chem. Science: 02.00.15. Almaty IOKE, 1973. 27 p.
- 19 Abildin T.S., Zhubanov K.A., Nalibaev T.N. Hydrogenation of nitriles in the liquid phase with a promoted Raney nickel catalyst. [Promotorlangan nikel Renei katalizatorlarynda nitrilderdi suiykfazalyk gidrogendeu]. Announcement 2 // Works of 6 of the International Congress of Birimzhanova in Chemistry and Chemical technology. Karagandy 2008. 451-454 p.

УДК 541.128

¹Р.М. Мойса, ²Г.К. Василина*, ²Ж.К. Каирбеков, ³А.И. Купчишин, ²А. Темирхан¹Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов, Казахстан г. Алматы²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы³Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: v_gulzira@mail.ru

Гидрирование толуола на промотированном природном цеолите месторождения Шанканай

Изучено влияние дозы и среды электронного облучения на физико-химические характеристики и активность катализатора на основе цеолита месторождения Шанканай, нанесенного на оксид алюминия и промотированного 5 % Ni и 5 % WO₃ в процессе гидрирования толуола. Установлено, что на активность катализатора 5 % Ni-5 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай, нанесенного на оксид алюминия влияет среда, доза облучения и температура проведения процесса гидрирования. Наиболее мягкие условия (150°C) 100%-ной конверсии толуола наблюдаются на предварительно облученном в окислительной среде катализаторе с дозой 100 МРад.

Ключевые слова: гидрирование ароматических углеводородов, цеолитсодержащие катализаторы, облучение металланесенных катализаторов, цеолит месторождения Шанканай.

R.M. Moisa, G.K. Vasilina, Zh.K. Kayrbekov, A.I. Kupchishin, A. Temirkhan

Hydrogenation of toluene on the promoted natural zeolite of Shankanay field

Effect of dose and condition of electron irradiation on physical-chemical characteristics and activity of catalysts on the based zeolite of Shankanay fields inflicted on oxide of alumina and promoted with 5 % Ni and 5 % WO₃ in the process of toluene hydrogenation was studied. It was found that on activity of catalyst 5 % Ni-5 % WO₃/zeolite from Shankanay field inflicted on oxide of alumina affects condition, dose of irradiation and temperature of the hydrogenation. Most mild conditions (150°C) 100 % of conversion of toluene was observed in the pre-irradiated catalyst in oxidizing condition with a dose of 100 MRad.

Key words: hydrogenation of aromatic hydrocarbons, zeolite catalysts, irradiation metal inflicted catalysts, Shankanay field's zeolite.

Р.М. Мойса, Г.К. Василина, Ж.К. Қайырбеков, А.И. Купчишин, А. Темірхан

Промотирленген Шанқанай кен орны цеолитінде толуолды гидрлеу

5% Ni және 5% WO₃ промотирленген алюминий оксидіне отырғызылған Шанқанай кен орнының цеолиті негізіндегі катализаторлардың физика-химиялық сипаттамаларына және толуолды гидрлеу процесіндегі белсенділігіне сәулеленудің мөлшері мен ортасының әсері зерттелген. 5 % Ni-5 % WO₃/алюминий оксидіне отырғызылған Шанқанай кен орнының цеолиті – катализаторының белсенділігіне сәулеленудің мөлшері, ортасы және гидрлеу процесінің жүру температурасы әсер ететіндігі табылған. Толуолдың 100%-ды конверсиясы ең жұмсақ жағдайда (150°C) тотықтыру ортада 100 МРад мөлшерде алдын ала сәулеленген катализаторда байқалады.

Түйін сөздер: ароматты көмірсутектерді гидрлеу, цеолитқұрамды катализаторлар, металлотырғызылған катализаторлар, Шанқанай кен орны цеолиті.

Введение

Процесс гидрирования ароматических углеводородов имеет практическое значение, поскольку он является одним из основных методов синтеза циклогексана, метилциклогексана

и других алкилнафтен, кроме этого гидрирование ароматических углеводородов может быть использовано для деароматизации моторных топлив. Интерес к этому процессу постоянно возрастает в связи с ужесточением законодательных требований к качеству и составу моторных

топлив. В этом процессе используют металлнанесенные катализаторы. Одним из способов направленного изменения свойств катализаторов является облучение высокоэнергетическими частицами [1, 2].

В настоящей работе изучено влияние электронного облучения на структурные характеристики и каталитическую активность катализаторов на основе природного цеолита месторождения Шанканай, нанесенного на оксид алюминия и промотированного ионами никеля и вольфрама в процессе гидрирования толуола.

Эксперимент

Для приготовления катализатора гидрирования использовали метод механического смешения декатионированного природного цеолита с гидроксидом алюминия. В приготовленную смесь добавляли водный раствор кремневольфрамовой кислоты с концентрацией раствора 1 г/мл трехокси вольфрама. Промотирование катализатора проводили методом пропитки, вводя расчетное количество водного раствора соли никеля. Сформованные экструдаты, сушили при температуре 100°C в течение 5 ч, а затем прокаливали при 500°C в течение 4,5-5 ч.

Обработку образцов осуществляли на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6 с энергией 6 МэВ в различных газовых средах: окислительной (воздух), восстановительной (H_2) и инертной (Ar).

Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы были сняты на аппарате ДРОН-4 на $Cu\ \alpha$ -излучении при напряжении на трубке 30 кВ и силе тока 30 мА.

РФЭС исследование химического состава приповерхностных слоев частиц катализатора на основе промотированного природного цеолита, нанесенного на оксид алюминия проводили на электронном спектрометре VG ESCALAB HP с использованием характеристического рентгеновского излучения $AlK\alpha$ ($h\nu=1486,6$ эВ).

Адсорбционные исследования проводили по изотермам адсорбции N_2 при 350°C, которые измеряли на установке ASAP-2400 фирмы

Micromeritics (США) после тренировки образцов в вакууме при 150°C.

В качестве модельного соединения в процессе гидрирования ароматических углеводородов использовали толуол.

Процесс каталитической конверсии толуола проводили на лабораторной установке со стационарным слоем катализатора в токе водорода в температурном интервале 100-300°C; скорости подачи сырья составляли 0,05 мл/мин. Соотношение H_2 : сырье (1:10). Перед опытом катализатор восстанавливали водородом при температуре 500°C в течение 5 часов.

Качественный и количественный состав жидких продуктов процесса гидрирования проводили газохроматографическим методом на газовом хроматографе-НР 5890 серии П с масс-селективным детектором НР 5972 Hewlett-Pachard.

Результаты и обсуждение

Цеолитсодержащие катализаторы на основе оксидных носителей, представляют интерес, как с практической точки зрения, так и с точки зрения выявления фундаментальных закономерностей влияния электронного облучения на структуру и свойства металлнанесенных катализаторов. В качестве катализаторов использовали цеолит месторождения Шанканай, промотированный 5% Ni и 5-10% WO_3 , нанесенный на оксид алюминия.

На рисунках 1-4 представлены результаты, полученные при исследовании влияния дозы и среды электронного облучения на активность синтезированных катализаторов в процессе гидрирования толуола.

Электронное облучение дозой 100 Мрад (рисунок 1) в токе воздуха приводит к увеличению активности катализатора 5 % Ni-5 % WO_3 /цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия. Конверсия толуола при температуре 110°C увеличивается с 40 % для необлученного образца до 60 % для катализатора прошедшего предварительное облучение электронным пучком. Следует отметить, что оптимальной температурой при 100 %-ной конверсии толуола для необлученного катализатора является 250°C, в то время как для облученного образца – 150°C.

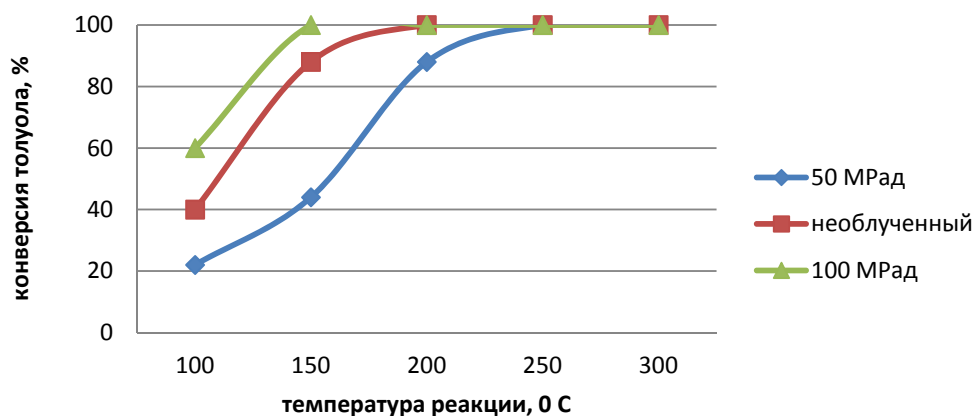


Рисунок 1 – Влияние электронного облучения в окислительной среде в температурном интервале 100-300 °С на активность катализатора 5 % Ni–5 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия в процессе гидрирования толуола

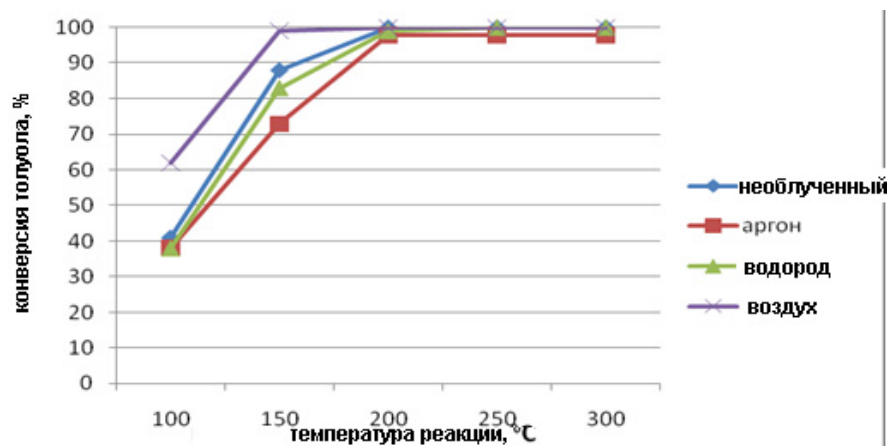


Рисунок 2 – Влияние среды облучения на активность катализатора 5 % Ni–5 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия в гидрировании толуола

При проведении облучения в инертной или восстановительной среде каталитические свойства 5 % Ni–5 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия понижаются, а при облучении в окислительной (воздушной) среде происходит заметный рост активности образца (рисунок 2). Конверсия толуола на облученном катализаторе при температуре 110°C увеличилась в 1,5 раза.

Далее была изучена каталитическая актив-

ность катализатора 5 % Ni–10 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия в процессе гидрирования толуола.

Увеличение концентрации промотора WO₃ (от 5 до 10 %), как следует из полученных данных (рисунки 3 и 4), для цеолитсодержащего образца отрицательно сказывается на активности как исходного так и предварительно облученных образцов как в окислительной так и в инертной среде. Конверсия толуола в изученном процессе достигает 80-84 %.

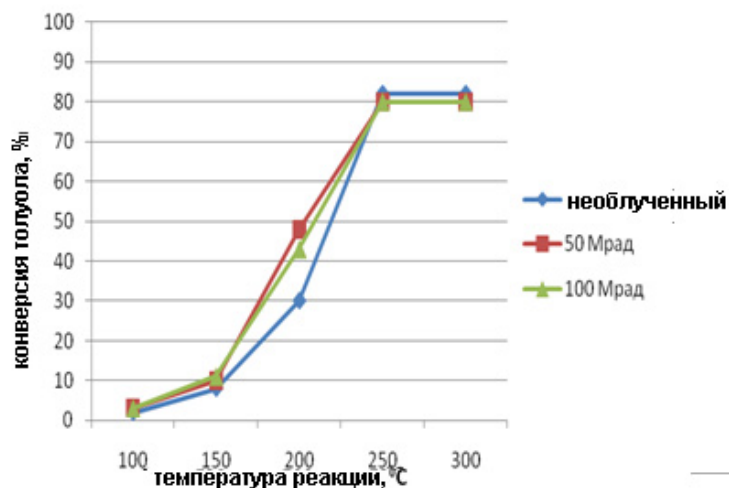


Рисунок 3 – Влияние дозы электронного облучения в восстановительной среде на активность катализатора 5 % Ni-10 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия в гидрировании толуола

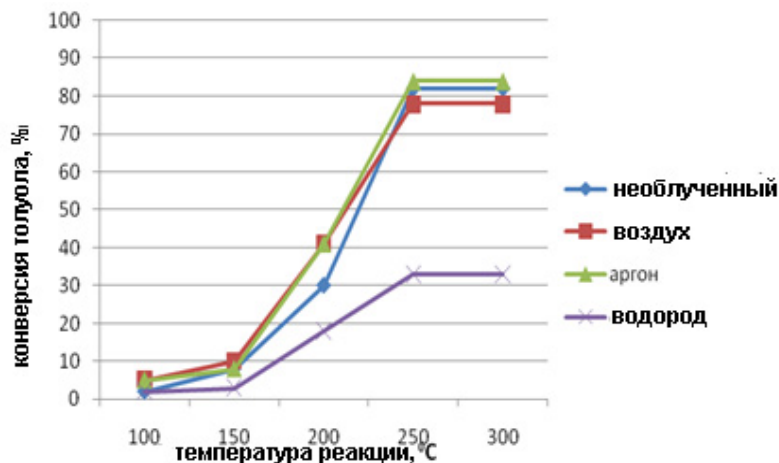


Рисунок 4 – Влияние среды облучения на активность катализатора 5 % Ni-10 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия в гидрировании толуола

Наиболее значительное уменьшение активности наблюдается для предварительно облученного образца в восстановительной среде. Конверсия толуола не достигает 40 %.

Некоторое различие в поведении исследуемого катализатора проявляется при его облучении в атмосфере инертного газа. При обработке электронным пучком в токе аргона его активность остается неизменной даже после облучения дозой 100 Мрад.

Таким образом, наиболее активным в процессе гидрирования толуола является катализатор на основе 5 % Ni и 5 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия, облученный в токе воздуха с дозой облучения 100 Мрад.

Приведенные выше каталитические данные показывают, что электронное облучение металланесенных катализаторов может оказывать существенное влияние на их активность, как в положительную, так и в отрицательную сторону. Наблюдаемые каталитические эффекты могут быть связаны с двумя возможными аспектами влияния электронного облучения: 1) изменение кристаллической структуры носителя вследствие фазовых переходов, или изменение его удельной поверхности; 2) изменение свойств катализатора, связанное с влиянием электронного пучка на структуру металлического компонента.

Количественные данные метода БЭТ приведены в таблице 1. На основании полученных

данных можно заключить, что даже при облучении дозой 100 Мрад удельная поверхность, как цеолита, так и носителя остается практически постоянной.

Полученные результаты согласуются с лите-

ратурными данными для металланесенных катализаторов гидрирования ароматических углеводородов. Отмечено также, что и пористая структура образца, характерная для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, сохраняется после облучения [3].

Таблица 1—Удельная поверхность исходного цеолита носителей до и после облучения в окислительной среде дозой 100 Мрад

Носитель	Удельная поверхность, м ² /г	
	До облучения	После облучения
цеолит	5,74	6,00
Al_2O_3	80,00	81,00

Экспериментальные данные, полученные методом РФА для оксида алюминия и природного цеолита, представленные на рисунке 5, находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными методом БЭТ (таблица 1).

Дифрактограммы образцов, прошедших облучение электронным пучком дозой до 100 Мрад (рисунок 5), практически полностью соответствуют дифрактограмме исходного носителя и цеолита.

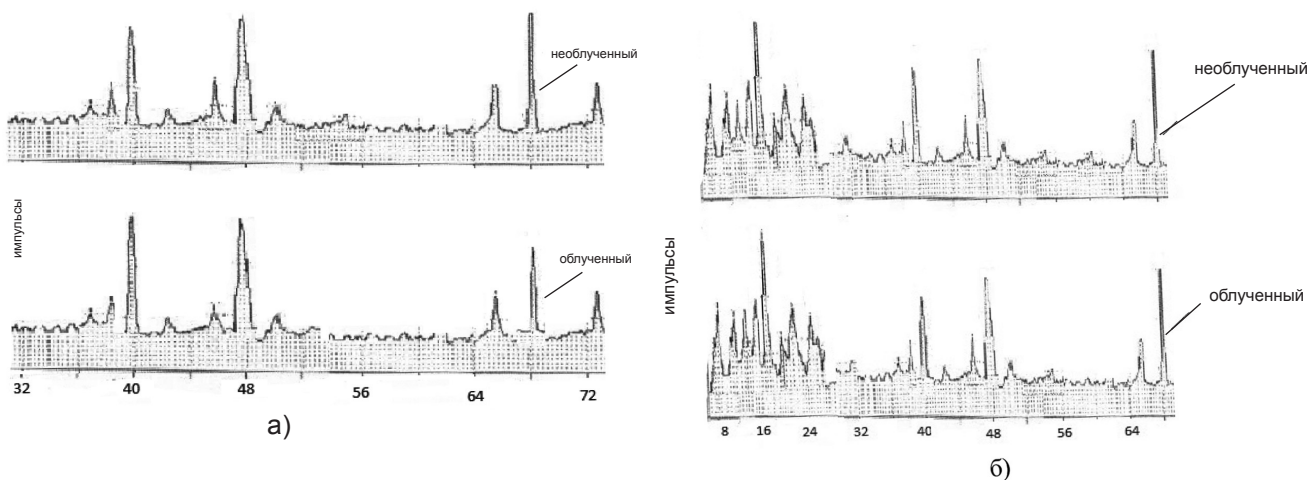


Рисунок 5 – Дифрактограммы исходных оксида алюминия (а) и цеолита (б) до и после облучения (100 Мрад).

Таким образом, можно предположить, что изменение активности катализатора в гидрировании толуола после обработки его ускоренными электронами связано с влиянием электронного пучка на свойства нанесенных металлических частиц.

Для выяснения характера влияния ускоренных электронов на структуру нанесенной фазы было про-

ведено детальное исследование катализатора 5% Ni–10% WO_3 /цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия методом РФЭС.

На рисунке 6 приведены РФЭС-спектры областей Ni-цеолитсодержащего катализатора: исходного и облученного в токе воздуха дозой 100 Мрад, для которого наблюдалось существенное увеличе-

ние каталитической активности. Данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии показывают, что в результате электронного облучения химическое состояние никельсодержащей фазы заметно меняется. В спектре исходного образца высокая относительная интенсивность сигнала Ni_{2p} свидетельствует о мелкодисперсности нанесенных никелевых частиц на поверхность катализатора. Столь высокие значения энергии связи характерны для изолированных ионов Ni на поверхности оксидных носителей или находящихся в катионных позициях цеолитов [4]. Из рисунка 10 видно, что в результате восстановительной обработки образцов в спектрах наблюдается небольшое плечо в области 853 эВ, свидетельствующее, что часть никеля (20-30%) находится в металлическом состоянии. А остальные 70-80% – в состоянии Ni^{2+} . Поскольку восстановительная обработка всех синтезированных катализаторов была проведена в токе водорода при 500°C в течение 5 часов, то можно предполагать, что основная часть катионов Ni^{2+} находится в металлическом состоянии.

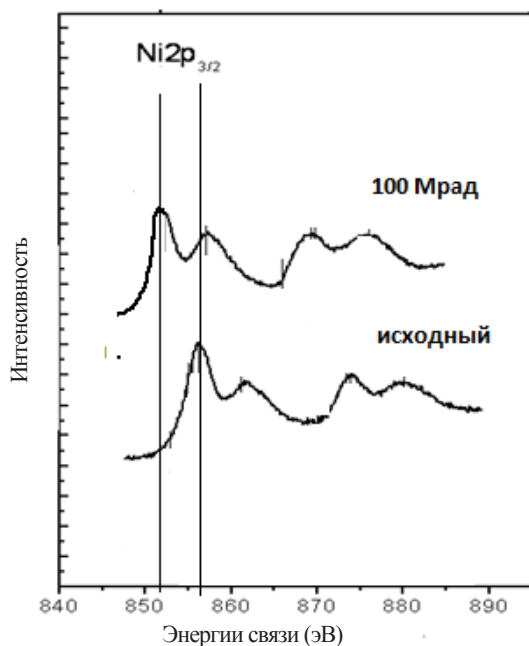


Рисунок 6 – РФЭ–спектры катализатора 5 % Ni–10 % WO_3 /цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия необлученного и облученного в токе воздуха дозой 100 Мрад

В то же время в облученном образце линия Ni_{2p} сдвигается в сторону меньших энергий на 0,6 эВ. Кроме этого, наблюдается некоторое уширение линии. Эти изменения в РФЭ–спектрах можно связать с переходом части никеля из катионной в оксидную

форму, для которой характерны меньшие величины энергии связи линии Ni_{2p} . О появлении нового состояния Ni косвенно свидетельствует и увеличение ширины пика на полувысоте, наблюдаемое для облученного образца.

Таким образом, данные о влиянии электронного пучка на структуру металлических частиц, полученные физико-химическими методами исследования, позволяют сделать вывод о том, что в результате воздействия пучка ускоренных электронов в окислительной среде происходит частичное восстановление металла. Кроме того, предварительная активация катализаторов с использованием электронного облучения оказывает существенное воздействие на процесс формирования металлических частиц в катализаторе на последующей стадии его восстановления водородом. Сопоставление каталитических данных и данных физико-химических методов позволяет заключить, что, меняя дозу и состав газовой среды, в которой проводится электронное облучение, можно регулировать дисперсность нанесенной металлической фазы, формирующейся в ходе восстановления катализатора в водороде.

Заключение

Впервые установлено, что предварительное облучение синтезированных катализаторов может приводить к существенному изменению конверсии в реакции гидрирования толуола в интервале исследуемых температур. При этом наблюдаемый каталитический эффект (увеличение или уменьшение конверсии толуола) определяется как дозой электронного облучения, так и составом газовой среды, в которой проводится электронная обработка.

Найдено, что на активность катализатора 5 % Ni-5 % WO_3 /цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия в процессе гидрирования толуола оказывают существенные влияния как доза, так и среда облучения. Наиболее активным в процессе гидрирования толуола является катализатор на основе 5 % Ni-5 % WO_3 /цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия, облученный в токе воздуха с дозой облучения 100 Мрад.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что наблюдаемые каталитические эффекты, вызванные предварительным электронным облучением, связаны с

изменением дисперсности промоторов. Установлено существенное увеличение дисперсности

фазы металла в катализаторах, активность которых возрастает после их электронной активации.

Литература

- 1 Nagy G., Varga Z., Kallo D., Hancsok J. Investigation of hydrogenation of aromatic hydrocarbons on Pt/Pd/USY catalyst // Hungarian Journal of industrial chemistry Veszprem. – 2009. – Vol. 37, №2. – P. 69-75.
- 2 Lysenko S.V., Baranova S.V., Maksimova A.L., Kardasheva S.V., Kulikov A.B., Shirokopoyas S.I., Ostroumova V.A., Petrov Yu N. and Karakhanov E. A. Hydrogenation of Aromatic Compounds in the Presence of Dibenzothiophene over Bimetallic Catalysts Containing Mesoporous Aluminosilicates // Petroleum Chemistry. – 2013. – Vol. 53, № 2. – P. 97-101.
- 3 Соловецкий Ю.И., Маркарян Г.Л., Лунина Е.В., Рябченко П.В., Селезнев Ю.Л., Лунин В.В. Радиационно-термическая обработка катализаторов производства серы в процессе Клауса // Кинет. Катал. – 1994. – Т. 35, № 2. – С. 311-313.
- 4 Li C.P., Proctor A., Hercules D.M. Curve fitting analysis of ESCA Ni_{2p} spectra of nickel-oxygen compounds and Ni/Al₂O₃ catalysts // Appl. Spectrosc. – 1984. – Vol. 38. – P. 880-886.

References

- 1 Nagy G., Varga Z., Kallo D., Hancsok J. Investigation of hydrogenation of aromatic hydrocarbons on Pt/Pd/USY catalyst. Hungarian Journal of industrial chemistry, 2009, no. 2. P. 69-75.
- 2 Lysenko S.V., Baranova S.V., Maksimova A.L., Kardasheva S.V., Kulikov A.B., Shirokopoyas S.I., Ostroumova V.A., Petrov Yu N. and Karakhanov E. A. Hydrogenation of Aromatic Compounds in the Presence of Dibenzothiophene over Bimetallic Catalysts Containing Mesoporous Aluminosilicates. Petroleum Chemistry, 2013, no 2. P. 97-101.
- 3 Solovetsky Yu.I. Markaryan G.L., Lunina E.V., Ryabchenko P.V., Seleznev Yu. L., Lunin V.V. Radiation heat treatment of catalysts of production of sulfur in the process of Claus [Radiatsionno-termicheskaya obrabotka katalizatorov proizvodstva sery v protsesse Klausa]. *Kinetika i kataliz – Kinetics and Catalysis*, 1994, no. 2. P. 311-313.
- 4 Li C.P., Proctor A., Hercules D.M. Curve fitting analysis of ESCA Ni_{2p} spectra of nickel-oxygen compounds and Ni /Al₂O₃ catalysts. Appl. Spectrosc, 1984. P. 880-886.

УДК 5308:004

А.Д. Мурадов², *А.И. Купчишин^{1,3}¹ Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов, Казахстан г. Алматы² Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан г. Алматы,³ Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Казахстан г. Алматы*E-mail: ankupchishin@mail.ru

Анализ структуры поверхности полиимидных композиционных пленок с SiO наполнителем методом атомно-силовой микроскопии

Методом атомной силовой микроскопии исследована морфология поверхности полиимидной пленки и системы «Полиимид – SiO наполнитель». На поверхности композита визуализированы неровности различного масштаба, представляющие собой глобулы полимера и их композиций с частицами наполнителя. Выявлены изменения поверхности полимерного композитного материала в результате введения в матрицу наполнителя мелкодисперсного SiO. Полученные в режиме фазового контраста изображения позволили заключить, что на поверхности композитного материала присутствуют более крупные структурные единицы, чем в полиимиде.

Ключевые слова: полиимидные композитные пленки, SiO наполнитель, атомно-силовая микроскопия.

A.D. Muradov, A.I. Kupchishin

Analysis of surface polyimide composite films with SiO filled by atomic force microscope

By atomic force microscope the morphology of the surface of the polyimide film and the system “Polyimide - SiO filler.” was studied. Irregularities of various sizes are globules of polymer and their compositions with filler particles were visualized on the surface of these polymer systems. As a result of introduction finely dispersed SiO into the filler matrix it was revealed changes of the surface of the polymer composite material. Images obtained in the phase contrast mode allowed to conclude that on the surface of the composite material the larger structural units than ones on the polyimide present.

Keywords: polyimide composite films, SiO filler, atomic force microscopy.

А.Д. Мурадов, А.И. Купчишин

SiO толтырғышы бар полиимидтік композициялық пленканың беткі бөлігінің құрылымын атомдық-күштік микроскопия әдісімен талдау

Атомдық-күштік микроскопия әдісімен полиимидтік пленка және «Полиимид – SiO толтырғыш» жүйесінің беткі қабатының морфологиясы зерттелді. Берілген полимерлі жүйелердің беттерінде әртүрлі масштабты ойықтар байқалған. Ұсақдисперсті SiO толтырғышты матрицаға енгізу нәтижесінде полимерлік композиттің беткі бөлігінде өзгерістер байқалды. Фазалық жағдайда алынған суреттегі нәтиже бойынша, композиттік материалдың беткі бөлігінде полиимидке қарағанда анағұрлым ірі құрылымдық бірліктердің бар екендігі туралы қорытынды жасалынды.

Түйін сөздер: полиимидті композитті қабықша, SiO толтырғыш, атомдық-күштік микроскопия.

Введение

В последнее время все больший интерес проявляется к новому типу материалов – полимерным композитам. В таких системах полимерная матрица содержит включения другого мелкодисперсного вещества (магнитных и немагнитных металлов, диэлектрика). Среди разнообразных

методов (химические, вакуумное осаждение, совместная плазменная полимеризация) синтеза таких композитов метод механического смешения раствора полиимидного лака с порошком наполнителем выделяется возможностью формирования частиц на различных глубинах под поверхностью матрицы с определенной концентрацией вводимой примеси, позволяя эффектив-

но создавать полимерные композиты. При этом характеристики таких систем определяются как структурой и фазовым составом полимера, так и типом наполнителя [1,2].

Взаимодействие полимера с частицами наполнителя способствует изменению его структуры, элементного состава и морфологии поверхности, приводит к появлению принципиально новых свойств приповерхностного слоя полимерной пленки. Созданные таким образом полимерные композиты могут широко использоваться в микроэлектронике, фотонике при создании новых сенсоров, батарей и защитных покрытий.

В данной работе изучены структурные характеристики полиимидных композитных пленок с порошком SiO наполнителем.

Эксперимент

Были исследованы полимерные композитные материалы (ПКМ) на основе полиимидной матрицы марки Kapton с наполнителем в виде мелкокристаллического порошка из SiO разной концентрации (C): $C = 1,0$ % вес., $C = 2,0$ % вес. и $C = 5,0$ % вес., а также сама полиимидная пленка. Размеры фракции SiO порошка составляли $\sim 1,8$ мкм.

ПКМ получали методом механического смешения раствора полиимидного лака с мелкокристаллическим порошком наполнителя из SiO и поливом смеси на стеклянную пластину с последующей термоимидизацией при температуре 200 °C, что значительно ниже температуры стеклования [3].

В роли исходного образца использовался чистый полиимид.

Рабочие размеры образцов были 10×10 мм и толщиной, соответственно, для $C = 1,0$ % вес. – $0,11$ мм; $C = 2,0$ % вес. – $0,05$ мм; $C = 5,0$ % вес. – $0,06$ мм, а у полиимидной пленки ($C = 0\%$) – $0,11$ мм.

Морфология поверхности полимерной пленки была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре

в полуконтактном резонансном режиме на частоте $190-230$ кГц на приборе NT – MDT NTEGRA Thermo. Использовались кремниевые кантилеверы серии NSS10 с радиусом закругления 10 нм.

Изучение поверхности указанных образцов проводили в двух режимах: топографии и фазового контраста. Режим топографии фиксирует рельеф поверхности. Режим фазового контраста позволяет распознавать области, отличающиеся по химическому составу, адгезионным и упругим свойствам.

Результаты и обсуждение

Оптические, электрические и прочностные свойства полимерных композитов зависят как от вида наполнителей, так и от их концентрации (C , %). В работе [4] представлены экспериментальные данные, построенные в виде зависимостей прочность-содержание наполнителя ($\sigma - C$, %), для некоторых наполнителей.

Введение дисперсных наполнителей в сравнительно небольших количествах (до 10%) способствует некоторому повышению прочности полимерного материала. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя, начиная с $C > 10\%$, механические свойства композиционных материалов ухудшаются. Такое изменение этих свойств указывает на то, что введение в небольших количествах дисперсных наполнителей приводит к значительному изменению физико-химических превращений в полимере-матрице.

Поэтому нами был выбран наполнитель в виде мелкокристаллического порошка SiO, полученного диспергированием данного материала.

С помощью оптического микроскопа Leica DM 6000 M проведен гранулометрический анализ порошков SiO в полиимидной матрице, а также изучена гомогенность раствора, (рисунки 1-2).

Из рисунков видно, что у $\sim 80\%$ частиц наполнителя размер фракции составляет $1,7 - 1,9$ мкм, максимальный размер не превышает $11,4$ мкм.

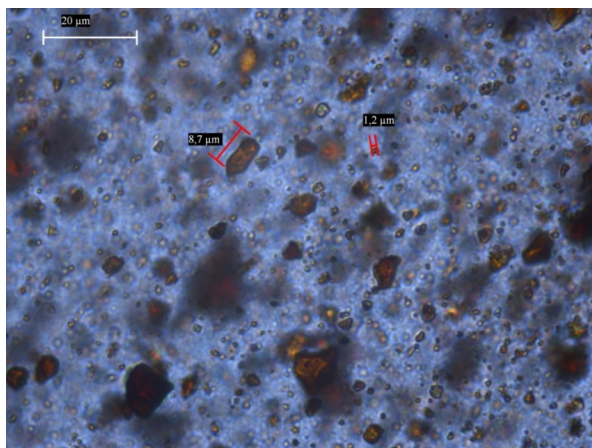


Рисунок 1 – Микрофотография на просвет пленки системы «Полиимид – SiO» с концентрацией наполнителя 2,0 вес.%

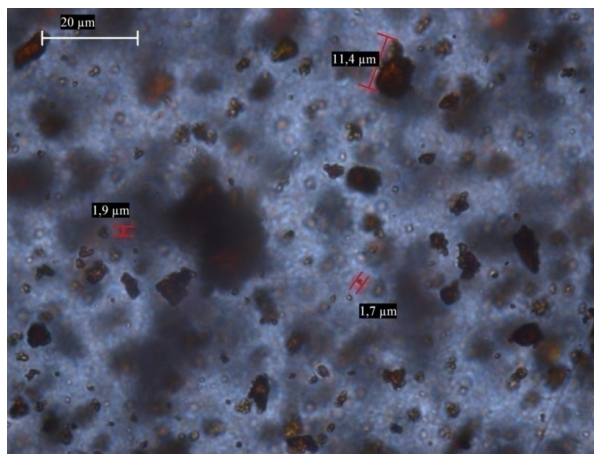
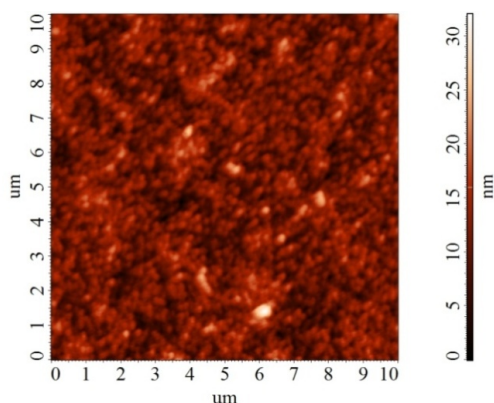


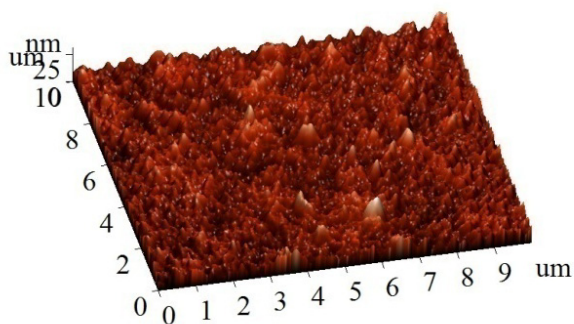
Рисунок 2 – Микрофотография на просвет пленки системы «Полиимид – SiO» с концентрацией наполнителя 5,0 вес.%

Исследованы состояния поверхностей полиимидной пленки и гомогенной системы «Полиимид – SiO наполнитель». На рисунке 3(а, б) показаны трехмерные изображения поверхности исходного образца, на рисунке 4(а, б, в, г, д, е) – системы «Полиимид – SiO наполнитель» с различными концентрациями наполнителя, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, в режимах топографии и фазового контраста. На рисунке 4 а, б представлены снимки системы «Полиимид – SiO наполнитель» с $C=1,0$ % вес., а на рисунке 4 в, г – с $C=2,0$ % вес. и на рисунке 4 д, е – с $C=5,0$ % вес.

На топографических изображениях полиимидной пленки (рисунок 3, б) видно, что ее поверхность не является плоской, на ней имеются неровности различного масштаба, представляющие собой глобулы полимера. На ней видна тонкая структура поверхности полиимидной пленки, которая включает мелкие неровности, распределенные хаотично и имеющие конусообразную форму с высотой не более 25 нм и диаметром основания 10 нм. Плотность таких образований достигает 1 мкм^{-2} . Шероховатость при этом изменяется незначительно – до 2,5 нм.



а



б

Рисунок 3 – АСМ трехмерное изображение поверхности ПИ пленки в режиме фазового контраста (а) и топографии (б)

Анализ изображений (рисунки 3 и 4) позволяет сделать вывод о том, что поверхности однородной полиимидной пленки и системы «Полиимид – SiO наполнитель» геометрически неоднородны. Отдельные неоднородности рельефа системы «Полиимид – SiO наполнитель» имеют

модуляции по высоте 40 нм. Возможной причиной некоторого увеличения шероховатости композитной пленки является меньшее влагосодержание. В работах [5, 6] указано, что набухшие образцы ПКМ имеют менее выраженный рельеф, чем высушенные.

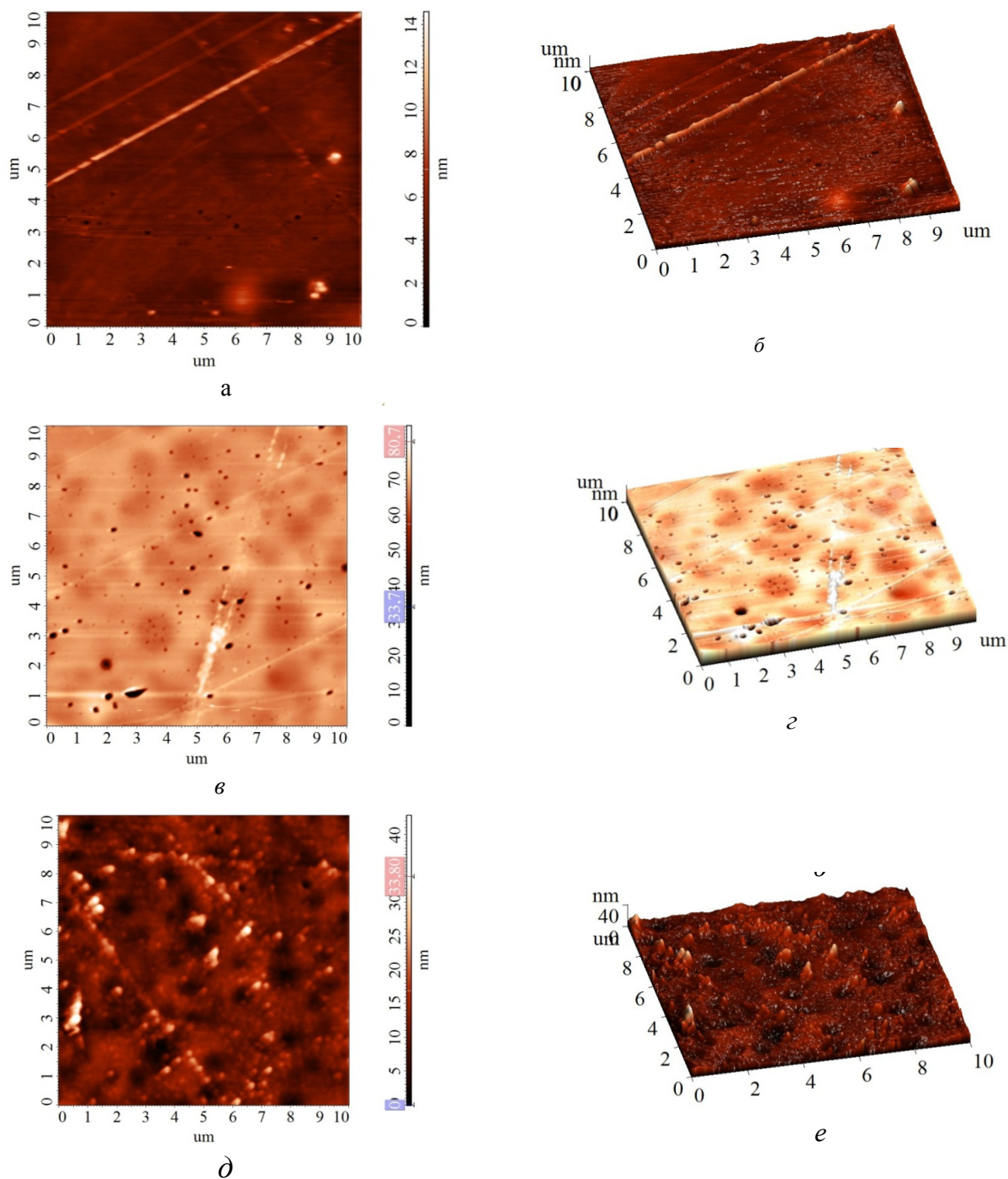


Рисунок 4 – АСМ трехмерные изображения поверхностей пленок системы «Полиимид – SiO наполнитель» в режиме фазового контраста (а, в, д) и топографии (б, г, е)

Проведено сравнение изображений поверхности полиимидной пленки и системы «Полиимид – SiO наполнитель», полученных в режиме фазового контраста (рисунок 3, а и рисунок 4 а, в, д). Следует отметить, что ПКМ с $C=1,0$ % вес. имеет более гомогенную структуру, чем на поверхности ПКМ с большей концентрацией наполнителя. На поверхности ПКМ с $C>1,0$ % вес. можно различить более крупные структурные единицы.

Заключение

Анализ АСМ-изображений поверхности

полиимидной пленки и системы «Полиимид – SiO наполнитель» приводит к следующим выводам:

1. На трехмерных изображениях полиимидной пленки и системы «Полиимид – SiO наполнитель» видно, что их поверхности не являются плоскими. У них имеются неровности различного масштаба, представляющие собой глобулы полимера.

2. Возможной причиной некоторого увеличения шероховатости поверхности системы «Полиимид – SiO наполнитель» является меньшее влагосодержание.

Литература

- 1 Петухов В.Ю., Ибрагимова М.И., Хабибуллина Н.Р., Шулындин С.В., Осин Ю.Н., Жеглов Е.П., Вахонина Т.А., Хайбуллин И.Б. Влияние структуры полимерной матрицы на ионно-лучевой синтез тонких металлополимерных пленок // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2001. – Т. 43, № 11. – С. 1973-1983.
- 2 Vladimir N. Popok. Ion Implantation of Polymers: Formation of Nanoparticulate Materials // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 30. – P. 1-26.
- 3 Laius L. A., Dergacheva E.N., and Zhukova T.J. Polyimides, chemistry and characterization, edited by. C. Feger, M.M. Khojasteh, and J. E. McGrath. – Amsterdam: Elsevier, 1989. – 389 p.
- 4 Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
- 5 Lehmani A., Durand-Vidal S., Turg P. Surface Morphology of Nafion 117 Membrane by Tapping Mode Atomic Force Microscope // J. Appl. Polym. Sci. 1998. – V. 68. – P. 503-508.
- 6 Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григочук О.В. и др. Анализ шероховатости поверхности ионообменных мембран методом атомно-силовой микроскопии // Вестник Воронежского Государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2009. – № 1. – С. 5-14.

References

- 1 Petukhov V.Yu, Ibragimova M.I., Khabibullina N.R., Shulyndin S.V., Osin Yu. N., Zheglov E.P., Vakhonina N.A., Khaibullin I.B. Influence of structure of a polymeric matrix on ion-beam synthesis of thin metalpolymeric films [Vliyanie struktury polimernoi matritsy na ionno-luchevoi sintez tonkikh metallopolymernykh plenok]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya – Polymer Science, Ser. A.*, 2001, no. 11. P. 1973-1983.
- 2 Vladimir N. Popok. Ion Implantation of Polymers: Formation of Nanoparticulate Materials. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2012, 30. Pp. 1-26.
- 3 Laius L.A., Dergacheva E.N., and Zhukova T.J. Polyimides, chemistry and characterization, edited by. C. Feger, M. M. Khojasteh, and J. E. McGrath. – Amsterdam: Elsevier, 1989. – 389 p.
- 4 Kryzhanovskiy V.K., Burlov V.V., Panimatchenko A.D., Kryzhanovskaya Yu.V. Technical properties of polymeric materials. [Tekhnicheskie svoistva polimernykh materialov]. – Saint-Petersburg: Professiya, 2005. 248 p.
- 5 Lehmani A., Durand-Vidal S., Turg P. Surface Morphology of Nafion 117 Membrane by Tapping Mode Atomic Force Microscope *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 68. – P. 503-508.
- 6 Zaichenko N.A., Vasileva V.I., Grigochuk O.V. idr. Analysis of a roughness of a surface of ion-exchange membranes by method of nuclear and power microscopy [Analiz sherokhovatosti poverkhnosti iono-obmennyykh membrane metodom atomno-silovoi mikroskopii]. *Vestnik Voronezhskogo Gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of the Proceedings of Voronezh State University. Ser.: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2009, no. 1. P. 5-14.

УДК 547.592:665.77

Ж.К. Каирбеков, *Н.Т. Смагулова, А.Ж. Каирбеков, Ж.Т. Ташмухамбетова

Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: nazym2011@inbox.ru

Молибденсодержащие катализаторы для процессов переработки смолы

Определен и обоснован механизм формирования суспензированных катализаторов в процессе нагрева их в смеси продуктов гидрооблагораживания смолы. Показано, что повышению активности катализаторов способствует образование наноразмерных (10-600 нм) кристаллитов, соизмеримых с размером молекул сырья, с формой частиц, близкой к сферической, что делает их поверхность стерически доступной для гидрирования компонентов высокомолекулярного сырья.

Ключевые слова: коксохимическая смола, катализатор, моторное топливо, жидкие продукты, гидрогенизация.

Ж.Қ. Қайырбеков, Н.Т. Смағұлова, А.Ж. Қайырбеков, Ж.Х. Ташмухамбетова

Шайырды өңдеу процестерінің Мо-құрамды катализаторлары

Шайырды гидроөңдеу кәсіпсанынан суспензияланған катализатордың түзілу механизмі негізделіп анықталды. Катализатордың каталитикалық активтілігінің жоғарылығын наномөлшерлі 10-600 нм катализатор кристаллдарының түзілуімен және жоғары молекулалы шикізаттың компоненттерінің гидрленуіне катализатор бетін стерикалық ыңғайлы ететін түзілген катализатор формасының сфералы болуымен көрсетілді.

Түйін сөздер: коксохимиялық шайыр, катализатор, мотор отыны, сұйық өнімдер, гидрогенизация.

Zh.K. Kairbekov, N.T. Smagulova, A.Zh. Kairbekov, Zh. H. Tashmyhambetova

Molibdencontaining catalysts for processes of processing of tar

The mechanism of formation of suspended catalysts at heating of product mix of a hydroupclassing of tar is defined. It is shown that increase of activity of catalysts is promoted by formation of crystallites of the catalyst with nanosizes of 10-600 nanometers, particles of catalysts close to spherical that makes a surface of catalysts sterically available for hydrogenation of components of high-molecular raw materials.

Key words: charkchemical tar, catalyst, motor fuel, liquid products, hydrogenation.

Введение

При гидрогенизации высокомолекулярного органического сырья важное значение имеет форма поверхности катализатора. Большие геометрические размеры присутствующих в жидкой фазе молекул делают невозможным их диффузию в поры катализатора. Традиционные подходы к получению катализаторов с развитой системой микро- и макропор в данном случае малоэффективны. Частицы катализатора должны иметь сферическую доступную для крупных молекул поверхность. Очевидно, что для обеспечения высокой активности катализатор должен

обладать большой удельной поверхностью, что достигается предельно возможным уменьшением размеров частиц и приданием им сферической формы. Кроме того, частицы катализатора малых размеров не осаждаются на стенках реактора и трубопроводов. Дальнейшее развитие технологии каталитического ожижения коксохимической смолы связано с получением MoS_2 с высокой дисперсностью частиц [1].

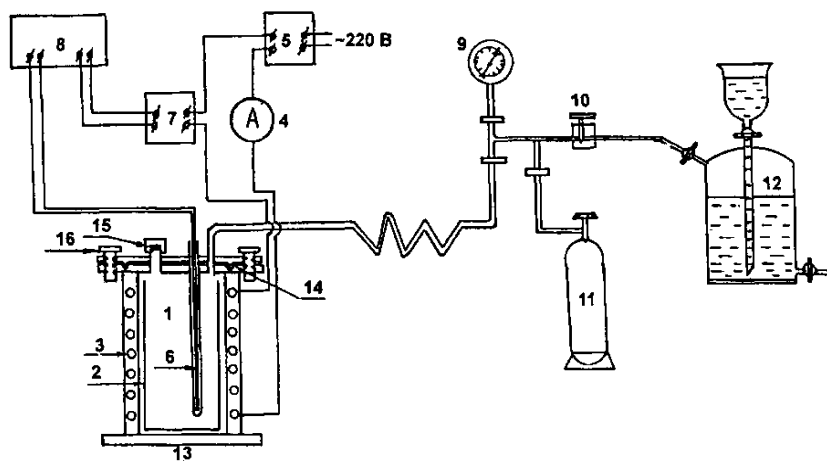
Эксперимент

Опыты с нефтяным пастообразователем проводили в периодическом режиме на разработан-

ной нами установке, представленной на рисунке 1. Основную часть установки составляет реактор (1) из нержавеющей стали X18H10T объемом 0,25 дм³. Термообогрев реактора (1) осуществляли нагревателем (3) переменного тока. Силу тока регулировали трансформатором (5) и амперметром (4). Контроль температуры во внутренней части реактора осуществляли хромель-копелью (6), с регистрацией на приборе - КСП-4, шкала ленты которого калибрована по температурам кипения воды (100°C), плавления олова (232°C), свинца (327°C) и цинка (427°C). Для создания давления в процессе гидрогенизации применяли технический аргон (или водород) из баллона. Изменение давления в системе фиксировали манометром (9).

Смесь смолы, катализатора и пастообразо-

вателя, нагретую до 70-80°C, загружали в реактор, который три раза продували аргоном, создавали давление 4-5 МПа, проверяли систему на герметичность и включали нагревательное устройство и КСП-4. При достижении 150°C перед выходом на режим 400-450°C включали перемешивающее устройство. По манометру фиксировали прирост давления за счет увеличения температуры, выделения газов и летучих компонентов в процессе ожижения угля. После выдержки системы в условиях опыта выключали обогрев реактора и охлаждали до 30-32°C. По разности давлений ($P - P_{нач}$) определяли количество образовавшегося газа, который через вентиль тонкой регулировки собирали в калиброванный газометр, заполненный насыщенным солевым раствором.



1 – реактор; 2 – стакан-вкладыш; 3 – нагреватель; 4 – амперметр; 5 – регулятор напряжения; 6 – термопара (хромель – копель); 7 – реле; 8 – КСП-4; 9 – образцовый манометр; 10 – вентиль тонкой регулировки; 11 – баллон с инертным газом или водородом; 12 – газометр; 13 – перемешивающее устройство; 14 – уплотнительное устройство; 15 – заглушка; 16 – уплотнительные болты.

Рисунок 1 – Установка высокого давления для гидрогенизации смолы в периодическом режиме

Результаты и обсуждение

Выбор каталитических систем для глубокой переработки техногенного или природного сырья имеет определенные особенности, связанные главным образом с присутствием в реакционной зоне термически неустойчивых высокомолекулярных фрагментов, деструкции органического вещества угля, смол и асфальтенов. Указанные компоненты совместно с содержащимися в сырье соединениями металлов способны в интервале

температур 450-500°C образовывать на поверхности катализаторов отложения кокса и других продуктов, приводящие к быстрой дезактивации катализаторов. Особенности поведения смолы и тяжелого нефтяного сырья в процессах глубокой переработки существенно ограничивают возможности использования для этих целей гетерогенных катализаторов в форме гранул. Для глубокой переработки высокомолекулярного углеводородного сырья предложено использовать порошкообразные катализаторы, вносимые

в смеси с высокомолекулярным углеводородным сырьем в реакционную среду [2].

Опыты проводили при давлении 5 МПа и рабочей температуре 350-450°C. Соотношение смола:пастообразователь в экспериментах составляло 1:1. При этой температуре реактор выдерживали в течение 30 мин. В качестве сульфидирующей добавки использовали элементную

серу. При гидрогенизации сырья с низким содержанием серы необходимо введение сульфидирующих добавок, обеспечивающих достаточно высокое содержание сероводородов в газе процесса. В ходе процесса выявлено влияние сульфидирующей добавки и количества Мо-содержащего катализатора на выход жидких продуктов (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние количества Мо-содержащего катализатора и сульфидирующего агента на процесс гидрогенизации коксохимической смолы

Катализатор	Температура, °C	Выход жидких продуктов, мас. %			Σ Ж.п.	Выход газа, Мас. %	Шлам, Мас. %	Потери мас. %
		до 180°C	180-250°C	250-320°C				
Без катализатора	350	5,25	11,45	13,2	28,9	36,00	74,2	17,9
	400	7,80	15,30	24,0	47,1	37,25	8,25	7,5
	450	10,3	7,60	12,9	30,8	36,00	19,3	13,9
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4 H ₂ O катализатор + S, мас. %								
0,025 мас. % + S 0,015 мас. %	350	1,75	22,8	52,32	76,85	8,2	9,2	5,75
	400	1,32	15,2	42,0	58,52	22,8	14,5	4,18
	450	1,22	11,5	38,8	51,5	32,8	17,5	9,7
0,05 мас. % + S 0,03 мас. %	350	1,12	15,34	40,72	57,18	24,12	10,2	8,5
	400	1,21	22,4	31,6	55,21	28,6	10,4	5,79
	450	1,3	16,7	24,6	42,6	36,00	12,3	9,1

Как видно из таблицы, с уменьшением количества катализатора от 0,05 мас. % до 0,025 мас. % и сульфидирующего агента от 0,03 мас. % до 0,015 мас. % при температуре 350°C выход жидких продуктов на катализаторе по сравнению с выходом жидких продуктов без катализатора увеличился от 47,1 мас. % до 76,85 мас. %. Дальнейшее увеличение навески катализатора и сульфидирующего агента при температуре 450°C способствовало снижению выхода жидких продуктов от 76,85 мас. % до 57,8 мас. %. Это, по-видимому, связано с углублением процесса крекинга, о чем свидетельствует выход легкокипящей фракции и газообразных продуктов.

Таким образом, на превращение смолы при гидрогенизации под невысоким давлением положительное влияние оказывает введение суспензированного катализатора в количестве 0,025 мас. % и сульфидирующего агента в ко-

личестве 0,015 мас. %. В результате исследования установлено, что процесс ожижения смолы можно проводить с каталитической активностью в присутствии чрезвычайно малых количеств синтезированных из эмульсии соединений молибдена (0,025-0,05 %) на сырье. С возрастанием концентрации молибдена от 0,025 % до 0,05 % выход жидких продуктов уменьшается. По-видимому, для формирования активной фазы ПГК - MoS₂ парциальное давление сероводорода в газовой фазе должно быть не ниже 0,1 МПа [3]. Для дальнейшего развития технологии каталитического ожижения смолы был предложен метод синтеза дисульфида молибдена из эмульсии. Соль молибдена, например парамолибдат аммония (ПМА), эмульгируется в жидкой органической среде с температурой кипения выше 260°C. Современные методы эмульгирования позволяют получать эмульсии со средним диаметром ка-

пель 0,1-1 мкм. Под воздействием температуры в продуктах разложения парамолибдата аммония образуется MoO_3 . Вводимая в реакционную среду элементарная сера, а также химически связанная сера, взаимодействуют с водородом, образуя сероводород. В интермедиатах молекул Н и H_2S заряжены отрицательно, и это должно привести к удлинению валентных связей и дальнейшему их разрыву. При этом в H_2S легче подвергается разрыву связь $\text{S} - \text{H}$, чем $\text{H} - \text{H}$. Следовательно, ввод в реакционную среду элементарной серы или серосодержащих соединений, с одной стороны, поддерживает катализатор в активном состоянии (в виде MoS_2), а с другой, образует эффективный реагент H_2S , участвующий в реакциях диспропорционирования с переносом водорода [4].

На рисунке 2 приведена предложенная схема получения сферических частиц с каталитически активной фазой MoS_2 .

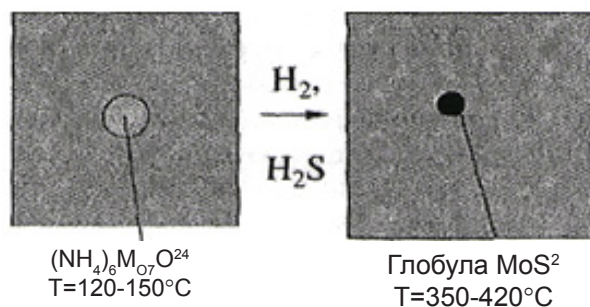


Рисунок 2 – Формирование глобулы MoS_2 эмульгированного Мо-содержащего катализатора при нагревании эмульсии

На основе литературных данных предложены реакции процесса [3-5]

$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + (\text{NH}_4)_6\text{MoO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{MoO}_{3(\text{т})}$	(1)
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + (\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{S}_{(\text{с})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + \text{MoS}_{2(\text{т})}$	(2)
$(\text{R-COO})_2\text{MoO}_{2(\text{ж})} + 7\text{H}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} \rightarrow \text{MoS}_{2(\text{т})} + 2\text{R-CH}_{3(\text{ж})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	(3)

Исследование состава и свойств активной фазы псевдогетерогенных катализаторов показало, что она состоит из частиц дисульфида молиб-

дена, имеющих форму, близкую к сферической (рисунок 3). Фазовый состав твердых продуктов оценивали методом РФА на приборе ДРОН-2.

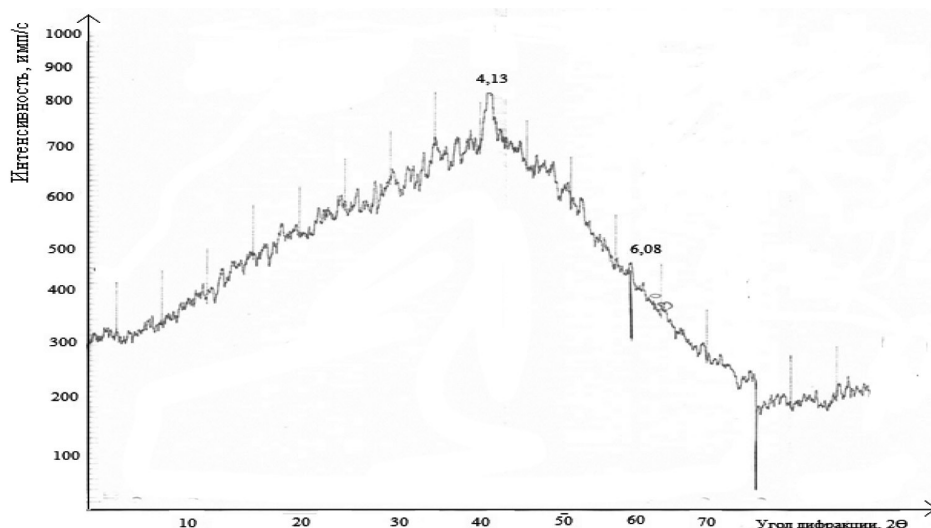
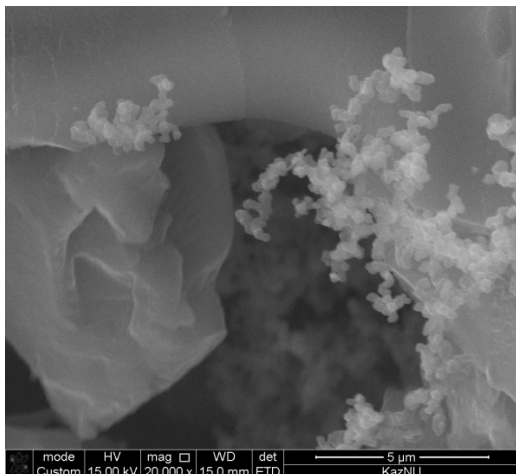


Рисунок 3 – Дифрактограмма образцов с добавлением серы

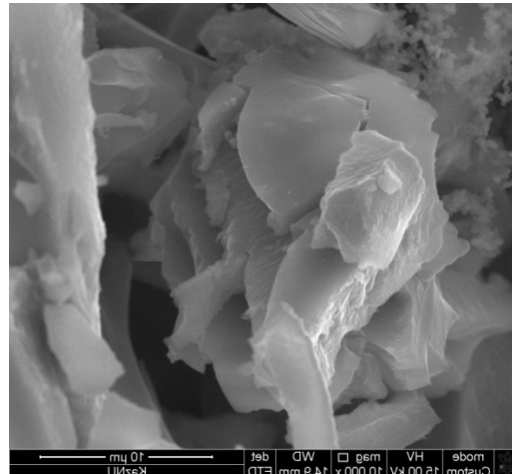
По данным РФА в образце с добавлением серы присутствуют фазы MoS_2 , которые образуются вследствие сульфидирования катализатора серой смолы. Добавление к эмульсии элементарной серы приводит к исчезновению рефлексов, отвечающих MoO_3 .

Применение в процессе гидрокрекинга син-

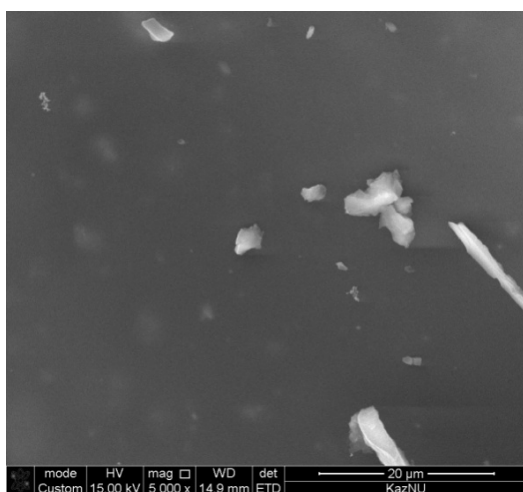
тезированного из эмульсии MoS_2 позволило снизить давление гидрокрекинга до 5 МПа, сократить расход молибдена до 20 г на 1 т сырья. Форму и размеры твердых частиц определяли по фотоснимкам, полученным на электронном микроскопе «Sem» (рисунок 4).



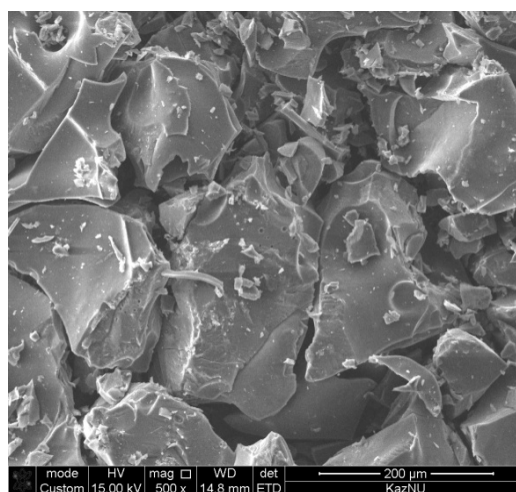
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4 – Электронно-микроскопические снимки образцов частиц катализатора

Как видно из рисунка 4, частицы катализатора, образовавшиеся из эмульсии (а,б), имели форму, близкую к сфере со средними радиусами от 10-600 нм. При увеличении размера частиц до 600 нм (а, б, г, д), преимущественно образуются сферические глобулы сульфида молибдена.

Выводы

Определен и обоснован механизм формирования суспензированных катализаторов в процессе нагрева и диспергирования их водных растворов в перерабатываем высокомолекулярном

углеводородом сырье нефтяного и угольного происхождения. Повышению каталитической активности суспензированного катализатора, синтезируемого из эмульсии, способствует образующаяся форма его частиц близкая к сферической (радиус 0,02-1 мкм), что делает поверхность катализатора сферически доступной для гидрирования высокомолекулярных компонентов углеводородного сырья. Особенности строения глобул MoS_2 позволяют проводить процесс гидрогенизации высокомолекулярного углеводородного сырья в присутствии микроколичеств катализатора, содержащих от 0,025

до 0,05 мас. % металла в расчете на исходное сырье.

Таким образом, Мо-содержащие катализаторы с размерами частиц 1 мкм при гидрооблагораживании высокомолекулярного сырья будут иметь каталитическую активность в несколько раз выше, чем гетерогенные катализаторы на различных носителях.

Работа выполнена в рамках проекта МОН РК по теме «Оптимизировать условия приготовления катализаторов, испытать их в процессе гидрооблагораживания продуктов переработки коксохимической смолы».

Литература

- 1 Кричко А.А., Юмен М.К., Малолетнев А.С. Химия и переработка топлив // Материалы симпозиума XV Менделеевского съезда. Обнинск, 1995. – С. 77-82.
- 2 Гюльмалиев А.М., Гюльмалиева М.М., Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Электронная структура и каталитические свойства сульфидов молибдена в процессе гидрогенизации угля // Химия твердого топлива, 2008. – №4. – С.27-32.
- 3 Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Малолетнев А.С., и др. Псевдогомогенные катализаторы, синтез и особенности формирования // Катализ в промышленности, 2007. – №2. – С.30-36.
- 4 Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Шпирт М.Я. и др. Применение псевдогомогенных катализаторов для глубокой переработки нефтяного и коксохимического сырья // Катализ в промышленности. – 2007. – №3. – С.23-32

References

- 1 Krichko A.A., Yumen M.K., Maloletnev A.C. Chemistry and processing of fuels. [Khimiya i pererabotka topliv]. Materials symposium of the XV of Mendeleev congress. Obninsk, 1995. P. 77-82.
- 2 Gyulmaliev A.M., Gyulmalieva M.M., Maloletnev A.C., Shpirt M.Ya. Electronic structure and catalytic properties of sulfides of molybdenum in process of a hydrogenation of coal. [Elektronnaya struktura i kataliticheskie svoystva sulfidov molibdena v protsessе gidrogenizatsi yglya]. *Khimiya tverdogo topliva – Solid fuel chemistry*, 2008, no.7. P. 27-32.
- 3 Krichko A.A., Ozerenko A.A., Forsin C.B., Zekel L.A., Maloletnev A.C. i dr. Pseudo-homogeneous catalysts, synthesis and features of formation. [Psevdogomogennyye katalizatory, sinteza i osobennosti formirovaniya]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in the industry*, 2007, no. 2. P. 30-36
- 4 Krichko A.A., Ozerenko A.A., Forsin C.B., Zekel L.A., Shpirt M.Ya. idr. Use of pseudo-homogeneous catalysts for deep processing of oil and coke-chemical raw materials. [Primenenie psevdogomogennykh katalizatorov dlya glubokoi pererabotki neftyanogo i koksokhimicheskogo cyrya]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in the industry*, 2007, no.3. P. 23-32.

UDC 5308:004

²K.B.Tlebaev*, ¹A.I. Kupchishin¹Institute of New Chemical Technologies and Materials, Kazakhstan, Almaty²Abai Kazakh National Pedagogical University, Kazakhstan, Almaty

*E-mail: Tlebaev@mail.ru

Development of scientific basis of obtaining technology and study the properties of dielectric materials based on polymers and ionic crystals with the use of irradiation

The scientific and methodological fundamentals of new composite materials were developed, as well as the experimental studies depending on stress-strain and thermal properties of the various polymers, dielectrics (KBr, KCl, etc.) and their compositions using irradiation. The most interesting results were obtained for polymers, in particular for polytetrafluoroethylene at the various temperatures 0, 19 and 50°C.

Key words: polymer, ionic crystals, dielectrics, composite, stress-strain, thermal properties, irradiation.

К. Б. Тлебаев, А.И. Купчишин

Разработка научных основ технологии получения и исследование свойств диэлектрических материалов на основе полимеров и ионных кристаллов с использованием облучения

Разработаны научно-методические основы получения новых композитных материалов, а также проведены экспериментальные исследования по зависимости напряжения от деформации и тепловых свойств для различных полимеров, диэлектриков (KBr, KCl, и др.) и их композиций с использованием облучения. Наиболее интересные результаты получены на полимерах, в частности на политетрафторэтилене при различных температурах 0, 19 и 50°C.

Ключевые слова: полимер, ионный кристалл, диэлектрики, композит, деформация, термические свойства, облучение.

Қ.Б. Тілебаев, А.И. Купчишин

Сәуелендіруді пайдалана отырып иондық кристалдардың және полимерлердің негізінде диэлектрлік материалдардың қасиетін зерттеу және алу технологияларының ғылыми негізін құрастыру

Жаңа композиттік материалдарды алудың жаңа ғылыми-методикалық негізі құрастырылды, сонымен қатар әртүрлі полимерлер, диэлектриктер (KBr, KCl және т.б.) үшін және олардың композициясына сәуелендіруді қолдана отырып, ток күшіне байланысты деформациясы және жылулық қасиеті тәжірибе жүзінде зерттелінді. Маңыздылығы жоғары нәтижелер әртүрлі температурада 0, 19 және 50°C политетрафторэтилен полимерінде алынды.

Түйін сөздер: полимер, иондық кристалл, диэлектриктер, композит, деформация, термиялық қасиеттер, сәуелену.

Introduction

The polymeric materials (polyester resin, polytetrafluoroethylene, polyethylene, polyimides, polymeric coatings etc.) and insulators (KBr, KCl etc.) have already become a model for the study of mechanisms of unstressed a primary radiation defects and the accumulation of secondary processes, complex (up to the colloids) defects in the bulk of a solid when exposed to ionizing radiation.

No less important is the role of these materials

for the study of radiation-simulated phenomena. One such important for the science and practice of phenomena is the formation of these materials in the form of macroscopic defects of radiated crystals (RC) under the influence of gamma and electron radiation.

As it has appeared the exposure to ionizing radiation of the “polymer-dielectric-air” leads to an effective change of structure and properties, even when compared with the radiation damage in the crystals.

Under the conditions of contact crystals KBr, KCl with the atmosphere at the surface of crystalline phases are created nitrates and oxyhalides alkali metals. The heterogeneous nature of the phenomenon is confirmed by that with the increase of the specific surface of the samples occurs increasing depth of the layer of reaction products.

These radiation-chemical technologies were based on the use of accelerators of charged particles (electrons and ions) as well as data of neutron nuclear reactors and nuclear power plants, due to the need to obtain materials with desired physical and chemical properties.

In this regard, the problems were considered associated with the passage of particles through matter, their interaction with condensed media and on this basis - getting materials with desired properties and prediction of these properties. To these used materials the strict requirements are imposed, as they often work in extreme conditions of the intense radiation fluxes, the high mechanical stresses, high temperatures and pressures and corrosive environments. According to the type and energy of the incident particles, the atomic number of the target, the temperature of the material, etc. in solids are taken place the different rather complex processes ranging from the interaction of primary particles with electrons and atoms of the medium, and scattering of particles, the excitation of atoms and nuclei, and the formation of primary and secondary-sputtered atoms (PVA-BBA, respectively) and finishing by the phase transitions, anomalous phenomena, exotic effects [1-4].

The problem of obtaining new composites, especially those with structural and phase transformations in the polymer has recently become extremely important.

The necessity of such work is caused by the need of development of this field in the world in general, as well as in Kazakhstan and is due to the demand in new materials and solution to stabilize the structure and properties of materials under conditions of the intense radiation, creating radiation technology, the production of materials with desired properties, the use of radiation in the industry of Kazakhstan. It has already now on the basis of the previous studies in the 2al-Farabi Kazakh National University and FTTS the introduction of the results is going to the JSC "Medpolimer", "Polymed", "Unimed", "Bios", "Antarius", "Doltse" LLP, "Kama", etc.

It is due to the fact that in addition to the well-

known type of fusion reactions and glass, for example in the irradiated polytetrafluoroethylene (PTFE), we found another type of structural transformation at room temperature, the interpretation of which has been defined a significant interest in its investigation. However, not all researchers are of the single point of view regarding the domain of these transitions, mainly is due to the fact that different methods are used. The "Static" measurements are usually given a low temperature for the same transition than dynamic (mechanical, dielectric and NMR). In the measurements by dynamic methods with increasing frequency, the transition point is shifted to higher temperatures. Further confuses the issue is the fact that static methods can sometimes show the existence of the transition that are not detected by dynamic methods and vice versa. For example, the phase transitions of PTFE at room temperature are very clearly manifested in the calorimetric measurements and by X-ray diffraction analysis. It should also be noted that the simultaneous measurement of mechanical and thermal properties of polymers were not carried out.

Thus, at present there are some contradictions between the various authors of the synthesis of new composites, the existence and nature of structural transformations in them.

Experiment

The irradiation of composite was carried out on the electron accelerator of the type ELU-6 with the intensity of a beam of particles (current) from 0.1 to 0.5 μA , with the energy of 4 - MeV up to the integral doses 102-104 Gy. It was found that the electron irradiation at the energies of the particles in the studied range 2-6 MeV is significantly strengthened the composite, due to the additional cross-linking of the polymer binder with the components of the composite.

The samples of dielectrics have being pulverized at a special mill to micro and nano scale. Then the components were mixed in a predetermined ratio. Thereafter the mixture was poured polyester resin with hardener and poured into a form and pressed. The samples were dried for 20-50 hours, depending on the assumed properties of the composite.

The tensile strength of PTFE materials was tested for tensile testing machine. The samples with a working length $a=50$ mm and width $b=5$ mm were deformed in uniaxial tension mode for

experimental computer installation created by us based on the tensile testing machine model RMU-0, 05 - 1 with the appropriate software in a standard Windows - applications. The obtained experimental data were transmitted directly to the table EXCEL. The mechanical testing of the materials were manufactured according to GOST 14236-81 and GOST 11262-80 at three temperatures $T_1=00$ C, $T_2=190$ C and $T_3=500$ C and the speed of the film moving apart grippers $36, 09 \pm 0, 05$ mm / min. And capture movement associated with the meter did not exceed 0.1 mm. The temperature of the samples was maintained with the help of a special device.

Results and Discussion

The scientific and methodological fundamentals for obtaining of new composite materials were developed and the experimental studies of the electrical properties (conductivity, dielectric properties, breakdown, etc.) polymer (polyester resin, polytetrafluoroethylene, polyethylene terephthalate, polyimide, polymeric coatings, etc.) and insulators (KBr, KCL, etc.) with the use of irradiation were carried out.

The detailed analysis of the state the issue on the subject in question was carried out, in particular on the development of technologies for producing ionic crystals, including materials such as potassium chloride, potassium bromide, sodium chloride, sodium bromide, carbon dioxide, aluminum, etc. It was found that in the literature there are quite a lot of research on the effects of different types of radiation on the physical and chemical properties and structure of ionic crystals (especially the optical properties of materials). It was revealed that among other things the beams of charged and neutral particles are used widely in industry, medicine, agriculture, engineering, etc.

The technology was developed for production of new materials using polymers (polyester resin, polytetrafluoroethylene, polyethylene terephthalate, polyimide, etc.) and insulators (KBr, KCL, etc.). The technology for producing a new material includes a selection of the components and their concentrations, the grinding components with a special setup, the sifting powdered material, the mixing of the components in the specified proportion, the processing of the electron and ion beams and

manufacture of the experimental samples (pressing, sintering, cooling, grinding, polishing materials for fixed physical, chemical and technological parameters and different actions).

The appropriate chemical and engineering and radiation modes of production (the concentrations of filler, intensity, energy and dose) of the composites were developed.

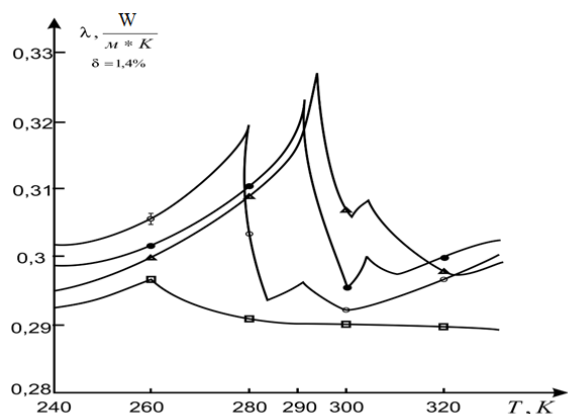
It was found that the parameters of the manufactured composite and the manufacturing technology of the new materials based on dielectric metal particles is strongly depended on the size and structure of the components of mixed materials, their compatibility and external influences.

The experimental study of the electrical properties (conductivity, dielectric properties, breakdown, etc.), polymer (polyester resin, polytetrafluoroethylene, polyethylene terephthalate, polyimide, etc.) and insulators (KBr, KCL, etc.), with the inclusion of the nanomaterials of nano metal particles of the nano powders Al, etc., applied coatings at different intensities directly under a beam of high-energy electrons were carried out. It was found that the tested properties depend strongly on the exposure and especially the intensity and dose, with increasing of them the electrical properties under the beam can be changed more than ten times.

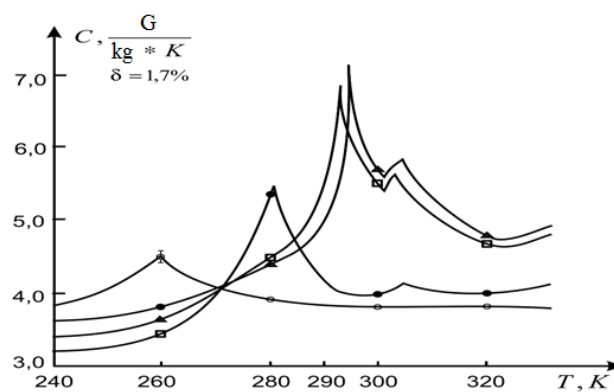
The scientific basis of the technology was developed and prototypes were manufactured. In the study of composites based on polytetrafluoroethylene, for example, it was taken into account that the polymer has a phase transition in the temperature range of 19- 30 °C. Moreover, we have shown that, thermal and other properties of this material depend strongly on the energy and dose of the electron irradiation (thermal conductivity, specific heat, thermal conductivity, thermal expansion coefficient, electrical and mechanical properties, and so on) (table 1 and figure1-4). With increasing doses of the peak value is reduced, and the peak shifts to the left and then disappears altogether. At low concentrations of the second component the phase transition is partially the case. Adding a second component in the mixture, as in the case of the electron irradiation is reduced the amplitude of the peak and shifts it to lower temperatures. The effect of electron irradiation on the mechanical properties of insulators for continuous and pulsed high-intensity electron beams was studied.

Table 1 – The experimental values of the temperature dependence of the thermal conductivity of PTFE under different doses of electron irradiations

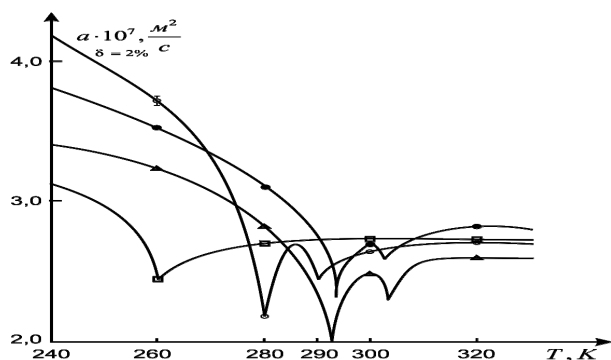
T, K	λ , W/m · K			
	D = 0, MGy	D = 0.05, MGy	D = 1, MGy	D = 2, MGy
240	0.295	0.300	0.303	0.280
260	0.301	0.308	0.312	0.280
280	0.308	0.325	0.319	0.280
293	0.320	0.300	0.289	0.282
303	0.301	0.290	0.290	0.282
320	0.303	0.303	0.303	0.282
330	0.305	0.305	0.305	0.305



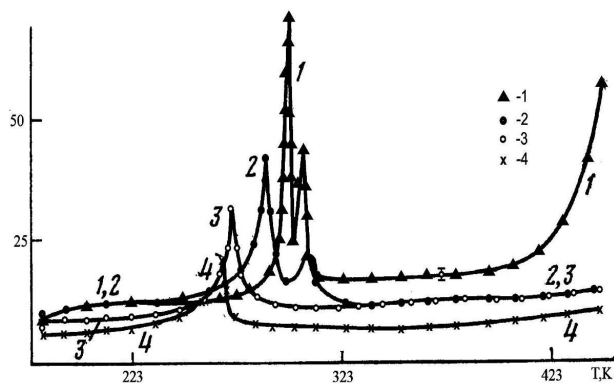
The absorbed dose D: (▲) - 0; (●) - 0.05; (○) - 1; (□) - MGy-2

Figure 1 – Dependence of the thermal conductivity of PTFE on the temperature measurement

The absorbed dose D: (●) - 0; (▲) - 0.05; (□) - 1; (○) - MGy-2

Figure 2 – The dependence of the specific heat of PTFE on the temperature measurement

The absorbed dose D: (▲) - 0; (●) - 0.05; (○) - 1; (□) - MGy-2

Figure 3 – The dependence of the thermal diffusivity of PTFE on the temperature measurement

The absorbed dose D: 1 - 0, 2 - 0.05, 3 - 1, MG 4 - 3.

Figure 4 – The dependence of the coefficient of linear thermal expansion of PTFE on the temperature measurement

The studies were carried out on the stress-strain and thermal properties of various polymers, dielectrics, and their compositions. The most

interesting results were obtained for polymers (in particular polytetrafluoroethylene) at different temperatures (0°, 19° and 50° C) (figure 5).

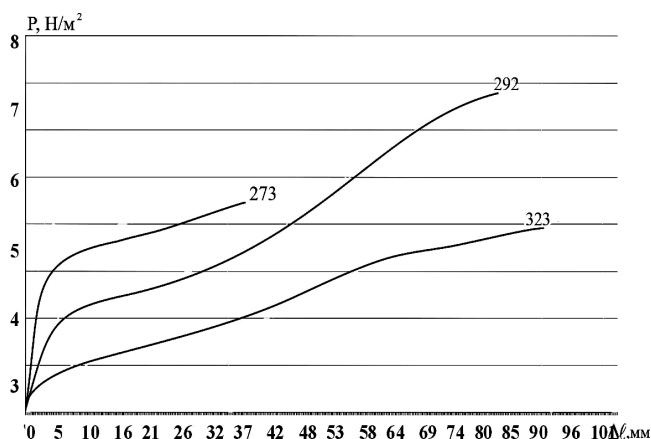


Figure 5 – Curves of stress-strain at different temperatures

As follows from the experiments on all three curves were observed the anomalies at the room temperature, expressed as a sudden change for the specific heat and the coefficient of linear expansion, and in the form of bending tensile strength. Moreover, the temperature dependence of the specific heat showed two peaks at the temperatures of 19° C and 30 ° C, and the curve of the coefficient of linear expansion, in contrast to the curves of the specific heat was observed a single peak at 30° C, which was more pronounced than on the curves.

Conclusion

From the study of composites based on polytetrafluoroethylene it is seen that the PTFE has a phase transition in the temperature range of 19-30°C. Moreover, it was shown that, thermal and other properties of this material depend strongly on the energy and dose of the electron irradiation(thermal

conductivity, specific heat, thermal conductivity, thermal expansion coefficient, electrical and mechanical properties, and so on).With increasing doses of the peak value is reduced, and the peak shifts to the left and then disappears altogether. At low concentrations of the second component the phase transition is partially the case. Adding a second component in the mixture, as in the case of the electron irradiation is reduced the amplitude of the peak and shifts it to lower temperatures.

The test results of PTFE films in tension at various temperatures show that at T=0°C, a sharp drop intension and low elongation. The structural transition at T=19°C, pronounced on the heat capacity curves of PTFE did not forma “neck” in tension and evenly pulled up to several hundred percent. At T=50°C occurred data uniform, smooth draw. The similar effects were observed in composite materials with a low concentration of the second component.

References

- 1 Gladyshev G.E. The influence of impurities on the radiation resistance of lead chloride, potassium // Phys. – 2006. – Vol.46, №.10. – P.1784-1785.
- 2 Savintsev A.P. Optical surface damage sodium and potassium by fem to second laser pulses // Technical Physics Letters. – 2008. – Vol.34, №. 3. – P.66-69.
- 3 Gerdt A.P., Stas I.E., Aksenov N.V. The influence of high-frequency electromagnetic field on the properties of solutions of alkali metal chlorides // Proceedings of the ASP. – 2010. – №. 3-2 (67). – Chemistry Section. – P.141-145.
- 4 Eremin I., Scherban D.S. Modeling of elastic ion polarization crystal of potassium bromide // Cybernetic Physics. – 2012. – № 1 (31). – P.124-128.

УДК 544.478-03

¹Ж.А. Арзиев, ²Ж.К. Каирбеков, ²В. С. Емельянов*, ²Э. М. Шакиев,
²Ж. К. Мылтыкбаева, ²Т. В. Шакиева

¹Институт новых технологий ЮО НАН КР, Кыргызстан, г. Ош

² НИИ Новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: niinhtm@mail.ru

Брикети́рование угля в присутствии гуматов в качестве связующего

В статье приведены результаты брикетирования угля в присутствии гуматов, выделенных из угля методом экстракции на стадии его химической подготовки. Оптимизированы условия брикетирования и прочностные характеристики полученных брикетов. Показано, что, используя гуматы натрия, аммония и силиката в качестве связующего, можно получить из мелочи углей брикеты с прочностью, достигающей 3 МПа. Для практических целей можно рекомендовать водные растворы гуматов аммония, натрия и силиката концентрацией от 0,1-2%. При необходимости длительного хранения (более года) угольных брикетов на основе гумата аммония рекомендуется их подвергать термообработке при температуре 200°C. Разработаны технологическая схема брикетирования и рабочий проект создания брикетной фабрики производительностью 40 000 тонн угля в год.

Ключевые слова: уголь, брикетирование, гуматы, связующее, технология

Zh.A. Arziev, Zh.K. Kairbekov, V.S. Yemelyanova, E.M. Shakiyev, Zh.K. Myltykbaeva, T. V.Shakiyeva

Coal briquetting at the presence of humates as the binding substance

The results of coal briquetting at the presence of humates derived from coal at the stage of its chemical preparation by the extraction method are resulted in the paper. The conditions of briquetting and strength characteristics of the received briquettes are optimized. It is demonstrated that briquettes with the durability reaching 3 MPa can be derived from a coal fines using sodium, ammonium and silicate humates as binding substance. Water solutions of ammonium, sodium and silicate humates with concentration from 0,1-2% can be recommended for practical purposes. It is recommended to expose coal briquettes on a basis of ammonium humate to the thermal treatment at temperature 200°C as necessary of long storage (more than a year). The technological scheme of briquetting and the working project of creation of briquette factory with productivity of 40 000 tons of coal per year are developed.

Key words: coal, briquetting, humates, binding substance, technology.

Ж.А. Арзиев, Ж.К. Кайырбеков, В.С. Емельянова, Э.М. Шакиев, Ж.К.Мылтыкбаева, Т.В. Шакиева

Байланыстырғыш ретінде гуматты пайдаланып көмірді текшелеу

Мақалада химиялық дайындау сатысында экстракция әдісі арқылы көмірден бөлініп алынған гуматтар қатысымен көмірді текшелеу нәтижелері көрсетілген. Алынған текшелердің төзімділік сипаттамалары мен текшелеу жағдайлары оңтайластырылған. Натрий-, аммоний- және силикат-гуматты байланыстырғыш ретінде пайдаланып, көмірдің ұнтақталған бөлшектерінен төзімділігі 3 МПа жететін көмір брикеттерін алуға болатыны көрсетілген. Практикалық мақсаттарға концентрациясы 0,1-2%-ға дейін аммоний, натрий гуматтарының және силикат гуматының сулы ерітінділерін ұсынуға болады. Аммоний гуматтарының негізіндегі көмір текшелерін ұзақ мерзімде (бір жылдан аса) сақтау керек болғанда, оларды 200°C термоөңдеуге ұшырату қажет. Текшелеу процесінің технологиялық сызбанұсқасы мен өнімділігі жылына 40 000 т көмір шығаратын текшелеу фабрикасының жұмыс жобасы жетілдірілген.

Түйін сөздер: көмір, текшелеу, гуматтар, байланыстырғыш, технология.

Введение

При переработке и добыче угля, в частности, при его обогащении, образуется огромное количество не утилизируемых или утилизируемых

неквалифицированно тонкодисперсных отходов (в основном, в виде шламов), содержащих, в ряде случаев, до 50 - 70 % угольного вещества. Накопление и складирование таких отходов не только наносит существенный ущерб земельным

ресурсам, но и крайне невыгодно с экономической точки зрения. [1]

Мелочь углей, шлак в шламоотстойниках шахт и обогатительных фабрик представляют серьезную проблему, большое количество шлака совместно с водой попадает в водные объекты, загрязняя их. Использование мелкого угля и шлака, после сложного процесса их сушки, в слоевых топках и бытовых печах малоэффективно из-за больших потерь этих продуктов в виде просыпа под колосники, которые увеличивают количество удаляемой золы. Кроме того мелкие классы при сжигании попадают в воздух и загрязняют атмосферу.

Таким образом, весьма актуальной является разработка технологии брикетирования мелких углей, коксовой мелочи, шламов, и пр. Получаемые брикеты пригодны для типовых топочных устройств и позволяют поднять КПД топок до 80% при существенном снижении вредных выбросов. [2]

Производство угольных брикетов для бытового использования получило широкое распространение в начале XX века. Первые промышленные установки были построены в Великобритании и Германии, а затем в других странах. В качестве сырья для брикетов использовали антрацитовую и коксовую мелочь, полукоксы, каменные и бурые угли, торф. Низкокачественные бурые угли и торф брикетировали без связующего, а каменные угли, антрацит, кокс и полукоксы – со связующим. В Германии, Польше и Югославии буроугольные брикеты широко использовали как технологическое топливо и сырье для производства полукокса и недоменного кокса. Начиная с 60-х годов производство брикетов сократилось. В Германии производство брикетов сократилось с 62 млн. т в 1970 году до 7 млн. т в 1995 году; в Великобритании – с 6-7 млн. т в год в начале 70-х годов до 1,5 млн. т в год в конце 90-х.

Разработана технология для получения специальных видов топлива. В частности, можно считать перспективным получение коксобрикетов, пригодных в качестве специальных видов кокса, например, для ферросплавного и литейного производства. Для этих целей могут быть использованы, в частности, коксобрикеты полученные из смеси шламов и флотоконцентратов углеобогатительных фабрик и коксовой пыли приготовленные со связующим-концентратом лигносульфонатов или смолистых отходов.

Брикеты могут использоваться в угольной, коксохимической, металлургической, химической и других отраслях промышленности, а также как бытовое топливо.

Расчетная себестоимость брикетирования составляет 350-600 тг/т. Стоимость технологической линии брикетирования с установкой механоактивации составляет 7,5-15 млн. тг/т. [3]

В статье приведены результаты исследования брикетирования угля в присутствии гуматов, выделенных из угля на стадии его химической обработки. Впервые для экстракции гуматов использованы силикаты натрия.

Эксперимент

Приготовление брикетов осуществляли на установке (рисунок 1), включающей просеивочную машину, шаровую мельницу (1), микромельницу (2), смеситель-диспергатор (3), пресс брикетов (4) и сушильный шкаф (5). Установка позволяет выпускать 5 кг брикетов в час.

Опыты по брикетированию проводили с мелочью углей месторождения Шубарколь. Дисперсность угольного порошка для опытов составляла $d = 0\div 3$ мм, влажность исходного угля $W = 13,6\%$ и зольность – $19,2\%$. В качестве связующих использовали водные растворы гумата натрия, гумата аммония и гумата силиката в следующем процентном содержании: 0,01; 0,1; 1; 2; 5; 7 и 10.

Давление прессования во всех опытах было равно 20 МПа или 20 кг/см². Брикеты изготавливали массой по 70 г цилиндрической формы, диаметром 25 мм, и высотой 15 мм. Затем их подвергали сушке в лабораторном сушильном шкафу при $t = 105^\circ\text{C}$ в течение часа. Испытание брикетов производились через 2-3 дня после сушки.

Брикеты подвергали испытаниям на прочность тремя независимыми методами: сжатием, встряхиванием с частотой 100 герц в течение двух часов; сбрасыванием брикетов с 1,5 метровой высоты на металлическую плиту.

При испытании брикетов методом сжатия на прочность принималось такое давление, при котором происходит разрушение брикета. При проведении испытаний методом встряхивания и сбрасывания результаты выражались в процентах. Брикеты после испытаний разделяли по размерам на два класса: первый – $d > 25$ мм, а второй – $d < 25$ мм.

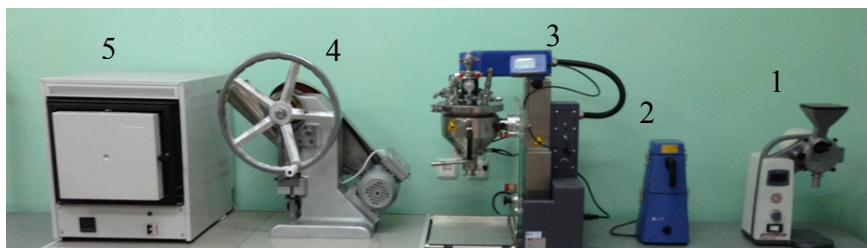


Рисунок 1 – Установка Брикетиrowания

Результаты и обсуждение

Усредненные данные прочностных характеристик брикетов, определенных методом сжатия, приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, в случае использования гумата натрия прочность брикетов увели-

чивается от 2,44 до 2,7 МПа, с увеличением его процентного содержания от 0,1% до 10%. В аналогичных условиях прочность гумата аммония колеблется в пределах 2,7-3,1 МПа. Для гумата силиката прочность брикетов, с увеличением концентрации связующего от 0,1% до 5% возрастает от 2,6 до 3,1 МПа.

Таблица 1 – Прочностные характеристики угольных брикетов, определенные методом сжатия, МПа.

Связующее	Водный раствор гуматов, (%)					
	0,1	1	2	5	7	10
Гумат натрия	2,44	2,61	2,67	2,50	2,51	2,70
Гумат аммония	3,10	2,70	2,10	2,70	2,90	3,00
Гумат силиката	2,60	2,80	3,20	3,10	-	-

При использовании в качестве связующего растворов гумата силиката в концентрации выше 5% полученная шихта затвердевала быстро, и не удалось получить брикеты. Усредненные прочностные характеристики брикетов, исследованных методом встряхивания, приведены в таблице 2.

С увеличением содержания гумата в связующем от 0,1 до 10% прочность остается довольно высокой. Доля крупных остатков брикетов ($d > 25$ мм) после встряхивания в течение двух часов составляет выше 80%. Для гумата силиката при всех концентрациях 0,1-2% доля крупных остатков брикетов сохраняется стабильно высокой.

В таблице 3 приведены усредненные данные по исследованию прочности брикетов, проведенных методом сбрасывания.

Прочность брикетов с гуматными связующими, определенная методом сбрасывания, оказалась низкой. Для гумата натрия максимальная доля брикетов размерами $d > 25$ мм после сбрасывания не превышает 35-37%, а для гумата аммония и гумата силиката этот показатель соответственно составляют 39-41% и 50-62%. Таким образом, высокие показатели прочности брикетов зафиксированы у связующих на основе гумата силиката.

Таблица 2 – Прочностные характеристики угольных брикетов, определенных методом встряхивания, %.

Вид гумата и сохранность брикетов	Водный раствор гуматов, (%)						
	0,01	0,1	1	2	5	7	10
Гумат натрий, остаток брикета:							
$d > 25$ мм (%)	98,5	73,13	80,3	80,9	94,6	94,7	95,77

Продолжение таблицы 2

d < 25 мм (%)	1,5	26,87	19,7	19,1	5,4	5,3	4,23
Гумат аммоний, остаток брикета с диаметром:							
d > 25 мм (%)	90,6	95,5	85,3	89,2	92,6	77,61	75,75
d < 25 мм (%)	9,4	4,5	14,7	10,8	7,4	22,39	24,25
Гумат силиката, остаток брикета с диаметром:							
d > 25 мм (%)	87,5	94,3	94,7	94,6	-	-	-
d < 25 мм (%)	12,5	5,7	5,3	5,4	-	-	-

Таблица 3 – Влияние концентрации гумата на прочность брикетов сбрасывания. Прочность брикетов определена методом сбрасывания, %.

Вид гумата и сохранность брикетов	Водный раствор гуматов, (%)						
	0,01	0,1	1	2	5	7	10
Гумат натрий, остаток брикета с диаметром:							
d > 25 мм (%)	8,85	2,7	35,18	37,0	22,8	28,2	35,7
d < 25 мм (%)	91,15	97,3	64,82	63,0	77,2	71,8	64,3
Гумат аммоний, остаток брикета с диаметром:							
d > 25 мм (%)	35,4	38,2	25,2	37,81	41,22	39,63	29,35
d < 25 мм (%)	64,6	61,8	74,8	62,19	58,78	60,37	70,65
Гумат силиката, остаток брикета с диаметром:							
d > 25 мм (%)	16,9	61,8	50,0	28,2	-	-	-
d < 25 мм (%)	83,1	38,2	50,0	71,8	-	-	-

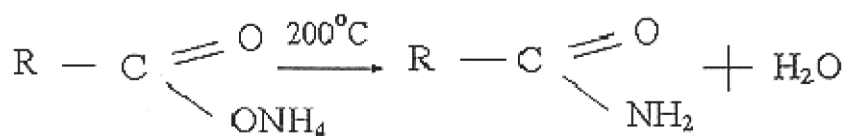
Однако, как показали наши исследования, при длительном хранении брикеты, полученные с использованием гумата аммония, из-за поглощения влаги окружающей среды, начинают терять свои прочности, иногда даже начинают рассыпаться.

Во избежание этого нами проводились экспериментальные исследования по сохранению прочностных характеристик брикетов при длительном хранении, методом получения термобрикетов. Для этого полученные брикеты подвергались термообработке при различных температурах процесса. На основе экспериментальных исследований было установлено, оптимальной температурой процесса термообработки брикетов является 200°C. При такой температуре процесса достигается наиболее качественные,

оптимальные характеристики брикетов: механическая прочность и влагостойкость. При низких температурах процесса не достигается требуемая прочность и влагостойкость брикетов, а при повышении температуры выше оптимальной приводит к перерасходу энергии и повышению себестоимости полученных брикетов.

Механизм повышения прочности и влагостойкости угольных брикетов на основе гумата аммония, по нашему мнению, можно объяснить следующим образом.

Термическая обработка брикетов при температуре 200°C, приводит к тому, что гидрофильные гуматы аммония превращаются в амиды кислот (вещество нейтральное), вследствие которой происходят отщепление молекулы воды по следующей схеме:



Вследствие вышеуказанного процесса получают угольные брикеты на основе гумата аммония с хорошей механической прочностью и влагостойкостью.

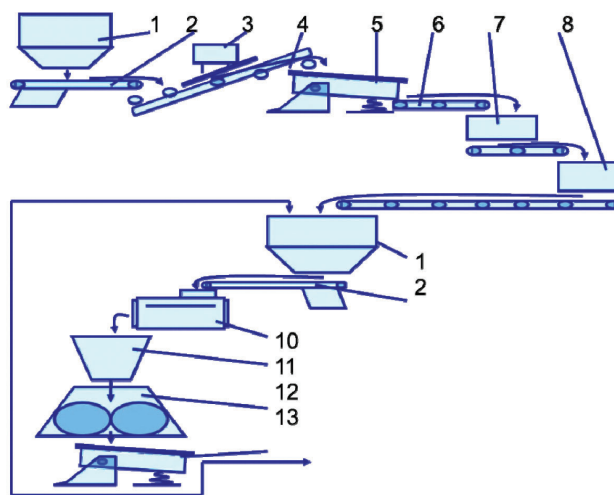
Гумат силиката в экономическом плане выгодно отличается от гуматов аммония и натрия. Для получения гуматов аммония и натрия требуется импортное сырье, отсутствующее в республике. Для гумата силиката необходимое сырье в республике имеется (продукция стекольных заводов).

При необходимости длительного хранения (более года) угольных брикетов на основе гумата аммония рекомендуется их подвергать термообработке при температуре 200°C. Такой процесс позволяет сохранить прочность и влагостойкость брикетов длительное время.

Размещение брикетной фабрики по переработке угольной пыли или шламов можно пред-

усмотреть на месторождении казахстанского угля с открытой добычей на месте скопления угольной пыли для ее утилизации, но наиболее целесообразно брикетную фабрику создать на углегазохимических комплексах по комплексной переработке угля с получением жидких продуктов, либо по технологии прямого ожижения угля, либо через его газификацию с последующим превращением синтез-газа. Обе технологические схемы включают блоки подготовки угля, предполагающие аппаратное обеспечение приемки угля, дробление его, сортировку, смешение сырья с наполнителем.

В ДГП НИИНХТиМ разработан рабочий проект создания брикетной фабрики производительностью 40000 т брикетов в год. На рисунке 2 представлена технологическая схема, положенная в основу рабочего проекта.



1 – приемный бункер; 2 – питатель электровибрационный; 3 – грузоподъемный магнит; 4 – конвейер ленточный; 5 – грохот; 6 – конвейер ленточный; 7 – дробилка валковая; 8 – дробилка молотковая; 9 – конвейер ленточный; 10 – смеситель; 11 – бункер со шнековым питателем; 12 – пресс валковый; 13 – грохот

Рисунок 2 – Технологическая схема производства угольных брикетов

Принципиальной новизной разработанной в НИИ Новых химических технологий и материалов технологии является осуществление процес-

са брикетирования угля в непрерывной схеме с использованием валкового пресса. Формообразующие ячейки выполнены в виде съемных бан-

дажей, что позволяет менять форму брикетов. Усилие прессования задается набором тарельчатых пружин и составляет от 30 до 45 т. Достижимое давление прессования заданного размера брикета $750 \div 1100 \text{ кгс/см}^2$ ($75 \div 110 \text{ МПа}$). В предлагаемой технологической схеме предусматривается возможность, как сушки, так и увлажнения угля в вертикальном трубчатом аппарате.

В качестве связующего используются твердые отходы переработки «угольной нефти», либо выделенные из угля на стадии его химической обработки – гуматы. Впервые для экстракции гуматов использовано жидкое стекло.

Для увеличения прочности брикетов и уменьшения влажности, предлагается технология механоактивации. Получаемые брикеты имеют прочность на сжатие от 5 до 50 кгс/см^2 и пригодны для топочных устройств стандартной конструкции, что позволяет перевести топки на сжигание угольных и других переувлажнённых отходов, причем использование брикетов позволит обеспечить высокий КПД котлов, до 80%, при существенном снижении вредных выбросов.

Заключение

Таким образом, нами на примере гумата натрия, гумата аммония и гумата силиката в качестве связующего для угольных брикетов, изу-

чен процесс брикетирования, оптимизированы условия процесса, определены прочностные характеристики полученных брикетов. Показано, что используя гуматы натрия, аммония и силиката в качестве связующего, можно получить из мелочи углей брикеты с прочностью, достигающей 3 МПа или $3,0 \text{ кг/см}^2$. При всех концентрациях гуматов от 0,01 до 10% с небольшими отклонениями прочность угольных брикетов одинаковая. Для практических целей можно рекомендовать водные растворы гуматов аммония, натрия и силиката концентрацией от 0,1-2%. Оптимальные параметры прочности были достигнуты в случае применения гумата силиката.

Гумат силиката в экономическом плане выгодно отличается от гуматов аммония и натрия. Для получения гуматов аммония и натрия требуется импортное сырье, отсутствующее в республике. Для гумата силиката необходимое сырье в республике имеется (продукция стекольных заводов).

При необходимости длительного хранения (более года) угольных брикетов на основе гумата аммония рекомендуется их подвергать термообработке при температуре 200°C . Такой процесс позволяет сохранить прочность и влагостойкость брикетов длительное время.

Литература

- 1 Описание технологии обезвоживания и брикетирования угля и угольных отходов // <http://barnaul.all.biz/tehnologiya-obezvozhivaniya-i-briketirovaniya-s223819>.
- 2 Джаманбаев А. Угли Киргизии и пути их рационального использования. – Фрунзе: Ишим, 1983. – 237 с.
- 3 Берёзкин З.А., Хотунцев Д.Д., Гребенников В.С. Снижение расходов углеводородных связующих веществ при брикетировании полукокса Сулюктинского угля // Вопросы энергетики и использования энергетических ресурсов Киргизии. – Фрунзе: Ишим. – 282 с.

References

- 1 The description of technology of dehydration and briquetting of coal and coal wastes [*Opisanie tekhnologii obezvozhivaniya i briketirovaniya uglya i ugol'nykh otkhodov*]. <http://barnaul.all.biz/tehnologiya-obezvozhivaniya-i-briketirovaniya-s223819>.
- 2 Dzhamanbaev A. Coals of Kirgiziya and a ways of their rational use [*Ugli Kirgizii I puti ikh ratsional'nogo ispol'zovaniya*]. Frunze: Ishim, 1983. –237 p.
- 3 Beryozkin Z.A., Hotuntsev D.D., Grebennikov V. S. Lowering of outgoings of hydrocarbonic binding substances at briquetting of semicoke of Sulyuktinsky coal [*Snizhenie raskhodov uglevodorodnykh svyazuyushchikh veshchestv pri briketirovanii polukoksa Sulyuktinskogo uglya*]. – Questions of energetics and use of energy resources of Kirgiziya [*Voprosy energetiki i ispol'zovaniya energeticheskikh resursov Kirgizii*]. Frunze: Ishim, 1983. –282 p.

UDC 53.072; 53:681.3

²T.A. Shmygaleva, ²E.V.Smygalev*, ²A.B. Jorabayev, ²A.A. Kupchishin, ^{1,3}A.I. Kupchishin¹Institute of New Chemical Technologies and Materials, Kazakhstan, Almaty²al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty³Abai Kazakh National Pedagogical University, Kazakhstan, Almaty*E-mail: Shmyg1953@mail.ru**Finding the domain of cascade – probabilistic functions for light particles**

In the paper the calculations of cascade-probabilistic functions depending on number of interactions and depth of penetration of particles are considered and we get a real area of finding the results. The regularities of behavior of the area of results and a step for calculation depending on the various factors have been found. The results of calculations were presented in the form of diagrams and tables.

Key words: domain, particle, aluminum, iron, boron, nitrogen.

А.Б. Жорабаев, А.А. Купчишин, А.И. Купчишин, Е.В. Шмыгалев, Т.А. Шмыгалева

Нахождение области определения каскадно-вероятностных функций для легких частиц

В работе рассматриваются расчеты каскадно-вероятностных функций в зависимости от числа взаимодействий и глубины проникновения частиц, в связи с чем находится реальная область нахождения результата. Найдены закономерности поведения области результата и шага для расчета в зависимости от различных факторов. Результаты расчетов представлены в виде графиков и таблиц.

Ключевые слова: область, частица, алюминий, железо, бор, азот.

А.Б. Жорабаев, А.А. Купчишин, А.И. Купчишин, Е.В. Шмыгалев, Т.А. Шмыгалева

Жеңіл бөлшектер үшін каскадты-ықтималдылық қызметін анықтау аумағын табу

Бұл зерттеу жұмысында бөлшектердің ішіне бойлай енуін және өзара әсерлесу санына тәуелді каскадты-ықтималдылық қызметін, нәтижелердің нақты орналасқан аймағын есептеуді қарастырады. Өртүрлі факторларға қатысты есептеу қадамы мен нәтижелердің көріну аймағы үшін заңдылықтар табылды. Есептеу нәтижелері сызбанұсқа түрінде және кесте түрінде келтірілген.

Түйін сөздер: аумағы, бөлшектер, алюминий, темір, бор, азот.

Introduction

The constructional materials envelop a set of the different materials applied to manufacture the details of constructions, machines and technical products. Possibility of creation of any construction and its working capacity depends on existence of materials with suitable mechanical properties.

The work was performed within a cascade-probabilistic method. As a target ferrous alloys are taken.

The essence of the cascade-probability method is to obtain and further use of the cascade-probability functions, having the meaning of the probability to reach a particle a certain depth h after the n -th number of collisions.

In this connection, it is necessary to calculate these functions, find the domain of definition of the result and choose the step for the calculation. It is necessary to reveal the regularities arising in the calculation of these functions depending on the various factors.

Experiment

To calculate cascade-probabilistic function taking into consideration energy losses for ions depending on number of interactions, it is necessary to find the domain of result. In the found area CPF at first increases, reaching a maximum, and then starts decreasing. Let's note some regularities of behavior of area of result at change of number of interactions of particles.

1. Finding the value of parameter $h/l \approx n$. With a small nuclear weight of the impinging particle and

small depths, the maximum value of CPF is reached approximately at h/l . With increasing the depth of supervision the area of result starts being displaced to the left from the corresponding h/l and starts being narrowed.

2. With reduction of initial energy with the same depth the area of result also is narrowed and displaced to the left.

3. Dependence of value of the maximum of CPF on supervision depth is a decreasing, on energy with the same depth for any impinging particle and any target also decreasing.

Results and Discussion

Results of calculations are presented in the form of schedules (figure 1-3) and in table 1.

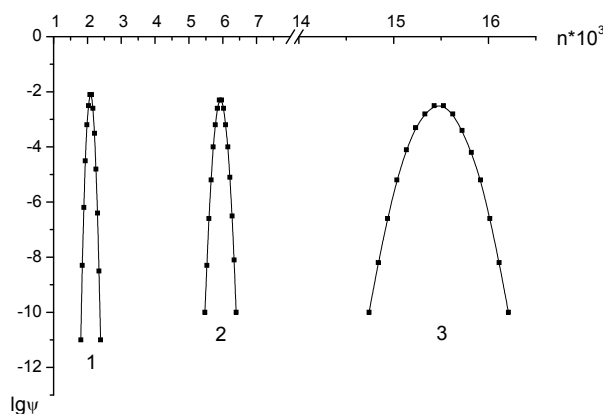


Figure 1 – CPF dependence for aluminum in iron on number of interactions for $E_0 = 500$ keV and $h = 0,1 \cdot 10^{-3}$; $0,2 \cdot 10^{-3}$; $0,3 \cdot 10^{-3}$ (cm) (1-3)

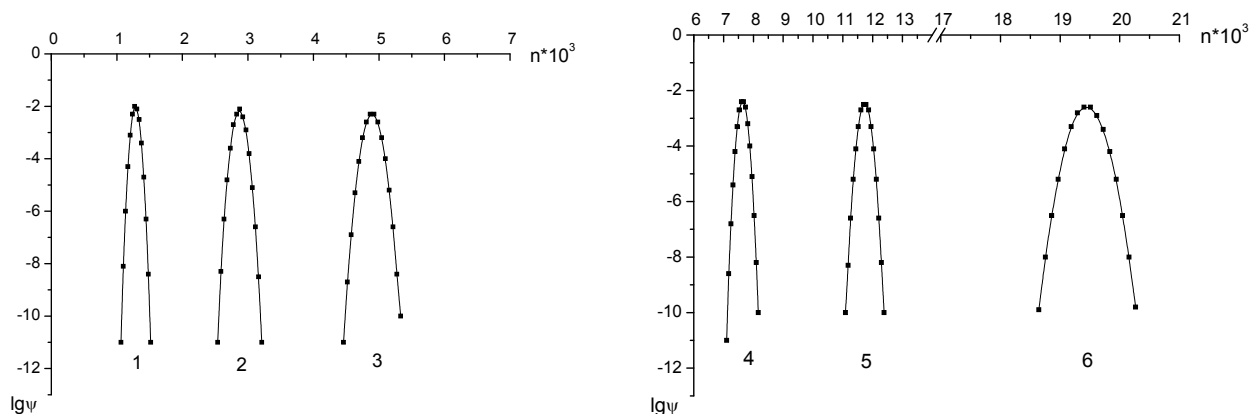


Figure 2 – CPF dependence for aluminum in iron on number of interactions for $E_0 = 100$ keV and $h = 0,1 \cdot 10^{-4}$; $0,2 \cdot 10^{-4}$; $0,3 \cdot 10^{-4}$; $0,4 \cdot 10^{-4}$; $0,5 \cdot 10^{-4}$; $0,6 \cdot 10^{-4}$ (cm) (1-6)

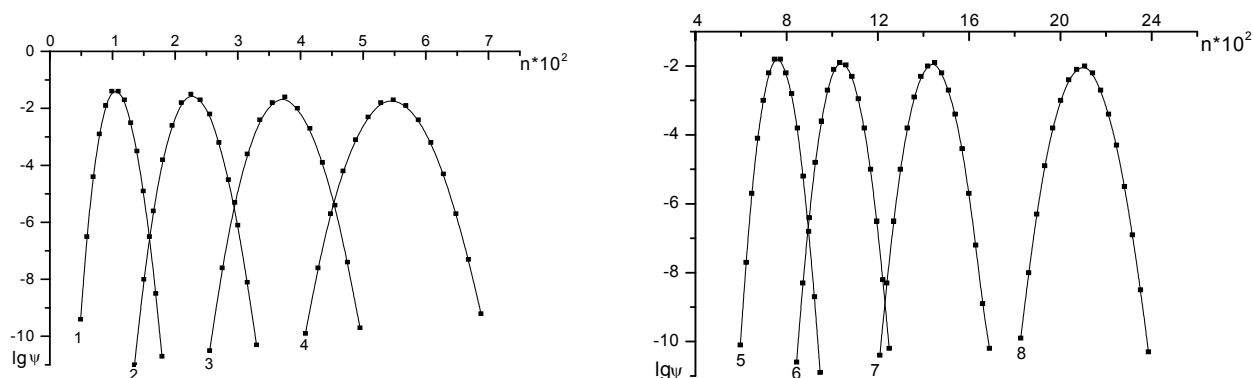


Figure 3 – CPF dependence for boron in iron on number of interactions for $E_0 = 1000$ keV and $h = 1,0 \times 10^{-4}; 2,0 \times 10^{-4}; 3,0 \times 10^{-4}; 4,0 \times 10^{-4}; 5,0 \times 10^{-4}; 6,0 \times 10^{-4}; 7,0 \times 10^{-4}; 8,0 \times 10^{-4}$ (cm) (1-8)

Table 1 – Dependence of percent of displacement of the left and right borders of result area on number of interactions for aluminum in iron for a) $E_0 = 1000$ keV; b) $E_0 = 500$ keV; c) $E_0 = 100$ keV;

$h \cdot 10^4$, см	B_1 , %	B_2 , %	N_n	B_3 , %
1	46	8	17	54
2	48	-22	27	26
3	54	-38	34	16
4	60,5	-51,5	46	9
5	69,5	-64,5	60	5
6	83	-81	90	2

a)

$h \cdot 10^4$, см	B_1 , %	B_2 , %	N_n	B_3 , %
1	34	-12	45	22
2	49,3	-40,3	62	9
3	72,55	-69,7	98	2,85

b)

$h \cdot 10^5$ см	B_1 , %	B_2 , %	N_n	B_3 , %
1	25	9	35	34
2	28,5	-9,5	48	19
3	36	-23	58	13
4	45,5	-37	71	8,5
5	57,5	-52,5	86	5
6	74,03	-71,7	108	2,33

c)

As h/l can be very big (tens of millions), the values of CPF calculated with a step 1, practically will not differ from each other and the counting duration will be very big (more than two hours). Value N_n is

taken as a step for calculation, that is added to the current n and CPF is calculated at $n, n + N_n, n + 2 N_n$. . Thus, for calculation of CPF it is necessary to find not only domain of result, but also to choose a step.

At a choice of a step the following regularities take place.

1. For the small nuclear weight of the impinging particle and small depths the step is small (about 10-20), with increase of depth of supervision it starts increasing.

2. With increase of nuclear weight of the impinging particle the step respectively increases, reaching several hundreds and even thousands.

3. With energy reduction (the impinging particle and a target are the same) the step also increases.

4. Dependence of a step on supervision depth for any impinging particle and any target is increasing.

For CPF calculation taking into consideration energy losses depending on h it is also necessary to find function's domain. Let's note some regularities arising at finding real domain.

1. As calculations show, with a small nuclear weight of the impinging particle and small depths the area of result of CPF depending on h is near h , which corresponds to h/l . With increase of depth of supervision the area of result is displaced and narrowed.

2. With reduction of initial energy of the particle (the impinging particle and a target are the same) with the same depth of supervision the area of result is displaced to the right and narrowed.

3. With increase of depth of supervision for any impinging particle and any target the area of result

is displaced to the right and the percent of internal area decreases. The percent of shift of the left border of area decreases, sometimes on the end of run increases a little. The right border of area fluctuates, on the end of run decreases, however the percent of internal area of result always decreases.

4. Dependence of value of the maximum of CPF on depth of supervision is decreasing function. With reduction of initial energy of the particle value of function in a maximum point for the same depths decreases.

Let's note some regularities in the behavior of a step.

1. For the small nuclear weight of the impinging particle the step is small, with increase of depth of supervision it increases, and on the end of run it increases very strongly.

2. With reduction of initial energy of the particle with the same depth of supervision (the impinging particle and a target are the same) a step also increases.

3. With increase of nuclear weight of the impinging particle for the same depth of supervision the step increases at first gradually, then very sharply.

4. With increase of depth of supervision for any impinging particle and any target the step increases.

The results of calculations are presented in figures 4,5 and in tables 2,3.

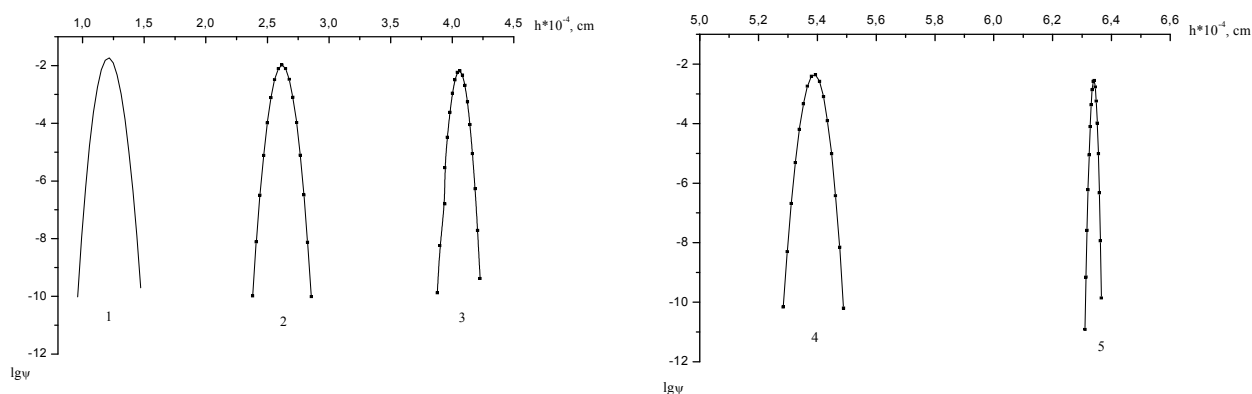


Figure 4 – CPF dependence for aluminum in iron on h for $E_0 = 1000$ keV and $h/l = 462, 1479, 3516, 7765, 18430$.

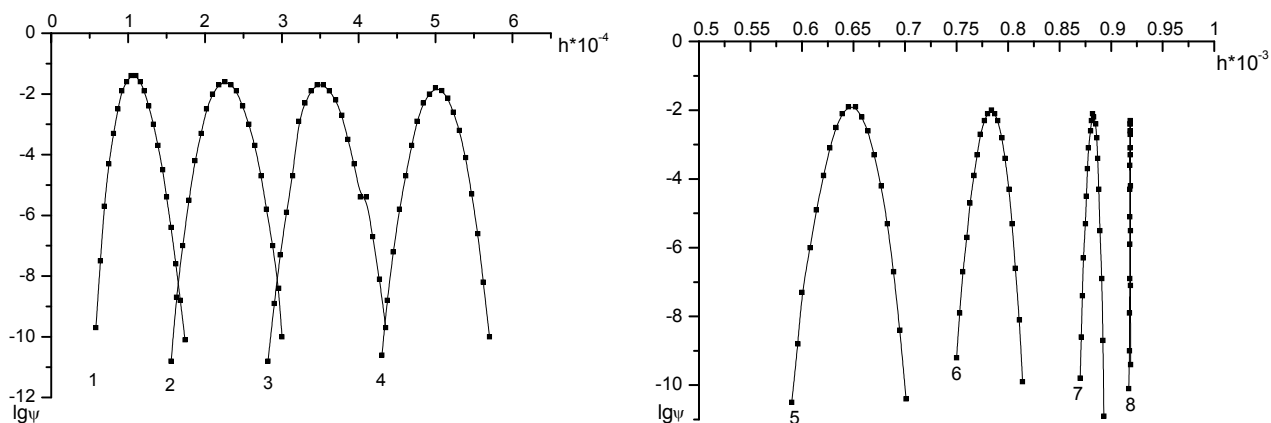


Figure 5 – CPF dependence for boron in iron on depth of penetration for $E_0 = 1000$ keV and $n = 113; 264; 471; 768; 1217; 1961; 3404; 7301$ (1–8).

Table 2 – Dependence of percent of displacement of the left and right borders of result area on depth of penetration for aluminum in iron for $E_0 = 1000$ keV

$h \cdot 10^4$, cm	h/λ	$C_1, \%$	$C_2, \%$	N_h	$C_3, \%$
1	462	4	48	30	52
2	1479	-19	44	80	25
3	3516	-29,3	41	190	11,7
4	7763	-32,1	37,45	386	5,35
5	18430	-26,2	27,4	1800	1,2

Table 3 – Dependence of percent of displacement of the left and right borders of result area on depth of penetration for nitrogen in iron for a) $E_0 = 1000$ keV; b) $E_0 = 800$ keV; c) $E_0 = 500$ keV; d) $E_0 = 100$ keV

$h \cdot 10^4$, cm	h/λ	$C_1, \%$	$C_2, \%$	N_h	$C_3, \%$
1	237	30	56	15	86
2	553	12	42	30	54
3	987	-2	38	55	36
4	1613	-13	38	85	25
5	2578	-22	37	150	15
6	4240	-26,5	33,5	335	7
7	7718	-22,9	24,4	1500	1,5

a)

$h \cdot 10^4$, cm	h/λ	$C_1, \%$	$C_2, \%$	N_h	$C_3, \%$
1	287	25	47	20	72
2	693	6	40	40	46
3	1296	-9	38	70	29
4	2265	-20	37	130	17
5	4047	-26,4	33,9	320	7,5
6	8302	-21,85	22,95	2000	1,1

b)

$h \cdot 10^4$, cm	h/λ	C_1 , %	C_2 , %	N_h	C_3 , %
1	522	15	39	30	54
2	1404	-8	37	70	29
3	3149	-23	36	200	13
4	8020	-23	25,67	1250	2,67

c)

$h \cdot 10^4$, cm	h/λ	C_1 , %	C_2 , %	N_h	C_3 , %
1	176	36	58	13	94
2	391	20	44	25	64
3	655	9	40	35	99
4	989	-1	40	45	39
5	1421	-10	38	65	28
6	2002	-17	37	90	20
7	2824	-23	36	180	13
8	4068	-26	33,7	310	7,7
9	6172	-24,9	28	720	3,1

d)

Conclusion

In the paper the calculations of cascade-probability functions depending on the depth of penetration of the particles and the number of interactions were conducted. It was found the

area location of the result and a step for calculating.

It was revealed the regularities of the domain of the result and the step depending on the atomic number of the incident particle, target, the initial energy of the primary particle and the depth of observation.

References

- 1 Kupchishin A.A., Kupchishin A.I., Shmygaleva T.A., etc. Modelling on the PC and experimental researches of radiating processes in iron and firm alloys. The monography. Almaty. – 2010. – p.263.

УДК 547.592:665.77

Ж.К. Каирбеков, *Н.Т. Смагулова, А.Ж. Каирбеков.

Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Казахстан г. Алматы
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: nazym2011@inbox.ru

Технология каталитической переработки коксохимической смолы

Разработана эффективная технология каталитического крекинга высококипящих фракций смолы в присутствии суспензированных каталитических композиций, отличающаяся от применяемой в промышленности тем, что процесс осуществляется непосредственно в реакторе при температуре 420°C. Показано, что при применении катализатора Ba-Al-Si выход жидких продуктов составляет 84,0 мас. %, в том числе выход бензиновых фракций с т. кип. до 180°C составляет 34,0 мас.%, что примерно в 2 раза выше, чем при осуществлении процесса без катализатора. Оптимальность катализатора подтверждалась увеличением в составе бензиновой фракции изопарафинов до 59,3 мас. %.

Ключевые слова: катализатор, коксохимическая смола, моторное топливо, суспензия, жидкие продукты.

Ж.Қ. Қайырбеков, Н.Т. Смағұлова, А.Ж. Қайырбеков

Коксохимиялық шайырды каталикалық өңдеу технологиясы

Суспензияланған каталикалық композиция қатысында шайырдың жоғары температурада қайнайтын фракцияларын каталикалық крекингтеудің эффективті технологиясының өндірістен ерекшелігі процестің реакторда 420°C температурада жүргізілуімен негізделді. Ba-Al-Si катализаторы қатысында сұйық өнімдердің шығымы 84,0 мас.%, соның ішінде қайнау температурасы 180°C-қа дейінгі бензин фракциясы 34,0 мас.% құрайды. Бензин фракциясының шығымы катализатор қатысынсыз жүргізілген процеспен салыстырғанда 2 есе жоғары. Катализатордың оңтайлығы бензин фракциясының құрамындағы изопарафин мөлшерінің 59,3 мас.%-ға артуымен нақтыланды.

Түйін сөздер: катализатор, коксохимиялық шайыр, мотор отыны, суспензия, сұйық өнімдер.

Zh.K. Kairbekov, N.T. Smagulova, A. Zh. Kairbekov

Technology of catalytic processing of chark chemical tar

The effective technology of catalytic cracking of high-boiling fractions of tar in the presence of the suspension catalytic compositions is developed. The technology differs from applied technologies in industry by that the process is carried out directly in the reactor at a temperature of 420°C. It is shown at use of the catalyst Ba-Al-Si the yield of liquid products reaches 84,0 % including an yield of petrol fractions with boiling temperature to 180°C 34,0% that is approximately higher in 2 times, than at process implementation without the catalyst. Optimality of the catalyst was confirmed by increase of petrol fraction of isoparaffin up to 59,3 mas. %.

Key words: catalyst, chemical tar, motor fuel, suspension, liquid products.

Введение

Одним из основных недостатков современных технологий каталитической гидрогенизации высокомолекулярного углеводородного сырья является применение дорогостоящих катализаторов, используемых в нефтеперерабатывающей промышленности. Несмотря на несомнен-

ные успехи применения гетерогенных катализаторов, им присущи определенные недостатки, связанные с их дезактивацией, потерей механической прочности и др.

Для переработки высокомолекулярного углеводородного сырья более эффективны катализаторы, вносимые в технологический процесс в форме высокодисперсных частиц, равномерно

распределенных в объеме сырья. Очевидно, что для обеспечения стабильности подобной системы размеры частиц катализатора должны быть весьма малы, т.е. приближаться к диаметрам частиц в истинных или коллоидных растворах. Поэтому такие каталитические системы можно рассматривать как псевдогомогенные. Известны примеры использования псевдогомогенных катализаторов (ПГК) для гидрокрекинга остатков дистилляции нефтяного сырья. Для этой цели в качестве исходных соединений используются растворимые в сырье нафтенаты молибдена [1], алкилфосфат и сульфонат молибдена [2], эмульсия водного раствора парамолибдата аммония [3] и др.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что переработка высокомолекулярного углеводородного сырья нефтяного и угольного происхождения в компоненты моторных топлив может быть осуществлена с применением каталитического крекинга в присутствии суспензированных катализаторов на основе водорастворимых соединений Mo, Ni, Si и др., а также гидрокрекинга под невысоким давлением водорода [4; 5].

Эксперимент

Опыты с нефтяным пастообразователем в периодическом режиме проводили на разработанной нами установке. Основную часть установки составляет реактор (1) из нержавеющей стали Х18Н10Т объемом 0,25 дм³. Термообогрев реактора (1) осуществляли нагревателем (3) переменного тока. Силу тока регулировали трансформатором (5) и амперметром (4). Контроль температуры во внутренней части реактора осуществляли хромель-копель термопарой (6), регистрацию прибором – КСП-4, шкала ленты которого калибрована по температурам кипения

воды (100°C), плавления олова (232°C), свинца (327°C) и цинка (427°C). Для создания давления в процессе гидрогенизации применяли технический аргон (или водород) из баллона, изменение давления в системе фиксировали образцовым манометром (9).

Смесь смолы, катализатора и пастообразователя, нагретую до 70-80°C, загружали в реактор, который три раза продували аргоном, создавали давление 4-5 МПа, проверяли систему на герметичность и включали нагревательное устройство и КСП-4. При достижении 150°C перед выходом на режим (400-450°C) включали перемешивающее устройство. По манометру фиксировали прирост давления за счет увеличения температуры, выделения газов в процессе ожижения угля. После выдержки в условиях опыта выключали обогрев реактора и охлаждали до 30-32°C. По разности давления ($P - P_{нач}$) определяли количество образовавшегося газа, который через вентиль тонкой регулировки собирали в калиброванный газометр, заполненный насыщенным соевым раствором.

Результаты и обсуждение

Для разработки эффективного процесса каталитического крекинга дистиллятных фракций коксохимической смолы в менее жестких условиях, по сравнению с применяемыми в промышленности, проведены исследования по применению каталитического композита Ba-Al-Si. В качестве носителя использовали нарынкольскую глину.

В ходе исследования влияния компонентных составов на крекирующие свойства катализатора был определен фазовый и исходный состав нарынкольской глины. Исходный состав глины приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав нарынкольской глины

Матрица	Фазовый состав, мас. %					Σ, мас. %
	Глиновые составляющие	SiO ₂	Кальцит	Плагиоклаз	Х-фазы	
Исходный	15	30	28	17	10	100

Как видно из таблицы, основное количество глины составляет SiO₂ до 30 масс.%. Так-

же определен химический состав глины (таблица 2).

Таблица 2 – Исходный химический состав Нарынкольской глины

Матрица	Количество основных компонентов, мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ппп*	Σ, мас. %
Исходный	40,5	11,0	4,10	0,4	21,1	5,51	1,05	2,7	0,1	12,7	98,2
ппп* – потери после прокаливании											

Как видно из таблицы, содержание SiO₂ составляет 40,5 мас. %, содержание Al₂O₃ составляет 11,0 мас. %. Соотношение SiO₂/Al₂O₃ в глине равно ≈ 4.

Ba - Al - Si получали в результате последовательной двухступенчатой активации, на первой стадии которой в состав носителя вводили 20 % раствор NH₄Cl. Ионный обмен катионов NH₄⁺ на алюмосиликатной основе проводили при температуре 350°C в течение 6 часов. А на второй стадии в состав активированного катализатора вводили 2 % раствор BaCl₂, постепенно пере-

мешивая при температуре 250°C в течение 3 часов. В процессе активации Na⁺ замещен частично на NH₄⁺, частично на Mⁿ⁺. Одновалентные катионные формы, например Na⁺, обычно не обладают свойствами твердых кислот и не активны как катализаторы карбоний-ионного типа. Напротив, модификации Ba²⁺ обладают кислотностью, происхождение которой обусловлено «гидролизом катионов» Mⁿ⁺, точнее, диссоциацией молекул воды под действием электростатического поля, создаваемого металлом Mⁿ⁺ при термообработке глины.



Протоны атакуют связи Si-O-Al на участках, свободных от катионов, и образуют структурные OH-группы кислотного характера.

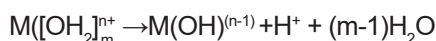
После активации глины для удаления хлорид ионов проводили декантацию. Таким образом, в полученную массу добавляли связующее вещество в количестве 1 г. И формовали в виде цилиндра с диаметром 0,5 см. Алюмосиликатные катализаторы содержат воду, связанную химически и адсорбционную физически. Физически адсорбционная вода понижает активность катализатора, поэтому воду удаляли прокаливанием катализатора при 300-350°.

При активации глины одновременно ионами аммония и бария в его составе формируется кристаллическая фаза, в которую входит максимальное количество ионообменных катионов аммония и бария. Избыточный положительный заряд катионов бария компенсируется в структуре глины гидроксильными анионами. На стадии термической обработки композита происходит разложение аммонийных и гидроксильных групп, в результате чего, в катализаторе генерируются кислотные центры, активирующие деструкцию углеводородных молекул.

Также, увеличение выхода продуктов при промотировании природной глины солями металлов второй группы связано с тем, что при температурной обработке обменные катионы M²⁺ перемещаются из больших полостей, где протекает каталитическая реакция, в недоступные места каркасной решетки глины и стабилизируют ее [6].

С целью определения оптимальных условий каталитического крекинга коксохимической смолы изучено влияние различных факторов: температуры процесса, природы и массы катализатора.

По результатам исследования бензиновая фракция коксохимической смолы содержат в своем составе помимо гетероциклических соединений значительное количество ароматических углеводородов. А по содержанию серы и ненасыщенных соединений бензиновая фракция не полностью соответствует стандартам моторных топлив. Поэтому для увеличения выхода и качества моторных топлив дистилятную фракцию обработанной коксохимической смолы использовали как сырье для процесса каталитического крекинга.



Анализ опубликованной литературы по проблеме переработки высокомолекулярного углеводородного сырья нефтяного и угольного происхождения показывает, что для указанной цели эффективными являются каталитический крекинг и гидрогенизационные процессы под невысоким давлением водорода (4-5 МПа) [7].

Каталитический крекинг фракций смолы с

температурой кипения 180-320°C проводили в реакторе под давлением 3 МПа и при температуре 350-450°C без и в присутствии катализатора. При этой температуре реактор выдерживали в течение 15 мин. Результаты каталитического крекинга высококипящих фракций коксохимической смолы в присутствии суспензированной каталитической композиции приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты каталитического крекинга высококипящих фракций смолы в присутствии суспензированного катализатора. Условия: 420°C, $P_{\text{раб.}} = 3 \text{ МПа}$, $\tau = 15 \text{ мин.}$

Показатели	Без катализатора	Ba –Al-Si:H ₂ O = 1:10
	Взято, мас. %	
Сырье	100	99,01
Водный раствор катализатора	100	0,99
ИТОГО	100	100
Жидкие продукты	33,9	84,0
Газ, в том числе:	5,2	8,8
C ₁ -C ₄	5,5	4,2
CO	0,04	2,1
CO ₂	0,05	2,5
Вода+потери	2,1	7,2
ИТОГО	100	100
Плотность, ρ_4^{20}	1,01	0,9010
Фракционный состав, мас. %		
н. кип., °C	38	48
до 180°C	6,25	34,0
180-250°C	10,45	19,9
250-320°C	17,2	30,1
Иодное число во фракциях ст. кип., °C		
до 180°C	43,5	23,0
Содержание ароматических углеводородов во фракции, мас. % с т. кип.		
до 180°C	17,2	23,26
Степень превращения сырья в дистиллятные фракции с т. кип. до 320°C, мас. %	51,4	69,0

Как видно из таблицы, по сравнению с процессом, проведенным без катализатора, степень превращения фракций с т. кип. выше 320°C изменяется от 51,4 до 69,0 мас.%. Выход бензиновых

фракций с т. кип. до 180°C при применении Ba-Al-Si: H₂O составляет 34,0 мас. %, что примерно в 2 раза выше, чем при осуществлении процесса без катализатора (6,25 %). Аналогичные

закономерности отмечены при превращении высококипящих фракций смолы в дизельные фракции с т. кип. 180-320°C, выход которых при применении суспензированного катализатора примерно в 2,5-3 раза выше, чем при осуществлении процесса без катализатора.

Содержание ароматических углеводородов во фракциях с т. кип. 180°C, полученных с применением Ba-Al-Si: H₂O=1:10 составляет 23,26 мас. %, что существенно ниже, чем при промышленном каталитическом крекинге.

Жидкие продукты, полученные при крекинге высококипящих фракций смолы, являются сложной смесью углеводородов. Качественный и количественный углеводородный состав бензина был исследован методом газожидкостной хроматографии. Физико-химические показатели и групповой состав дистиллятных фракций, полученных на катализаторе Ba-Al-Si приведены на таблице 4.

Таблица 4 – Результаты крекинга высококипящих фракций смолы в зависимости от температуры. Условия: давления 3 МПа, катализатор Ba-Al-Si: H₂O = 1:10

Показатели	Дистиллятные фракции		
	80-180°C	180-250°C	250-320°C
Без катализатора			
Плотность, 20°C, г/см ³	1,01	1,08	1,23
Показатель преломления, n _d ²⁰	1,6558	1,5923	1,6725
Групповой углеводородный состав, %			
Парафин	55,4	16,02	16,42
Изопарафины	10,14	14,65	13,75
Ароматика	17,2	55,40	47,40
Нафтенy	1,4	10,85	11,98
Олефины	2,3	3,08	1,443
Циклоолефины	0,48	-	-
Содержания серы, %	0,07	0,09	0,11
Иодное число J ₂ /100 г.	43,5	42,35	10,47
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4 H ₂ O			
Плотность, 20°C, г/см ³	0,90	1,00	1,12
Показатель преломления, n _d ²⁰	1,48	1,43	1,55
Групповой углеводородный состав, %			
Парафин	10,22	20,94	17,82
Изопарафины	32,3	27,23	25,36
Ароматика	37,6	35,5	40,40
Нафтенy	10,68	15,25	16,03
Олефины	6,42	1,08	0,388
Циклоолефины	0,48	-	-
Содержания серы, %	0,02	0,08	0,03
Иодное число J ₂ /100 г.	42,67	36,57	32,51
Катализатор Ba-Al-Si			
Плотность, 20°C, г/см ³	0,90	1,00	1,12
Показатель преломления, n _d ²⁰	1,39	1,42	1,49
Групповой углеводородный состав, %			
Парафин	6,73	16,45	18,82
Изопарафины	59,3	18,32	15,36
Ароматика	23,26	39,10	50,00
Нафтенy	8,03	10,25	14,53
Олефины	1,42	2,48	1,39
Циклоолефины	0,349	-	0,35
Содержания серы, %	0,01	0,02	0,026
Иодное число J ₂ /100 г.	23,0	36,57	32,51

Как видно из таблицы, по сравнению с бензиновой фракцией, полученной на Mo-содержащих катализаторах в составе бензиновой фракции полученной на Ba-Al-Si катализаторе, содержание изопарафина увеличилось от 32,3 мас.% до 59,3 мас.%, а содержание парафинов уменьшилось от 10,23 мас. % до 6,73 мас. %, ароматика от 37,6 мас.% до 23,26 мас. %.

Оптимальность катализатора подтверждается увеличением в составе бензиновой фракции

изопарафинов соответственно до 59,3 мас.%. По результатам группового углеводородного анализа при крекинге дистиллятных фракций коксохимической смолы в присутствии суспензированного катализатора можно получить жидкое топливо, насыщенное изопарафиновыми углеводородами.

На основе результатов исследования предложена принципиальная схема переработки коксохимической смолы (рисунок 1).

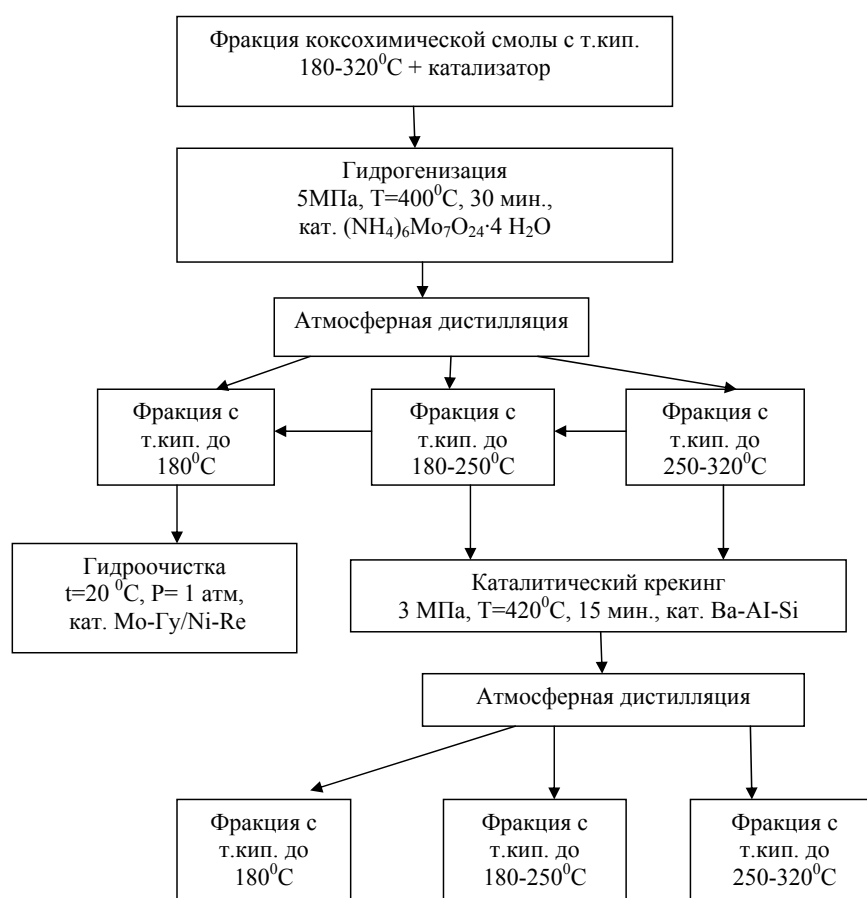


Рисунок 1 – Принципиальная схема переработки коксохимической смолы

Выводы

Анализ опубликованной литературы по проблеме переработки высокомолекулярного углеводородного сырья нефтяного и угольного происхождения в моторное топливо и химические продукты показывает, что для указанной цели эффективными являются каталитический крекинг и гидрогенизационные процессы под невысоким давлением водорода (3 МПа). Полученные результаты свидетельствуют о том, что

микроколичества катализатора, находясь в сырье позволяют достаточно эффективно осуществлять крекинг высокомолекулярного нефтяного сырья в компоненты моторных топлив.

Таким образом, разработана эффективная технология каталитического крекинга высококипящих фракций смолы в моторное топливо в присутствии катализатора Ba-Al-Si, отличающаяся от применяемой в промышленности тем, что процесс осуществляется при температуре 420°C, времени контакта 15 мин и давлении 3 МПа.

Литература

- 1 Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. и др. О регенерации молибденосодержащих катализаторов гидрогенизации угля // Обзоры «Современные проблемы химии и химической промышленности». Москва, 1982. – С.61.
- 2 Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. Переработка углей для получения синтетических топлив // Азербайджанский химический журнал, 1973. – №1. – С.9-12.
- 3 Кричко А.А., Неведов Б.К., Ландау М.В. Гидрогенизация продуктов ожижения угля на НВС катализаторе // Химия твердого топлива, 1990. – №2. – С.66-69
- 4 Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Мололетнев А.С., и др. Псевдогомогенные катализаторы, синтез и особенности формирования // Катализ в промышленности, 2007. – №2. –С.30-36
- 5 Ландау М.В., Кругликов В.Я. Принципы подбора сероустойчивых катализаторов для гидрогенизационных процессов нефтепереработки. – Новосибирск.: Ин-т катализа СОРАН, 1979. – С.108-109.
- 6 Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
- 7 Смирнов В.К., Ирисов К.Н., Мотов М.В. и др. Новые катализаторы легкого гидрокрекинга вакуумного дистиллята // Химия и технология топлив и масел, 2010. – №2. – С.18-20.

References

- 1 Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., ShpritM.Ya. i dr. About regeneration of molibdensoderzhashchy catalysts of a hydrogenation of coal. [O regeneratsii molibdensoderzhashchikh katalizatorov gidrogenizatsiuglya]. Reviews: Modern problems of chemistry and chemical industry. Moscow, 1982. 61p.
- 2 Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., ShpritM.Ya. Processing of coals for receiving synthetic fuels. [Pererabotka uglei dlya polucheniya sinteticheskikh topliv]. *Azerbaidzhan khimicheskii zhurnal – Azerbaijan chemical magazine*, 1973, no. 1. P 9-12.
- 3 Krichko A.A., Nefedov B.K., Lahdau M.V. Hydrogenation of products of liquefaction of coal on NVS the catalyst. [Gidrogenizatsiya produktov ozhizheniy ugliya na NVS katalizatore]. *Khimia tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 1990, no. 2. P. 66-69.
- 4 Krichko A.A., Ozerenko A.A., Forsin C.B., Zekel L.A., Maloletnev A.C. i dr. Pseudo-homogeneous catalysts, synthesis and features of formation. [Psevdogomogennyye katalizatory, sintez i osobennosti formirovaniya]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in the industry*, 2007, no. 2. P. 30-36.
- 5 Lahdau M.V., Kruglikov V.Ya The principles of selection of seroustoychivy catalysts for hydrogenation processes of oil processing. [Printsipy podvora seroustoichivykh katalizatorov dlya gidrogenizatsionnykh protsessov neftepererabotki]. Novosibirsk.:Ying t of COPAH catalysis, 1979. P. 108-109.
- 6 Sukhanov V.P. Catalytic processes in oil processing. [Kataliticheskie protsessy v neftepererabotke]. Moscow: Chemistry, 1979. 344 p.
- 7 Smirnov V.K., Irisov K.N., Motov M.V. I dr. New catalysts of easy hydrocracking of vacuum distillate. [Novye katalizatory legkogo gidrokrekinga vakuumnogo distillyata]. *Khimia i tekhnologiya topliv i masel – Chemistry and technology of fuels and oils*, 2010, no. 2. P. 18-20.

UDC 53.072; 53:681.3

²T.A. Shmygaleva*, ²Sh.E. Jeleunova, ²A.A. Kupchishin, ^{1,3}A.I. Kupchishin, ²E.V.Smygalev¹Institute of New Chemical Technologies and Materials, Kazakhstan, Almaty²al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty³Abai Kazakh National Pedagogical University Kazakhstan, Almaty*E-mail: Shmyg1953@mail.ru

Generation of radiating defects in the copper irradiated by ions of aluminum

Processes of radiation formation of defects in the copper irradiated by ions of aluminum are considered in the work. Algorithms of calculation of concentration of radiating defects are developed, presented in the form of block diagrams. The regularities of behavior of concentration of cascade areas in the copper irradiated by aluminum are revealed. Results of calculations are presented in the form of charts and tables.

Key words: electrogenerators, copper, contact wires, radiators, bearings, aluminum.

Т.А. Шмыгалева, Ш.Е. Желеунова, А.А. Купчишин, А.И. Купчишин, Е.В. Шмыгалева,
Алюминий иондарымен сәулелендірілген мыстағы радиациялық дефект генерациясы

Бұл жұмыста алюминий иондарымен сәулелендірілген мыстың радиациялық дефект түзілу үдерістері қарастырылған. Радиациялық дефектілердің концентрацияларының есептеу алгоритмдері жасалып, блок-сызбанұсқа түрінде келтірілген. Алюминиймен сәулелендірілген мыстың каскадты аймақтарының концентрацияларының өзгеру заңдылықтары анықталған. Есептеу нәтижелері график және кесте түрінде келтірілген.

Түйін сөздер: электрогенераторлар, мыс, контакт сымы, радиаторлар, алюминий.

Ш.Е. Желеунова, А.А. Купчишин, А.И. Купчишин, Е.В. Шмыгалева, Т.А. Шмыгалева
Генерация радиационных дефектов в меди, облученной ионами алюминия

В работе рассматриваются процессы радиационного дефектообразования в меди, облученной ионами алюминия. Разработаны алгоритмы расчета концентрации радиационных дефектов, представлены в виде блок-схем. Выявлены закономерности поведения концентрации каскадных областей в меди, облученной алюминием. Результаты расчетов представлены в виде графиков и таблиц.

Ключевые слова: электрогенераторы, медь, контактная проволока, радиаторы, алюминий.

Introduction

Copper, its connections and flotages find wide application in various industries. Copper in the electro technology is used in the pure state: in manufacture of cable products, trunks of naked and contact wires, electrogenerators, the telephone and cable equipment and radio equipment. Heat-exchangers, vacuum-devices, pipelines are made from copper. More than 30 % of copper spent on flotages. Flotages of copper with other metals are used in mechanical engineering, in the automobile and tractor industry (radiators, bearings), for manufacturing the chemical equipment. High viscosity and plasticity of

metal allow to apply copper to manufacturing varied products with very complex pattern. The wire from red copper in burned condition becomes so soft and plastic, that from it without effort it is possible to twist every possible cord and to curve the most complex elements of an ornament.

Flotages on the basis of copper are considered in work, as now bunches of ions are intensively applied in mechanical engineering at reception of ultra strong details and materials. For hardening units, details and materials in mechanical engineering we develop a new in cascade - probabilistic method (CPM), in which is based on reception of analytical expressions and further use of cascade – probabilis-

tic functions (CPF). CPF make sense probabilities that the particle generated on some depth h' will reach depth h after n -th of impacts.

Experiment

For calculation CPF the formula (159) [1] is used. The parameters of approximation entering in approximation expression, the approximating section of interoperability calculated under the Ruthford formula have been found. The regularities of selection approximation coefficient, regularities of behavior of actual area of result are found at calculation of cascade - probabilistic functions depending on number of interactions and depth of penetration of particles at various values of initial energy.

With use of the received expression for CPF concentration vacant clusters under the formula (176 [1] is calculated. The algorithm of calculation is presented in figures 1, 2. Results of calculations are resulted in tables 1, 2 and in figures 3-5.

For easy flying particles and easy targets curves increase, peaking, then decrease up to zero. With an increase of initial energy of a particle curves are displaced to the right. With an increase of threshold en-

ergy of the E_c of value of concentration decrease, and curves pass significantly below, transition through a maximum is carried out more smoothly. At energy $E_0 = 100$ keV the curve decreases. With an increase of nuclear weight of a flying particle value of function in a point of a maximum increases and, consequently, curves pass above while values of depths decrease. With an increase of nuclear number of a target for the same flying particles value of function in a point of a maximum slightly increases, values of depths decrease.

Results and Discussion

The finding of area of result of concentration of radiating defects at an irradiation of copper ions of aluminum has allowed to reveal following regularities:

1. With reduction of initial energy of a primary particle the interval of area of result is displaced to the right, values of concentration of radiating defects increase
2. Depending on depth of penetration initial and final values of number of interactions increase, the interval of area of result (n_0 n_1) also increases and displaced to the right

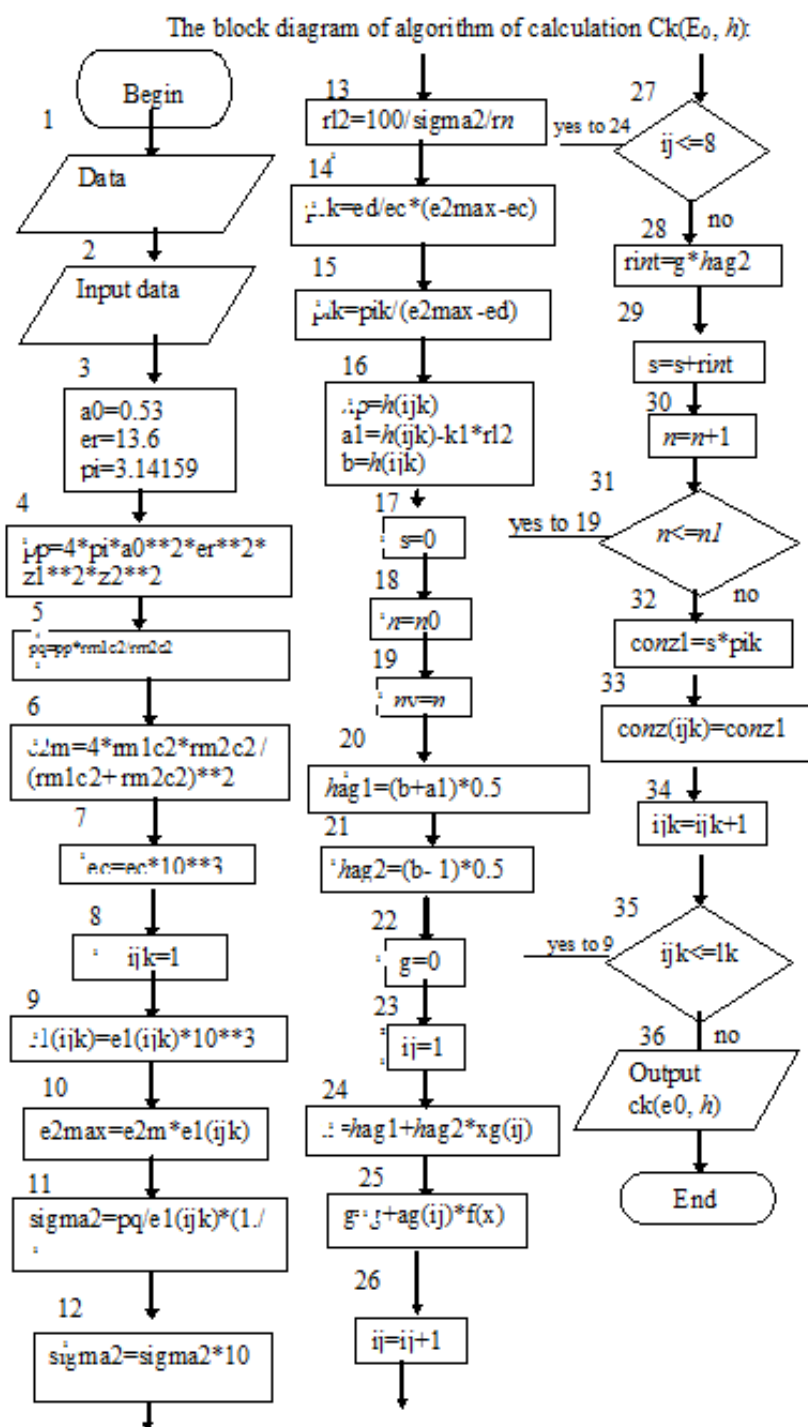


Figure 1 – The block diagram of algorithm of calculation $Ck(E_0, h)$ The block diagram of calculation of subintegral function $f(h1)$

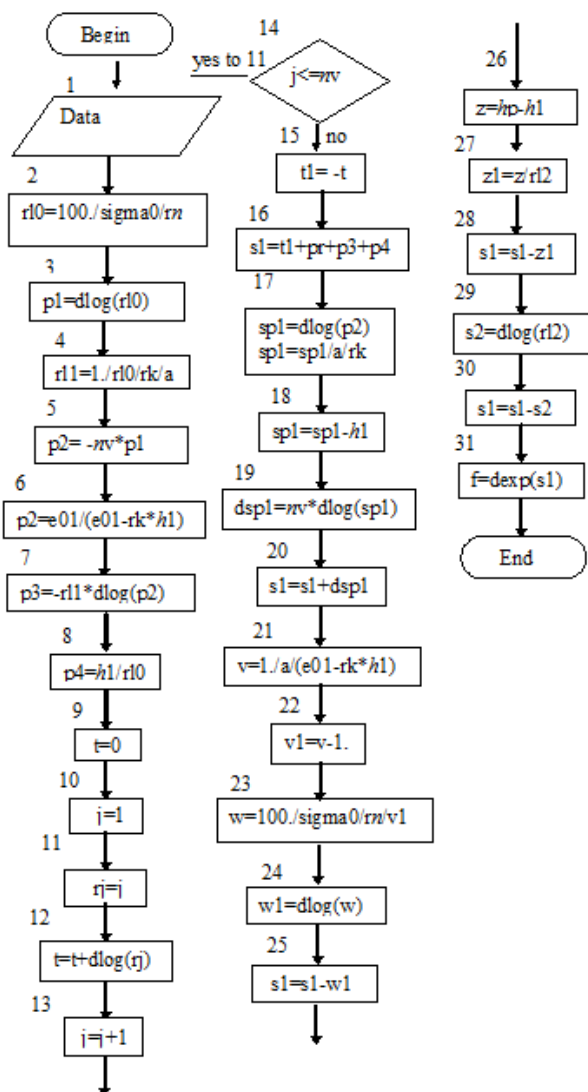


Figure 2 – The block diagram of calculation of subintegral function $f(h1)$

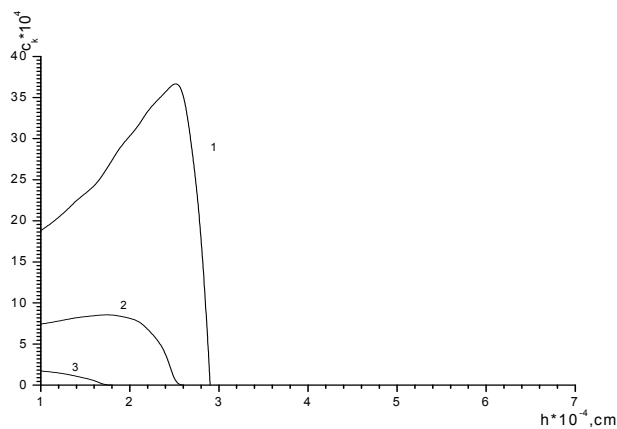


Figure 3 – Dependence of concentration of cascade areas on depth at an irradiation of copper ions of aluminium:
 $E_0 = 1000$ кэВ, $E_c = 50$ (1), 100 (2), 200 (3) эВ

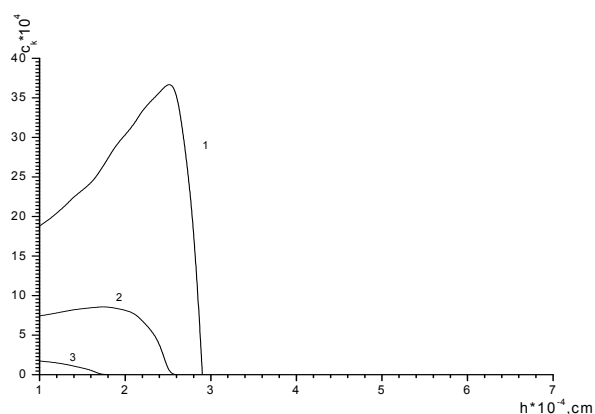


Figure 4 – Dependence of concentration of cascade areas on depth at an irradiation of copper ions of aluminum: $E_0 = 500$ keV, $E_c = 50$ (1), 100 (2), 200 (3) eV

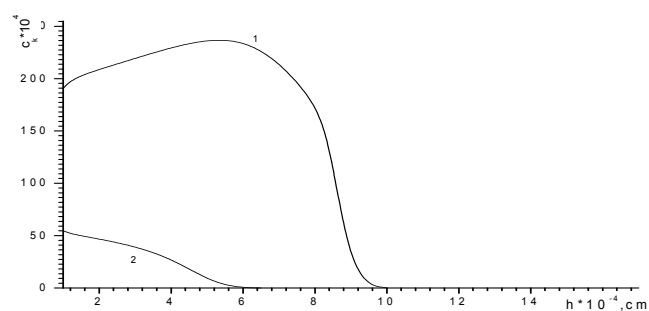


Figure 5 – Dependence of concentration of cascade areas on depth at an irradiation of copper ions of aluminum: $E_0 = 200$ keV, $E_c = 50$ (1), 100 (2) eV

Table 1 – Borders of a range of definition of concentration of radiating defects for aluminum in copper at $E_c = 50, 100, 200$ keV, $E_0 = 800$ keV

$h \cdot 10^4, \text{cm}$	C_k	E_0, keV	n_0	n_1
0	4469	800	1	31
	2054			
	846			
0,6	5460	700	502	856
	2475			
	982			
1,2	6786	600	1316	1879
	3018			
	1133			
1,8	8607	500	2436	3159
	3719			
	1275			
2,5	11249	400	4006	4912
	4637			
	1331			
2,8	13011	350	5005	6028
	5166			
	1244			
3,1	15292	300	6255	7434
	5745			
	971			

Table 1

3,2	16350	280	6818	8030
	5957			
	761			
3,4	17643	260	7502	8747
	6189			
	463			
3,5	18947	240	8200	9498
	6333			
	26			
3,6	20387	220	8947	10328
	6393			
	0			
3,7	21969	200	9803	11264
	6305			
	0			
3,8	23914	180	10838	12346
	6016			
	0			
4	25747	160	11944	13533
	5202			
	0			
4,2	27524	140	13229	14829
	3517			
	0			
4,3	28849	120	14749	16466
	122			
	0			
4,4	28608	100	16592	18460
	0			
	0			
4,5	22883	80	18752	20676
	0			
	0			
4,6	15279	70	20054	22070
	0			
	0			
4,7	526	60	21575	23713
	0			
	0			

Table 2 – Borders of a range of definition of concentration of radiating defects for aluminum in copper at $E_c=50, 100, 200$ кэВ, $E_0=200$ кэВ

$h \cdot 10^4, \text{cm}$	C_k	$E_0, \text{кэВ}$	n_0	n_1
0	19051	200	7	109
	5468			
	0			
0,13	20165	180	614	1013
	5073			
	0			
0,26	21486	160	1464	2049
	4341			
	0			
0,4	23011	140	2556	3327
	2940			
	0			
0,53	23929	120	3775	4665
	101			
	0			
0,65	23168	100	5136	6182
	0			
	0			
0,78	18776	80	6996	8189
	0			
	0			
0,84	14783	70	9275	10664
	0			
	0			
0,9	525	60	10752	12257
	0			
	0			

Conclusion

Thus, in this paper the algorithms for calculating the concentration of radiation-induced defects have been obtained and presented in the form of block diagrams. The calculations of concentration of ra-

diation defects in copper irradiated with aluminum ions were given. It were found the regularities of the behavior of the domain of definition, depending on the initial energy of the primary particle, the depth of penetration of the threshold energy.

References

1. Kupchishin A.A., Kupchishin A.I., Shmygaleva T.A., etc. Modelling on the PC and experimental researches of radiating processes in iron and firm flotages. The monography. Almaty. – 2010 – p. 263.

UDC 5308:004

²K.B. Tlebaev*, ²V.Z. Gabdrakipov, ⁴F.F. Komarov, ²A.A. Kupchishin,
^{1,2}A.I. Kupchishin, ³A.D. Muradov

¹Institute of New Chemical Technologies and Materials, Kazakhstan, Almaty

²Abai Kazakh National Pedagogical University, Kazakhstan, Almaty

³al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

⁴Institute of Applied Physical Problems named after A.N. Sevchenko, Belarus, Minsk

*E-mail: Tlebaev@mail.ru

The experimental and theoretical investigations of the influence of electron irradiation on the IR spectra of polyimide materials

The IR spectrum of polyimide films produced on the basis of Hydroxy-4, 4-dianiline and lacquer ABimida was measured. The carried out quantum-chemical calculations of the spectra within the Hartree-Fock approximation MDDP PM3 on the model material (a copolymer of dianhydridethreecyclodetsentetra carboxylic acid and diaminodiphenyl ether) show that the bulk of experimental and theoretically calculated bands in the frequency range 2000 - 400 cm⁻¹ is identical.

Key words: IR spectrum, polyimide film, electron irradiation, quantum-chemical calculation.

К.Б. Тлебаев, В.З. Габдракипов, Ф.Ф. Комаров, А.А. Купчишин, А.И. Купчишин, А.Д. Мурадов
Экспериментальные и теоретические исследования влияния электронного облучения на ИК-спектры полиимидных материалов

Изучены ИК-спектры в полиимидных пленках, изготовленных на основе Окси-4,4-дианилина и лака АБимида. Проведенные квантово-химические расчеты спектров на ЭВМ в рамках метода Хартри-Фока в приближении МДП РМЗ на модельном материале (сополимер диангидридатрициклодецентетракарбоновой кислоты и дифенилдиаминового эфира) показывают, что основная часть экспериментальных и теоретически рассчитанных полос в интервале частот 2000 – 400 см⁻¹ совпадает.

Ключевые слова: ИК-спектр, полиимидные пленки, электронное облучение, квантово-химические расчеты.

Қ.Б. Тлебаев, В.З. Габдракипов, Ф.Ф. Комаров, А.А. Купчишин, А.И. Купчишин, А.Д. Мурадов
Полиимидтік материалдардың ИҚ-спектрына электронды сәулелендіру әсерін теориялық және эксперименталды зерттеу

Окси-4,4-дианилин және лак АБимид негізінде дайындалған полиимидтік пленкада ИҚ-спектры эксперименталды өлшенді. МДП РМЗ модельдік материалға жанасушылықта (сополимер диангидрид трициклодецентетракарбон қышқылы және дифенилдиаминдік эфири), Хартри-Фок әдісі аясында ЭВМ-ге жүргізілген спекторлардың кванттық-химиялық есептеулері, эксперименталды және теориялық есептелген жолақтардың негізгі бөлігі 2000–400 см⁻¹ жиілік интервалында сәйкес келетінін көрсетті.

Түйін сөздер: ИҚ-спектр, полиимидті пленкалар, электронды сәулелендіру, кванттық-химиялық есептеулер.

Introduction

The polymers on the basis of dianhydrides and diamines exhibit high heat resistance and can be produced from relatively inexpensive raw materials [1].

The optical properties of polymers, like most of the physico-chemical properties are determined by

the type and the internal structure of the material, its energy characteristics, conditions of production, the parameters of the external loads, etc.

IR spectroscopy is the universal tool for studying molecule structures, on the basis of the absorption spectra of substances in the region 4000-400 cm⁻¹ in which there are bands most typical for mo-

lecular structures [1]. It is one of the most common methods of structural analysis and identification of organic compounds [2, 3].

On the grounds of computer library IR spectra [4-6] with Fourier transform can be carried out a qualitative analysis of the main components of the material when their quantity and concentration in the mixture are unknown (polymer, additives, surfactants, monomers, pyrolysis products, etc.).

Thus each of the analyzed groups of monomer has a specific chemical structure, which correspond to the characteristic only for him absorption band, but due to the complexity of the polymer structure calculations of their characteristics are very difficult [7].

In this paper, the theoretical and experimental studies of IR spectra of polyimide films were conducted.

Experiment

As materials used polyimide (PI) films manufactured according to the following technology. Based on the given size of the film the size of the glass

substrate is determined on which will have rolling out the composite material. The weighed portion of filler to create material is calculated. Then 2.0 g (0.01 mole) of hydroxy-4,4'-dianiline (4,4'-diaminodiphenyloxy) and 2.74 g (0.01 mol) of ABimida varnish is loaded into a three-necked flask and is poured 12 mL of m-cresol. The flask is provided with a reflux condenser and a stirrer, which agitates the given compound with simultaneous supply of inert gas through the capillary. The reaction mixture is stirred in a flask with uniform heating for 5 hours at the rate of 30°/hour to the temperature of 170°C to obtain a viscous solution. The resulting solution is diluted to 7% solution. In this solution add the calculated weighed portion of filler. To obtain a homogeneous mixture the solution is stirred for two hours at 170°C. Then the mixture is uniformly poured onto the calculated glass substrate and roll out as a film of required size. The manufactured film is drying in a muffle oven at 100°C.

The IR spectra were measured by IR spectrometer Nicolet model 5700 in the spectral range 2000 – 400 cm⁻¹. Power on the line was 200 mW. For decryption the spectra computer library was used.

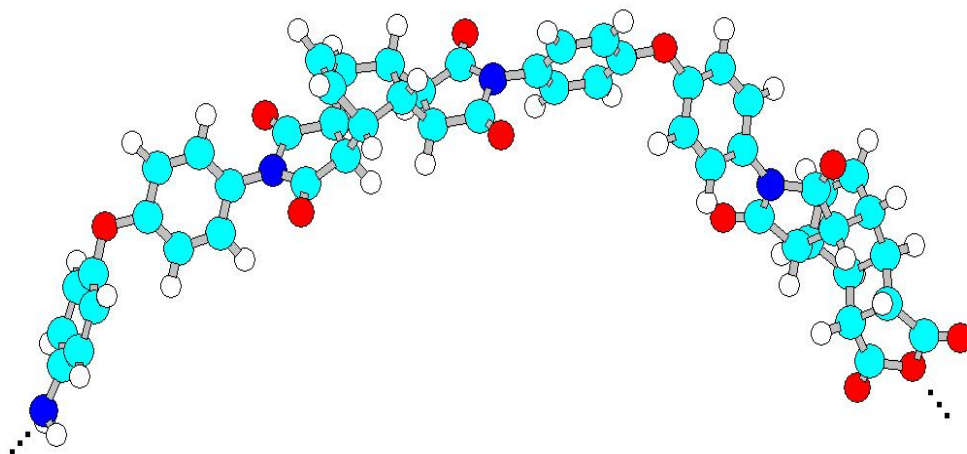


Figure 1 – The model of polyimide based on copolymer dianhydridetricyclooctatetra carboxylic acid and diphenyldiamine ether

Results and Discussion

Because of the structure complexity of the polymer material and the inability to accurately calculate the various physico-chemical parameters, in particular, the vibrational spectra, the model material is presented as two units. For polyimide is a

copolymer of dianhydridethreecyclooctatetra carboxylic acid and diphenyldiamine ether (Figure 1).

The algorithm was developed and computer modeling of the structures was conducted. For this model the quantum-chemical calculations were conducted of the MOPAC Hartree-Fock in the approximation of MDD PPM3 [9-11]. When calculation and

interpretation of the spectra one took into account all the vibrations including those associated with the atoms located in the middle of the chain, giving the main contribution to the IR spectra.

It was calculated the electronic structure and vibrational spectrum of the polyimide for the reduced model. The fig. 2 shows the experimental and calculated infrared (IR) spectra of the model in the ground and ionized states.

The calculated spectrum is a line spectrum, so for comparison with the experiment and for construction using a package MATLAB, the convolution integral of the line spectrum with the nucleus-Lorentzian function (Cauchy distribution) was calculated: $1/((v^2 - v_i^2) + \gamma^2)$, where v is the current wave number, v_i is the calculated value of the wave number, γ is the width entrance gap (instrument function). It was adopted $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$.

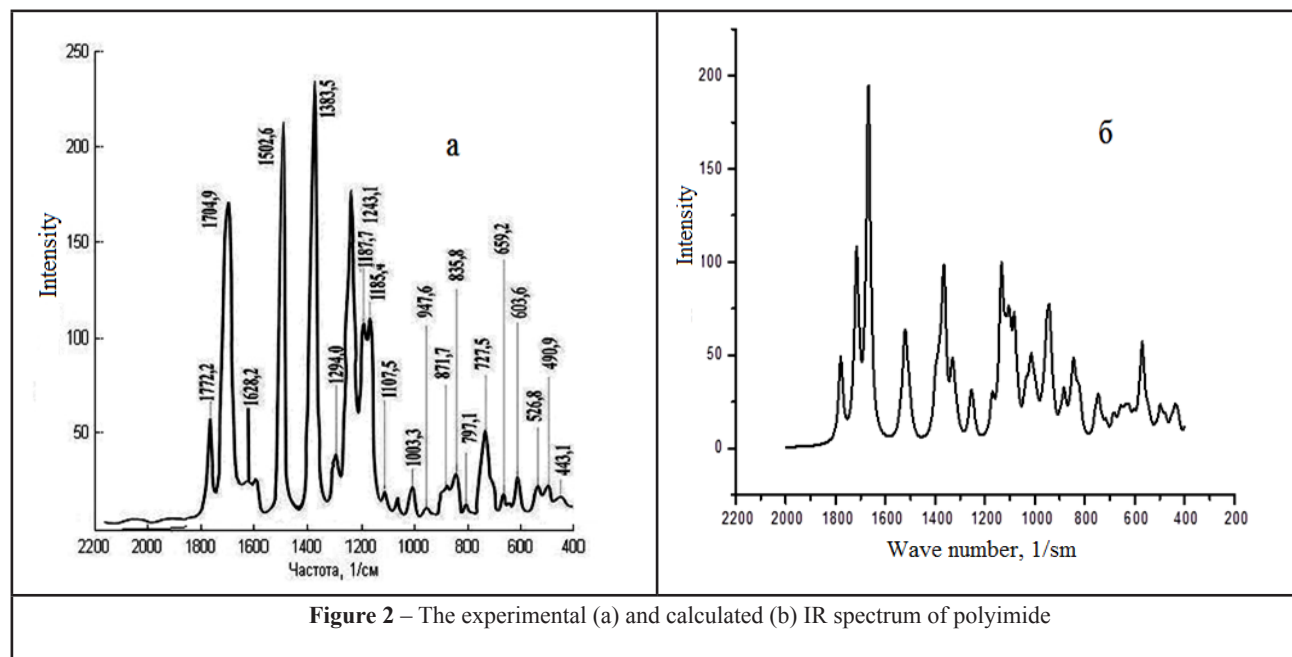


Figure 2 – The experimental (a) and calculated (b) IR spectrum of polyimide

The frequencies below 800 cm^{-1} are the clear skeletal deformation. Up to 1100 cm^{-1} mixed valence and deformation C-C, CN. Further with 1200 cm^{-1} to 1300 cm^{-1} are the valent aliphatic C-C, CN and CO. Since about 1250 cm^{-1} to 1400 cm^{-1} mixed-valence bending vibrations of aromatic rings. From 1500 cm^{-1} is a purely stretching vibration of phenyl groups.

In the region 1650 cm^{-1} the stretching vibrations of the carbonyl groups with an admixture of deformation imide groups. In the region $1710\text{--}1770 \text{ cm}^{-1}$ is a purely stretching vibration of the carbonyl groups.

From the figure 2 follows that most of the experimental and theoretically calculated bands in the frequency range $2000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ is identical (including the band of frequencies 1772.2, 1704.9, 1628.2, 1512.6, 1383.5, 1294.0, 1107.5, 947.6, 835.8, 727.5, 659.2, 603.6, 490.9).

However, it should be noted that the intensity of the peaks are not always quantitatively described by

the present model. However, in our view, the model is quite good and allows deep enough to understand the vibrational spectra of molecules of polyimide and other polymeric materials.

Then the IR spectrum of polyimide film irradiated by electrons with energy of 2 MeV to a dose of 40 kGy was the experimentally measured (Figure 3, a). As follows from the experiment, the IR spectrum of the film after the electron irradiation is significantly changed.

As it follows from the experiment, the IR spectrum of the film after the electron irradiation is significantly changed. Thus there is a structuring, misalignment of the optical centers, destruction of the polymer chains and the process of gas formation. The irradiation of polyimide results in a substantial change in the intensity of some bands of the IR spectrum and their broadening.

Furthermore, there is an increase in the content of benzene rings substituted PI films. In the range

1700–2000 cm^{-1} there are associated PI groups. The increase in the intensity leads to increase the content of the radicals and the formation of hydrogen bonds.

The irradiation also leads to formation cycles involving of nitrogen atoms and the formation of nitrogen oxides. To describe the experimental data is similarly to the calculation for the pure polyimide the IR spectrum of the radical cation (which corre-

sponds to a first approximation irradiated polyimide) was calculated. As it follows from the figure 3, b the spectrum of the radical cation generally follows the spectrum both the parent molecule and irradiated polyimide. In this case, the ratio of the intensities vary somewhat. However, intensities (as for the un-irradiated polyimide) the spectrum of radical cation is significantly different from the original spectrum.

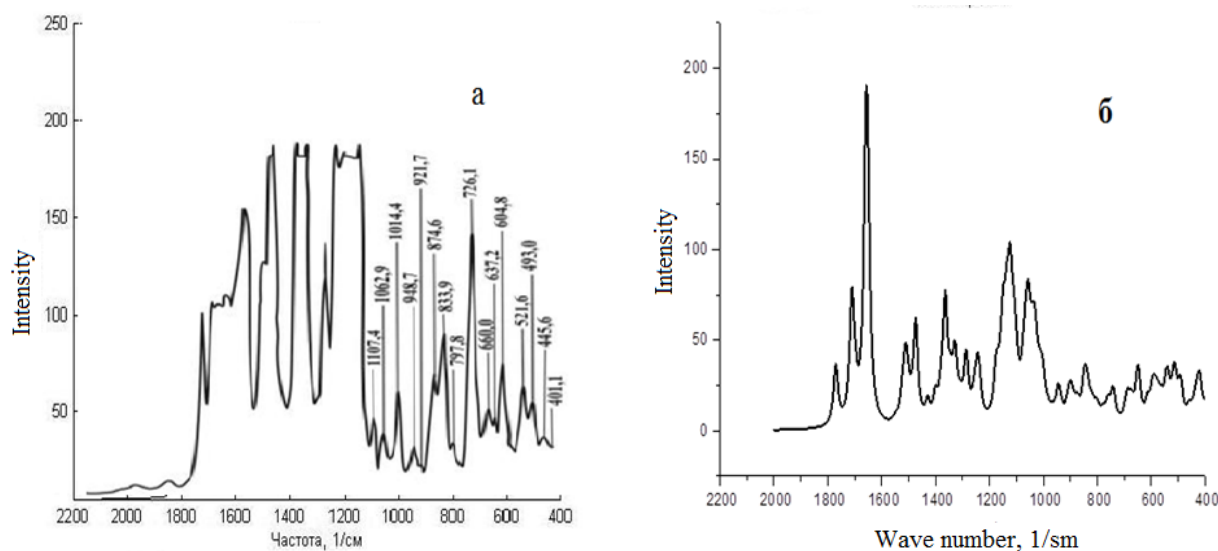


Figure 3 – The experimental IR spectrum of polyimide film irradiated by fast electrons with energy of 2MeV and a dose of 40 kGy (a) and calculated IR spectrum of the radical cation of polyimide (b)

Conclusion

The theoretical and experimental studies of the IR spectra of polyimide films fabricated on the basis of Hydroxy-4,4-dianiline and varnish Abimida were conducted.

The calculations of the spectra by computer were performed by the Hartree-Fock

approximation MDD PPM3 on the model material which was presented in the form of two units (copolymer dianhydridethreecyclodet-sentetra carboxylic acid and diphenyldiamine ether).

The main part of the experimental and theoretically calculated bands in the frequency range 2000–400 cm^{-1} is identical.

References

- 1 Zhubanov B.A., Arkhipova I.A., Almabek O.A. New heat-resistant heterocyclic polymers. - Alma-Ata: Science, 1979. – 252 p.
- 2 Stewart J. J. P. // J. Comp. Chem. –1989 – Vol. 10. – P. 209.
- 3 Clark T. Computer Chemistry. – Trans. from English. – M.: Mir, 1990. – 383 p.
- 4 Tarutina L.I., Pozdnyakov F.O. Spectral analysis of polymers. – L.: Chemistry, 1986. – 534 p.
- 5 Smith A.A. Applied Infrared Spectroscopy. – Trans. from English. – Academic Press, 1982. – 328 p.
- 6 Bellamy L. The infrared spectra of complex molecules. – Moscow: Izdat. in. lit, 1963. – 489 p.
- 7 Popov G.S., Budtov V.P., Ryabikova V.M., Hudobina G.V. Analysis of polymerization plastics. – M.: Chemistry, 1988. – 304 p.
- 8 Hummel D.O. Polymers, additives, surfactants and their mixtures: Computer-based search with special FTIR libraries: Pap. 12th Eur. Symp. Polym. Spectrosc. (ESOPS-12), Lyon, 1996 // Macromol. Symp. – 1997. – № 119. – P. 65-77.
- 9 Kazale A., Porter R. The reactions of polymers under the influence of stress // Per. from English, ed. Malkin A.J. – L.: Chemistry, 1983. – 440 p.
- 10 Tlebaev K.B., Kupchishin A.I., Kusainov A.T., Brewers S.P., Aryutkin K.N. Radiation-thermal processes in the polytetrafluoroethylene. -Ed. KazNPU. Abaya, TOO “Kama”, Almaty, 2011. – 271 p.
- 11 Koritskiy Y., Pasinkova V.V., Tareeva V.M. Handbook of electrical materials. – M.: Energoatomizdat, 1987. – Vol. 2. – 464 p.

УДК 544.43

¹ Ж.К. Каирбеков*, ² Ж. Арзиев, ¹ В.С. Емельянова, ¹ Е.А. Байжомартов¹ Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы² Институт новых технологий ЮО НАН КР, Кыргызстан, г. Ош*E-mail: niinhtm@mail.ru

Получение гуминовых производных с повышенной сорбционной способностью на минеральных матрицах

В статье представлены результаты получения и исследования гуминового вещества, закрепленного на минеральную матрицу-силикат, в процессе экстракции гумата водным раствором силиката натрия. В процессе исследований оптимизированы основные условия процесса. С помощью ИК-спектрометрии и термогравиметрического анализа охарактеризован состав полученного композита. Оптимальными условиями процесса получения гумата силиката являются следующие параметры: концентрация силиката натрия – 2%, температура процесса – 30-40°C; длительность процесса выщелачивания гумата силиката – 30-40 минут; дисперсность угольных частиц – от 0-3 мм до 0-5 мм.

Ключевые слова: силикат-гуматный композит, экстракция, ИК-спектроскопия, термогравиметрия.

Ж.К. Кайырбеков, Ж. Арзиев, В.С. Емельянова, Е.А. Байжомартов

Минералды матрицада сорбциялык кабилети жогаы гумин туындыларын алу

Макалада гуматты натрий силикатының сулы ерітіндісімен экстракциялау арқылы минералды матрица-силиката отырғызылған гумин затын алу және зерттеу нәтижелері көрсетілген. Зерттеу барысында процестің негізгі жағдайлары ыңғайластырылған. ИК-спектрометрия және термогравиметриялық талдау арқылы алынған композиттің құрамы сипатталған. Силикат-гуматты алу процесінің тиімді жағдайлары: натрий силикатының концентрациясы 2%, процестің температурасы 30-40°C; гумат-силикатты сілтілеу процесінің ұзақтылығы – 30-40 минут; көмір бөлшектерінің түйіршіктілігі 0-3 мм-ден 0-5 мм-дейін.

Түйін сөздер: силикат-гуматты композит, экстракция, ИК-спектроскопия, термогравиметрия.

Zh.K. Kairbekov, Zh. Arziev, V.S. Yemelyanova, E.A. Baizhomartov

The reception of humic derivatives with increased sorption ability on mineral matrixes

The results of reception and research of the humic substance fixed on a mineral matrix-silicate in the process of humate extraction by the water solution of sodium silicate are presented in the paper. The basic conditions of process are optimised in the course of researches. The composition of the received composite is characterised by means of IR-spectrometry and thermogravimetric analysis. The optimum conditions of process of reception of silicate humate are following: concentration of sodium silicate – 2%, process temperature – 30-40°C, of the silicate humate dealkalization process duration – 30-40 minutes, coal particles dispersity – 0-3 mm to 0-5 mm.

Key words: humate-silicate composite, extraction, IR-spectrometry, thermogravimetry.

Введение

Изучению гуминовых веществ и способов их выделения и утилизации в последнее время уделяется огромное внимание. Достаточно сказать, что только в «Chemical abstracts» ежегодно можно найти аннотации на более чем 2000 статей, посвященных этому вопросу [1].

Чаще всего гуминовые вещества применяют в растениеводстве, как стимуляторы роста или микроудобрения. В отличие от аналогичных синтетических регуляторов роста, гуминовые препараты не только влияют на обмен веществ растений. При систематическом их использовании улучшается структура почвы, ее буферные и ионообменные свойства, становятся активнее

почвенные микроорганизмы. Особого внимания заслуживают адаптогенные свойства – гуминовые препараты повышают способность растений противостоять болезням, засухе, переувлажнению, переносить повышенные дозы солей азота в почве. Преимущества гуминовых препаратов заключаются также в том, что они повышают усваивание питательных веществ, а значит, нужно меньше минеральных удобрений без ущерба для урожая.

Другое интересное применение гуминовых веществ – рекультивация загрязненных почв и вод. Их пытаются также применять для очистки и рекультивации территорий, загрязненных органическими веществами и нефтепродуктами, а также тяжелыми металлами. Уже разработаны и используются твердые сорбенты на основе гуминовых веществ [2].

Наряду со связующими свойствами гуминовые вещества имеют ярко выраженные поверхностно-активные свойства. Поэтому их добавляют для лучшей растворимости гидрофобных органических веществ (например, нефтепродуктов). Гуминовые вещества входят в состав буровых растворов, а также служат основой растворов, предназначенных для промывания водоносных

горизонтов, загрязненных ароматическими веществами. Также для этих целей используют синтетические ПАВ, но, в отличие от них, гуминовые вещества совершенно безопасны для природы.

Основное, что останавливает применение гуминовых веществ в природоохранных технологиях: после того как детоксикант вносят в почву и он адсорбирует металл, непонятно, как предотвратить его дальнейшее передвижение. Идеальным решением проблемы было бы заставить гуминовые вещества необратимо прилипать к минеральным поверхностям (например, к песку или глинам). Учитывая, что основная составляющая природных минералов – это кремнезем, то самый удобный способ – создать связь Si—O—Si между гуминовым веществом и минеральной матрицей. Тогда можно получить порошок с поверхностно-активными группами, которые после растворения в водоеме будут прилипать к минеральной поверхности.

Сотрудниками лаборатории элементарно-органических соединений Института синтетических полимерных материалов (ИСПМ) РАН разработан способ закрепления гуминовых веществ на силикагель (модель минеральной поверхности) из водного раствора (рисунок 1) [1].

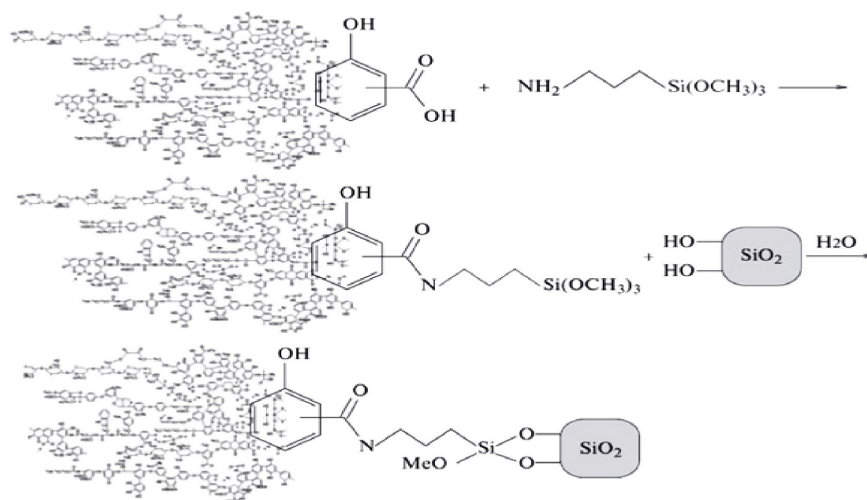


Рисунок 1 – Получение кремнийсодержащих гуминовых производных и их присоединение к минеральной матрице.

Оказалось, что, изменяя степень модификации гуминовых веществ, можно управлять и свойствами, которыми будет обладать гуминовая пленка. По экспериментальным данным, новый препарат сорбирует плутоний почти на 95%.

Авторами данной статьи найден способ получения гумат силикатного композита (ГСК) в процессе выделения гумата из угля водным раствором силиката натрия. В статье представлены результаты исследования этого процесса.

Эксперимент

Для получения ГСК был использован метод выщелачивания. Для этого поступали таким образом. Жидкое стекло в определенной пропорции смешивалось с водой. В полученный таким образом водный раствор силиката натрия были добавлены навески угля. Смесь подвергалась перемешиванию в течение 30 минут, затем оставлялась на сутки с периодическим перемешиванием. После суточного отстоя данная смесь подвергалась фильтрации через двухслойный бумажный фильтр с известной массой. Прошедший через фильтр фильтрат принимался как целевой продукт, т.е. ГСК. Оставшиеся на фильтре непрореагировавшие частицы угля вместе с фильтром подвергались сушке, высушенные частицы угля вместе с фильтром взвешивались на аналитических весах. По разнице массы навески угля плюс масса фильтра до выщелачивания и массы фильтра с частицами угля после процесса выщелачивания был определен выход ГСК.

Такими методами нами изучен выход ГСК в зависимости от следующих факторов: концентрации силиката натрия (жидкого стекла), длительности процесса выщелачивания, температуры процесса выщелачивания, дисперсности угольных частиц.

ИК-спектры полученного ГСК изучали с помощью ИК-спектрометра Vertex-70 (Bruker)

Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе 1500Д (Венгрия).

Результаты и обсуждение

Проводимые в ДГП НИИ НХТиМ работы показали, что в бурых углях Казахстана содержится от 4,5 до 50% гуминовых веществ в расчете на органическую массу угля (ОМУ). Считается, что с содержанием гуминовой кислоты не менее 30% на ОМУ угли пригодные для получения из них качественных гуминовых удобрений. Угли месторождений Ой-Карагай (40,5%) и Киякты (54%) являются прочной базой для выработки из них очень нужных гуминовых удобрений, стимуляторов роста растений и других гуминовых препаратов [3]. Угли с меньшим содержанием гу-

матов: Мамытское (28,6%), Кендырлык (11,5%) требуют дополнительных мер модифицирования для повышения содержания гуматов: химических – с применением различных окислителей, механических – используя различные средства повышения дисперсности, резонансно-волновых – для изменения состава и структуры исходных углей [4].

При смешивании гуминовых кислот с жидким стеклом и обработке смеси горячей водой, получится композит, в котором гумат сорбирован на гидрозоле $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В другом случае смесь жидкого стекла с гуминовыми кислотами обрабатывается разбавленной соляной кислотой, выпавший осадок промывается водой и подсушивается до 100°C. Тогда композит состоит из ГК, сорбированных на силикагеле. Силикагель и гидрозоль $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обладают большой поверхностной площадью 800 м², на которой расположены активные центры в виде групп $-\text{SiOH}$. Они могут поглощать воду, сорбировать органические вещества, такие как различные масла, смолистые вещества, нефтяные отходы и др.

Одной из особенностей силикагеля является наличие гидроксильной поверхности. Гидроксильные группы нельзя отнести ни к сильно основным, ни к сильно кислотным, они имеют $pK_a = 6$ и изоэлектрическую точку при $pH = 2$.

Гидроксильная поверхность гидрофильна и с готовностью сорбирует влагу. Адсорбированные молекулы воды могут быть термически десорбированы при 100-200°C. После нагревания силикагеля при данной температуре поверхность остается покрытой приблизительно 5,5 групп OH на nm^2 [5].

Основное значение имеют поверхностные силанольные группы. Они более доступны, по сравнению с группами, лежащими в глубоких слоях, а также более активны и легче вступают в химические реакции, чем силоксановые, так как протон силанольной группы имеет слабокислый характер и способен вступать в реакции обмена [5].

В таблице 1 приведены усредненные данные опытов по изучению выхода ГСК в зависимости от концентрации силиката натрия (жидкого стекла с силикатным модулем 2,6).

Таблица 1 – Зависимость выхода ГСК В (%) от концентрации силиката натрия (жидкого стекла). Уголь месторождения Ой-Карагай. Дисперсность частиц угля $d = 0-1$ мм. Температура процесса выщелачивания $t = 30^\circ\text{C}$. Навески угля массой 10 г. Силикат натрия (жидкое стекло) с силикатным модулем 2,6. Длительность процесса выщелачивания $t = 60$ мин.

Соотношение силиката натрия и воды	Концентрация силиката натрия, %	Осадок на фильтре, г	Содержание ГСК в фильтрате, %
1:5	22,8	4,0	7,0
1:10	12,5	5,6	6,1
1:15	8,4	6,0	5,6
1:20	6,5	6,5	5,3
1:50	2,7	6,8	5,0
1:100	1,4	7,1	4,5
1:150	0,9	8,0	2,9
1:200	0,7	8,5	2,25
1:250	0,5	8,8	2,03
1:300	0,45	9,1	1,13
1:500	0,3	9,2	0,7

Как видно из таблицы 1, с увеличением концентрации силиката натрия увеличивается выход ГСК. Увеличение концентрации силиката от 0,3% до 22,8% приводит к увеличению ГСК от 0,7% до 7,0%, т.е. увеличение концентрации силиката натрия в процентном отношении в 76 раз приведет к увеличению выхода ГСК всего в 10 раз в процентном соотношении. Оптимальные концентрации силиката натрия для выхода

ГСК – от 0,3% до 2,7%, при котором, выход ГСК увеличивается от 0,7% до 5%. В данном случае при увеличении концентрации силиката натрия в 9 раз в процентном отношении, выход ГСК возрастает в 7,1 раза в процентном отношении.

Результаты наших исследований по изучению выхода ГСК в зависимости от температуры процесса выщелачивания приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость выхода ГСК В (%) от температуры процесса выщелачивания. Уголь месторождения Ой-Карагай. Дисперсность частиц угля $d = 0-1$ мм. Навески угля массой 10 г. Концентрация водного раствора силиката 1,4%. Силикат натрия (жидкое стекло) с силикатным модулем 2,6. Длительность процесса выщелачивания $t = 60$ мин.

№ опыта	Температура процесса выщелачивания $t^\circ\text{C}$				
	30	40	60	80	90
1.	4,5	5,1	5,3	6,0	7,9
2.	4,22	5,0	5,3	5,95	7,88
3.	4,17	4,9	5,5	5,9	7,78
4.	4,3	4,85	5,5	5,8	7,6
5.	4,41	4,95	5,7	6,0	7,7
6.	4,25	5,0	5,8	5,85	7,65
7.	4,3	5,0	5,3	5,9	6,9

Продолжение таблицы 2

8.	4,4	5,1	5,2	6,0	7,55
9.	4,45	4,8	5,2	5,95	7,6
10.	4,35	4,9	5,4	5,85	7,5
Сред.	4,34	5,0	5,4	5,9	7,6

Как видно из таблицы 2, повышение температуры процесса выщелачивания положительно влияет на выход ГСК. Увеличение температуры процесса выщелачивания от 30°C до 90°C приведет к увеличению выхода гумата в среднем от 4,34 до 7,61%. Однако в интервале увеличения температуры процесса от 40°C до 80°C ГСК увеличивается лишь от 5,0% до 5,9%. То есть, увеличение температуры процесса на 40°C в данном

интервале приведет к увеличению выхода ГСК всего на 0,9%. С точки зрения энергетики оптимальным является проведение процесса выщелачивания в пределах температур 30°C-40°C. Такая закономерность наблюдается при получении гумата натрия и гумата аммония.

Исследования по изучению влияния длительности процесса выщелачивания на выход ГСК приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость выхода ГСК В (%) от длительности процесса выщелачивания. Уголь месторождения Ой-Карагай. Дисперсность частиц угля $d = 0-1$ мм. Температура процесса выщелачивания $t = 40^\circ\text{C}$. Навеска угля массой 10 г. Концентрация водного раствора силиката натрия (жидкое стекло) 1,4%. Силикат натрия (жидкое стекло) с силикатным модулем 2,6

№ опыта	Длительность процесса выщелачивания t , мин.			
	30	60	90	120
1.	3,9	4,93	5,12	6,45
2.	3,5	4,95	5,3	6,40
3.	3,94	4,90	5,2	6,40
4.	3,8	4,85	5,35	6,35
5.	3,75	4,90	5,25	6,35
6.	3,7	4,83	5,15	6,3
7.	3,6	5,0	5,18	6,3
8.	3,55	4,92	5,3	6,45
9.	3,8	4,95	5,3	6,40
10.	3,85	4,93	5,3	6,3
Сред.	3,74	4,92	5,24	6,4

Как видно из таблицы 3, длительность процесса выщелачивания положительно влияет на процесс выхода ГСК: увеличение длительности процесса выщелачивания от $t = 30$ минут до $t = 120$ минут в среднем приведет к увеличению ГСК от 3,74% до 6,40%. Таким образом, увеличение продолжительности процесса выщелачива-

ния до 90 минут приведет к увеличению выхода ГСК на 2,7%. При увеличении продолжительности процесса выщелачивания от $t = 60$ минут до времени $t = 120$ минут выход ГСК увеличивается на 1,48%. С практической точки зрения оптимальным является интервал промежутка времени от $t = 30$ минут до $t = 60$ минут.

Для практических применений можно рекомендовать проведение процесса выщелачивания в промежутке времени $t = 30-40$ минут.

Зависимость выхода ГСК от дисперсности частиц угля четко прослеживается во всех опытах. Если принять выход ГСК при дисперсности равной $d = 0-5$ мм за 100%, то выход гумата

при дисперсностях $d = 0-3$ мм; $d = 0-2$ мм; $d = 0-1$ мм, $d = 0-0,25$ мм будет соответственно в процентах следующим: 169,2%, 261,5%, 353,8% и 384,6%.

Исследования по изучению влияния дисперсности угольных частиц на процесс выхода ГСК приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Зависимость выхода гумата силиката В (%) от дисперсности угольных частиц. Уголь месторождения Киякты. Температура процесса выщелачивания $t = 40^\circ\text{C}$. Навески угля массой 10 г. Концентрация водного раствора силиката натрия (жидкое стекло) 1,4%. Длительность процесса выщелачивания $\tau = 60$ мин. Силикат натрия (жидкое стекло) с силикатным модулем 2,6.

№ опыта	Дисперсность частиц угля, мм				
	0-0,25	0-1	0-2	0-3	0-5
1.	5,0	4,6	3,5	2,2	1,3
2.	5,2	4,5	3,3	2,1	1,2
3.	5,3	4,4	3,4	2,3	1,3
4.	5,1	4,6	3,5	2,2	1,2
5.	5,2	4,7	3,4	2,3	1,2
6.	5,3	4,7	3,4	2,2	1,3
7.	5,4	4,5	3,5	2,3	1,3
8.	5,2	4,6	3,5	2,2	1,2
9.	5,3	4,5	3,3	2,1	1,3
10.	5,1	4,5	3,4	2,2	1,3
Сред.	5,2	4,6	3,4	2,2	1,3

В свою очередь, увеличение дисперсности угольных частиц от 0-3 мм до 0-0,25 мм, т.е. увеличение дисперсности в 12 раз, ведет к увеличению выхода гумата силиката с 2,2 % до 5,2%, т.е. выход гумата силиката увеличивается всего в 2,7 раз.

Если учесть тот факт, что при практическом применении гуматов, как правило, используют водные растворы гуматов очень низкой концентрации, выражающейся от 2% до десятитысячной доли процента, для практических целей получения гумата силиката можно рекомендовать оптимальную дисперсность частиц угольного порошка размерами от 0-3 мм до 0-5 мм.

Таким образом, предложен способ получе-

ния нового вида гумата, именуемого нами гумат силиката, на основе окисленных (гуминовых) углей Республики Казахстан и силиката натрия (жидкое стекло).

Оптимальными условиями процесса получения гумата силиката являются следующие параметры: концентрация силиката натрия – 2%, температура процесса – $30^\circ\text{C}-40^\circ\text{C}$; длительность процесса выщелачивания гумата силиката – 30-40 минут; дисперсность угольных частиц – от 0-3 мм до 0-5 мм.

Силикагель и гумат-силикатный композит (ГСК) исследованы с применением ИК-спектроскопии (рисунок 2) и термогравиметрического анализа (рисунок 3).

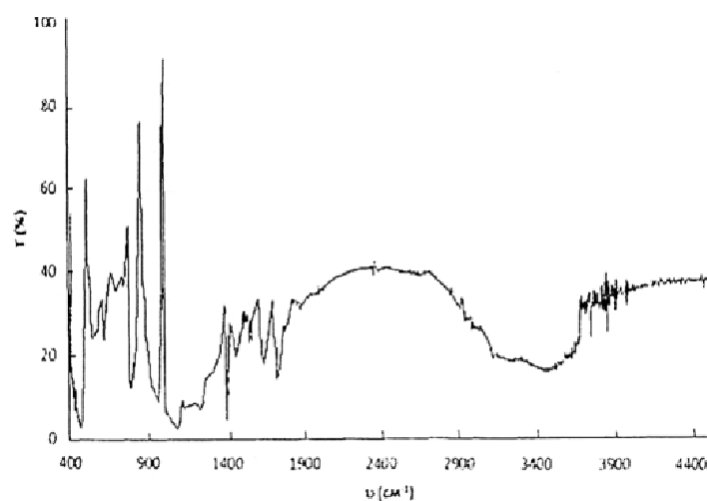


Рисунок 2 – ИК-спектры гумат-силикатного композита

К характерным полосам поглощения силикагеля относятся: широкая полоса при 1090 см^{-1} , которая соответствует антисимметричному колебанию связи Si–O в Si–O–Si в тетраэдре; полоса 803 см^{-1} , отвечающая за симметричные колебания тетраэдра SiO_4 . К колебаниям связи Si–O в Si–OH относится полоса 803 см^{-1} . Обертоны колебания остова выявляются при 1870 и 1970 см^{-1} . Помимо типичных пиков силикагеля, на спектре присутствуют полосы поглощения воды. Пик при 1630 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям молекулярной воды. Широкий пик в диапазоне $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ является результатом наложения полос валентных колебаний гидроксильных групп и валентных колебаний адсорбированных молекул воды.

Присутствие полосы $3650\text{--}3670\text{ см}^{-1}$ обусловлено водородными связями. Пик 3743 см^{-1} принадлежит свободным силанольным группам. В спектрах гумат-силикатного композита (ГСК) этот пик отсутствует, в то же время наблюдаются пики в области $3000\text{--}3150\text{ см}^{-1}$, которые относятся к колебаниям C–H ароматического кольца, а также ряд других полос поглощения, характерных для гуминовых веществ. В частности, полосы при 1600 см^{-1} , которые также относятся к ароматическому кольцу, но обусловлены колебаниями C=C. Полосы при $2965\text{--}2890\text{ см}^{-1}$ показывают присутствие в структуре композита алифатических CH_2 и CH_3 групп. Широкая полоса, в области $3200\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ отвечающая водородным связям, сохраняется.

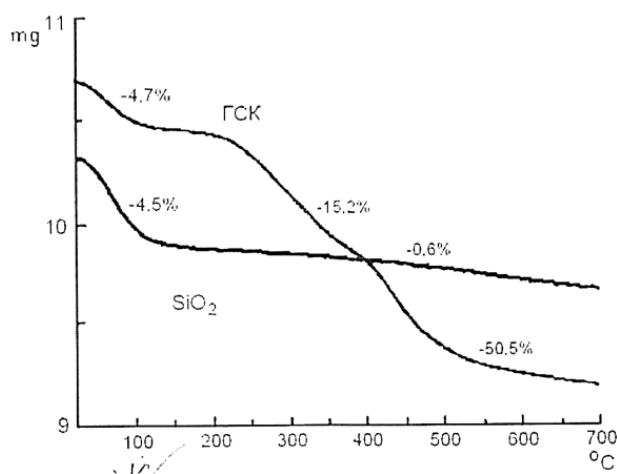


Рисунок 3 – ИК-спектры силикагеля

Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе 1500Д (Венгрия). На термограммах (TG) силикагеля и гумат-силикатного композита наблюдается два этапа потери массы. При нагревании до 150°C происходит удаление физически адсорбированной воды. Соответственно, на кривых ДТА (дифференциально термический анализ) в указанном интервале температур наблюдается пик, соответствующий эндотермическому эффекту.

Потеря массы силикагеля при этом составляет 4,5%. При дальнейшем повышении температуры до 700°C термограмма силикагеля приобретает вид плато, а потеря массы доходит до 6%. На данном этапе происходит дегидроксилирование поверхности силикагеля с образованием силоксановых мостиков и выделением воды. При нагревании гумат-силикатного композита потеря массы на первом этапе нагревания (25-150°C) составляет 15,2%, что повышает потерю массы при нагревании чистого силикагеля. На ДТА эндотермический эффект выражен уширенным пиком. Это может быть объяснено тем, что при нагревании гумат-силикатного композита помимо потери гигроскопической влаги происходит частичная деструкция гуминового компонента, предполагающая разложение поверхностных –

COOH и –ОН групп. При этом наблюдается непрерывный экзотермический эффект с двумя пиками в интервалах 400-500°C и 500-600°C. Первый пик соответствует окислению алифатических групп, а второй приходится на деструкцию ароматических фрагментов структуры. Кривая потери массы (TG) показывает, что в указанном температурном интервале композит теряет 55-60% массы.

Заключение

Оптимальными условиями процесса получения гумата силиката являются следующие параметры: концентрация силиката натрия – 2%, температура процесса – 30°C-40°C; длительность процесса выщелачивания гумата силиката – 30-40 минут; дисперсность угольных частиц – от 0-3 мм до 0-5 мм. В ИК-спектре ГСК отсутствует полоса поглощения, соответствующая свободной силанольной группе, что указывает на протекание сорбции гумата по этим группам. Анализ термограмм указывает на то, что при направлении ГСК помимо потери гигроскопической влаги происходит частичная деструкция гуминового компонента, предполагающая разложение поверхностных –COOH и –ОН групп.

Литература

- 1 Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века [Электронный ресурс]. – Электронный журнал «Химия и жизнь». – 2008. – № 1. – Режим доступа: <http://elementry.ru/lib/430559>
- 2 Пройдаков А.Г. Гуминовые кислоты из механообработанных углей // Химия твердого топлива. – 2009. № 1 – С. 13-19
- 3 Ермолдина Э.Т. Синтез и каталитические свойства полимерметаллических комплексов палладия с гуматом калия. Автореф. дисс. – Алматы, 2010. – 98 с.
- 4 Ешова Ж.Т. Разработка способов получения моторных топлив и гуминовых кислот из угля кияктинского месторождения. Автореф. дисс. – Алматы, 2002. – 124 с.
- 5 Айлер Р. Химия кремнезема. Перев. с англ. Т. 1-2. М., 1982. – 416 с.

References

- 1 Perminova I.V. Humic substances – a challenge to chemists XXI century [*Guminovye veshchestva – vyzov khimikam XXI veka*] [Electronic resource]. Electronic journal Chemistry and Life, 2008, no 1. Available at: <http://elementry.ru/lib/430559>
- 2 Proidakov A.G. Humic acid from coal machined [*Guminovye kisloty iz mekhanoobrabotannykh uglei*] – Solid fuel chemistry *Khimiya tverdogo topliva - Solid Fuel Chemistry*, 2009, no 1. P.13-19.
- 3 Ermoldina E.T. Synthesis and catalytic properties of palladium complexes polymermetallic potassium humate [*Sintez i kataliticheskie svoystva polimermetallicheskikh kompleksov palladiya s gumatom kaliya*] Abstract of Thesis. Almaty, 2010. 98 p.
- 4 Eshova Zh.T. Development of methods for the production of motor fuels and humic acids from coal of Kiyakty field [*Razrabotka sposobov polucheniya motornykh topliv i guminovykh kislot iz uglya kiyaktinskogo mestorozhdeniya*] Abstract of Thesis. Almaty, 2002. 124 p.
- 5 Ailer R. Chemistry of silica [*Khimiya kremnezema*]. Moscow, 1982. 416 p.

УДК 561.66.023

²Ж.К. Каирбеков, ¹Ж.К. Мылтыкбаева*, ²Ж.Х. Ташмухамбетова, ¹Д. Мухай¹Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: Zhannur.myltykbaeva@kaznu.kz

Влияние озонолиза на качество дизельного топлива в процессе гидроочистки

Изучено влияние процесса озонолиза в процессе гидрогенизации на снижение содержания серы в дизельном топливе. Предложена новая концепция предварительной обработки дизельного топлива озоном с последующей гидроочисткой на высокодисперсном никель-скелетном катализаторе с целью получения топлив с более высокими показателями качества, удовлетворяющими современным требованиям. Метод позволит снизить содержание серы в дизельном топливе на 46 %, повысить цетановый индекс на 10,5 %. Установлено улучшение фракционного состава дизельного топлива.

Ключевые слова: дизельное топливо, озонолиз, гидроочистка, гидрирование, гидрогенизация, сера, цетановое число, технология, катализатор.

Ж.Қ. Қайырбеков, Ж.К. Мылтықбаева, Ж.Х. Ташмұхамбетова, Д. Мұхай

Гидротазалау барысында дизель отындардың сапасына озонолиз үдерісінің әсері

Дизель отынның құрамындағы күкірт мөлшерінің азаюына озонолиз үдерісінің әсері зерттелінді. Қазіргі талаптарға сай сапасы биік көрсеткіштермен отындарды алу мақсаты бойынша дизель отындарды озондау және кейінгі никель қаңқалы жоғары дисперсиялық катализаторда гидротазалау жаңа тұжырымдамасы ұсынылған. Әдіс дизель отындағы күкірт мөлшерін 46 %-ға дейін төмендетуге және цетан санын 10,5 %-ға дейін жоғарылатуға мүмкіндік берді. Дизель отынның фракциялық құрамын жақсарту тағайындалды.

Түйін сөздер: дизель отындар, озонолиз, гидротазалау, гидрлеу, гидрогендеу, күкірт, цетан саны, технология, катализатор.

Zh.K. Kairbekov, Zh.K. Myltykbaeva, Zh.Kh. Tashmuhambetova, D.Mukai

Influence of ozonolysis on quality of diesel fuel at the hydrotreating process

Influence of ozonolysis on decrease of the content of sulfur in diesel fuel at the hydrogenation was studied. The new concept of preliminary processing of diesel fuel by ozone with the subsequent hydrotreating on high-disperse nickel - the skeletal catalyst for receiving of fuels with high rates meeting modern requirements is offered. The method will allow to lower the content of sulfur in diesel fuel up to 46%, to raise a cetane index to 10,5%. The improvement of fractional composition of diesel fuel is established.

Key words: diesel fuel, ozonolysis, hydrotreating, hydrogenation, hydrogenation, sulfur, a cetane number, technology, catalyst.

Введение

Экологическая безопасность автомобильного транспорта является одной из наиболее актуальных проблем нашего времени. Повышение спроса на дизельное топливо сопровождается ужесточением требований к его качеству, в соответствии с которыми остаточное содержание серы в дизельных топливах не долж-

но превышать 50 ppm (Евро-2). В действующих спецификациях США, Западной Европы, Японии содержание общей серы в дизельном топливе допускается на уровне 0,005-0,035 масс. % [1].

Необходимость снижения содержания общей серы с применением традиционной технологии гидроочистки дизтоплив требует увеличения капитальных и эксплуатационных затрат. В связи с новыми, более жесткими требованиями,

предъявляемыми к качеству дизельных топлив, актуальной задачей для нефтеперерабатывающих предприятий становится разработка новых технологий. При этом основную трудность представляет получение дизельных топлив с ультранизким содержанием серы и ароматических углеводородов. Снижение содержания серы в дизельном топливе может быть достигнуто путем гидроочистки, проводимой в более жестких условиях - высоких температуре и давлении.

В связи с этим становится актуальным поиск альтернативных технологий переработки дизтоплив, которые в значительной степени позволили бы снизить расходы на их гидроочистку. Указанная цель может быть достигнута как подбором нового, более эффективного катализатора, так и путем применения технологии предварительного озонирования топлив.

С этой целью было проведено исследование влияния предварительного озонолиза дизтоплива, полученного прямой перегонкой нефти месторождения «Жанажол», на показатели его качества в процессе последующей гидроочистки.

Эксперимент

В качестве объекта исследования была взята дизельная фракция прямой перегонки нефти месторождения «Жанажол».

В качестве катализатора процесса гидроочистки был использован Ni-скелетный катализатор. Ранее в лаборатории «Комплексной переработки угля» НИИ НХТ и М при КазНУ имени аль-Фараби была показана эффективность Ni-скелетного катализатора для повышения качества моторных топлив, полученных из угля и нефти [2]. Поэтому, в целях улучшения качества дизельного топлива был исследован этот катализатор.

Процесс гидрирования дизельного топлива проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в стеклянном термостатируемом реакторе типа «утка», соединенном с потенциометрическим устройством. Кинетический режим обеспечивали интенсивным перемешиванием (300 - 400 качаний в минуту), количество жидкости в реакторе объемом 180 см³ не превышало 40 см³. Скорость реакции гидрирования рассчитывали по изменению объема водорода, в термостатируемой стеклянной бюретке, соединенной с реактором.

С целью установления углеводородного состава исходного дизельного топлива прямой перегонки нефти месторождения Жанажол, а также продуктов его озонирования и гидрирования образцы были исследованы методом ИКС на ИК-спектрометре Spectrum-65 фирмы PERKIN ELMER Фурье при частотах 4000 - 450 см⁻¹. Кристаллические образцы были приготовлены в виде таблеток с бромидом калия.

Процесс озонирования дизельных фракций прямой перегонки проводили на озонаторе ЕУИА 941.711.001 № 143-94 в интервале времени 30-90 минут, варьируя скорости подачи озонно-воздушной смеси 0,125 л/мин; 0,250 л/мин; 0,5 л/мин.

Определение фракционного состава дизельного топлива проводили на аппарате АРН-ЛАБ-02, предназначенном для определения состава нефтяных фракций, согласно ГОСТ 2177-99, ISO 3405, ASTM D 86.

Определение цетанового индекса дизельного топлива проводили расчетным путем согласно ГОСТ 27768-88, основанном на плотности жидкости и температуре кипения 50 %-ой фракции по ГОСТ 2177-82.

Определение температур помутнения, застывания и предельного застывания дизельного топлива проводили на аппарате ИНПН «КРИСТАЛЛ» согласно стандарту ISO 9001.

Определение плотности дизельного топлива проводили с помощью пикнометра при 20 °С. Йодное число определяли по стандартной методике. Определение серы в составе дизельного топлива производили по ГОСТ Р 51947-2002, ASTM D 4294-98 на аппарате Спектроскан S.

Определение сравнительных отклонений результатов анализа производили согласно ГОСТ. За результат анализа брали среднее арифметическое значение, рассчитанное до нормативной точности двух параллельных опытов при уровне проверенной вероятности между двумя параллельно проведенными опытами 95 %, что не превышало значений, указанных в государственном стандарте.

Результаты и обсуждение

В ходе проведения процессов озонолиза и последующей гидроочистки были определены

основные физико-химические показатели и углеводородный состав дизтоплива, полученного из нефти месторождения «Жанажол».

Данные по определению физико-химических свойств исходного и гидрированного дизельного топлива из нефти месторождения «Жанажол» приведены в таблице 1.

Цетановый индекс, показывающий качество исходного дизельного топлива составил - 51,9. Показатель, характеризующий полное сгорание дизельного топлива, 50 %-й и 90 %-й возгонки 220 °С и 270 °С. Температуры, определяющие классификацию дизеля, время кристаллизации парафинов в дизеле и характеризующие эксплу-

атационную продолжительность – температуры помутнения, фильтрации и застывания дизельного топлива составили -30,3; -36,1; -42,2, соответственно. Плотность дизельного топлива составила 0,801 кг/м³. Содержание серы в исследуемом дизтопливе составило 0,1000.

После гидрирования исходного дизтоплива отмечено снижение содержания серы до 0,0240, увеличение цетанового числа до 52,6; незначительное увеличение температур 50 %-ной и 90 %-ной возгонки фракций, повышение температуры начала кипения, снижение температур помутнения, фильтрации и застывания, содержания олефинов.

Таблица 1 – Качественные показатели исходного и гидрированного прямоперегонного дизельного топлива (ДТ) месторождения «Жанажол»

Показатели	Исходное ДТ	Гидрированное ДТ
Плотность при 20 °С, кг/м ³	0,801	0,803
Йодное число	28,8	28,0
Цетановый индекс	51,9	52,6
Показатель преломления, n_D	1,446	1,445
Температура помутнения, °С	-30,3	-30,5
Температура фильтрации, °С	-36,1	-36,2
Температура застывания, °С	-42,2	-42,7
Количество серы	0,1000	0,0240
Объем поглощенного водорода, $\frac{\sum V_{O_2}}{2}$, см ³	-	58,99
Начало кипения	147	166
Температура 50%-ной возгонки, °С	220	225
Температура 90%-ной возгонки, °С	270	273

Как следует из данных спектрального анализа исследуемые дизтоплива неравнозначны по своему углеводородному составу. ИК-спектры дизельного топлива, полученного прямой перегонкой нефти месторождения «Жанажол», характеризуются полосами поглощения в области частот 3000-2800 см⁻¹ (алканы), 1460,29 см⁻¹ (арены), 1377,63 см⁻¹ (метилбензолы), 722,55 см⁻¹ (цис-диены).

Интенсивность полос поглощения алканов в ИК-спектрах дизельных фракций, после их гидрирования, отмечена в области частот поглощений 2955,93; 2956,06; 2956,04; 2955,96 см⁻¹. А полосы поглощения средней интенсивности видны в области частот поглощений 2855,07; 2855,11; 2855,05; 2855,10 см⁻¹. Также в ИК-спектрах можно увидеть полосы поглощения высокой, средней и слабой интенсивности, соответствующие ареновым группам в области частот 1460,29;

1460,10; 1460,22; 1460,16 см^{-1} . Обнаружены полосы поглощения метилбензола при 1377,63; 1377,68; 1377,65; 1377,6 см^{-1} ; цис-диеновые группы, встречающиеся в составе дизельного топлива, обнаружены в области частот 722,55; 722,63; 722,47; 722,56 см^{-1} .

Как известно озонирование является одним из нетрадиционных методов удаления серы из нефтяных фракций и основано на присоединении озона к серасодержащим соединениям и полициклическим аренам, находящимся в составе дизельных фракций [3,4]. Реакция озона с

органическими соединениями проходит быстро и с низкой энергией активации при температуре близкой к комнатной, поэтому в работе проведено исследование процесса удаления серы из дизельного топлива озono-воздушной смесью при комнатной температуре и атмосферном давлении с выделением серасодержащих соединений.

Данные по озонолузу и последующему гидрированию дизтоплива из нефти месторождения Жанажол приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Качественные показатели озонированного с последующим гидрированием прямоперегонного дизельного топлива (ДТ) месторождения «Жанажол»

Показатели	Гидрированное ДТ после озонолуза								
	0,125 л/мин			0,25 л/мин			0,5 л/мин		
	30 мин	60 мин	90 мин	30 мин	60 мин	90 мин	30 мин	60 мин	90 мин
Плотность при 20°C, кг/м^3	0,798	0,797	0,799	0,800	0,800	0,799	0,799	0,798	0,798
Йодное число	26,4	21,2	24,2	23,8	23,0	23,2	24,4	22,0	22,2
Цетановый индекс	54,6	55,05	54,9	54,5	54,8	54,9	54,9	55,01	55,02
Показатель преломления, n_D	1,445	1,448	1,446	1,445	1,445	1,446	1,445	1,446	1,447
Температура помутнения, °C	-27,0	-33,9	-29,2	-30,2	-28,2	-28,2	-28,2	-29,1	-28,2
Температура фильтрации, °C	-34,7	-36,5	-36,1	-35,7	-34,9	-35,9	-35,7	-35,3	-35,9
Температура застывания, °C	-40,7	-43,4	-41,4	-41,9	-42,0	-41,1	-41,0	-41,4	-42,4
Количество серы	0,0080	0,0040	0,007	0,019	0,020	0,019	0,016	0,019	0,022
Объем поглощенного водорода, $\frac{\sum V_0}{2} \text{ см}^3$	59,55	70,4	69,0	60,2	63,9	66,0	63,88	66,5	67,3
Начало кипения	167	175	174	160	166	169	170	169	171
Температура 50%-ной возгонки, °C	235	248	248	236	235	238	232	235	239
Температура 90%-ной возгонки, °C	273	281	280	274	276	279	278	280	281

Исходя из табличных данных, можно отметить изменение всех физико-химических показателей дизельного топлива. Выявлено возрастание цетанового индекса по сравнению с исходным и гидрированным дизтопливом (таблица 1) в предварительно озонированных и гидрированных фракциях дизтоплива (таблица 2). Причем, по мере повышения скорости подачи

смеси озон-воздух цетановый индекс увеличился в ряду: $54,5 < 54,6 < 54,8 < 54,9 < 55,01 < 55,02 < 55,05$. Отмечено заметное снижение показателя плотности: $0,803 > 0,801 > 0,800 > 0,799 > 0,798 > 0,797$ (таблицы 1–2). Соответственно, если йодное число в исходном дизельном топливе было 28,8, то после гидрирования стало 28,0, а после озонирования и последующего ги-

дирования снизилось еще до 26,4 (0,125 л/мин, 30 мин) > 22,0 (0,5 л/мин, 60 мин) > 26,4 (0,125 л/мин, 30 мин). По мере увеличения объемной скорости подачи озono-воздушной смеси повысился поглощенный объем общего водорода. Если при прямом гидрировании поглощенный объем общего водорода составил 58,99, то при гидрировании после озонирования он повысился до 59,55 (0,125 л/мин, 30 мин); 63,88 (0,5 л/мин, 30 мин) и 70,4 (0,125 л/мин, 60 мин). Отмечено улучшение фракционного состава дизельного топлива в зависимости от изменения цетанового числа.

Наблюдалось повышение «температуры первой капли», характеризующее начало кипения фракций в процессе озонирования, °C: 147 > 160 > 166 > 167 > 169 > 170 > 171 > 174 > 175.

Сравнение результатов спектрального анализа исходного дизельного топлива, после гидрирования и озонирования с последующим гидрированием показало отклонение полос поглощения, соответствующих алифатическим углеводородам состава C_nH_x . Это можно объяснить изменением физико-химических показателей озонированных с последующим гидрированием дизельных топлив (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты ИКС-анализа углеводородного состава исходного, гидрированного и озонированного с последующим гидрированием дизельного топлива месторождения «Жанажол»

Углеводороды соответственно их частотам поглощения	ДТ исходное	ДТ – гидрированное, озонированное с последующим гидрированием		
		гидрированное	оз./гидрированное ($\nu_{\text{оз.}} = 0,125 \text{ л/мин}$, $\tau_{\text{оз.}} = 60 \text{ мин}$)	оз./гидрированное ($\nu_{\text{оз.}} = 0,5 \text{ л/мин}$, $\tau_{\text{оз.}} = 30 \text{ мин}$)
$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{ас}}$, алканы	2955,93	2956,06	2956,04	2955,96
$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{с}}$, алканы	2855,07	2855,11	2855,05	2855,10
$\nu \text{ C-C(аром.)}$, арены	1460,29	1460,10	1460,22	1460,16
$\delta_{\text{CH}_2}^{\text{с}}$, метилбензолы	1377,63	1377,68	1377,65	1377,63
$\delta = \text{CH}$, <i>цис</i> -диены	722,55	722,63	722,47	722,56

Как следует из результатов исследований, по мере повышения скорости подачи озono-воздушной смеси процесс озонирования происходит более глубоко, что приводит к заметному изменению физико-химических свойств дизельных фракций. При озонировании дизельного топлива в интервале, испытываемых скоростей, максимальное количество водорода поглощено при скорости 0,125 л/мин и времени 60 мин. Дизельное топливо, озонированное при этих условиях показало более высокие качественные результаты по сравнению с гидрированным дизтопливом без предварительного озонирования.

Отмечено возрастание цетанового индекса от 51,90 до 55,05; снижение показателя преломления. После озонирования гидрированного ди-

зельного топлива существенно снизились температуры застывания, помутнения и фильтрации. В зависимости от условий озонирования отмечено существенное изменение йодных чисел дизельных топлив и их плотности.

Закключение

Таким образом, предварительная обработка дизельного топлива озонированием позволяет проводить процесс его гидрирования более глубоко. В результате обработки дизельного топлива озono-воздушной смесью достигается снижение количества серы по сравнению с первоначальным на 46 %.

На основании проведенных исследований предложен новый способ обработки дизельного

топлива при низком давлении озонированием с последующей гидроочисткой на высокодисперсном никель-скелетном катализаторе с целью по-

лучения дизельного топлива с более высокими показателями качества, удовлетворяющими требованиям Евростандартов.

Литература

1. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Курганов В.М. Деароматизация прямогонных дизельных дистиллятов при умеренном давлении водорода // Химия и технология топлив и масел, – 1996. – № 6. – С. 13- 14.
2. Айты Қ., Суймбаева С.М., Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К. Модифицирленген никель қаңқалы катализаторында бензин фракциясын гидротазалау // Мир науки – Алматы, 2010. –107 с.
3. Мұқталы Д., Сарсенова А., Қайырбеков Ж.Қ., Мылтыкбаева Ж.К. Жанажол мұнайынан алынған дизель отынына озонның әсерін зерттеу. // Молодежь и инновации в области химии. КБТУ. – Алматы, 2011. – 81с.
4. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Сазонов Д.С., Самойленко С.А. Изменение группового углеводородного состава легкого газойля каталитического крекинга под действием озона // Доклад на 30-ом семинаре: Озон и другие экологически чистые окислители/ Наука и технологии. – Москва, 2008. – С. 125-127.

References

1. Kamynskiy E.F., Havkin V.A., Kurganov V.M. Dearomatization of once-run diesel distillate by moderate pressure of hydrogen. [Dearomatyzatsiya pryamogonnykh dizelnykh distillyatov pri umerennom davlenii vodoroda]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel – Chemistry and technology of fuels and oils*, 1996, no 6. P.13-14.
2. Ayity K., Suimbaeva S.M., Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K. The hydrotreating of petrol's fractions modified from nickel-constructural catalysts. [Modifitsirlengen nikel kankaly katalytsatorynda benzyn fraktsiyasyn gydrotazalau]. *Mir nauki Conf.*, Almaty, 19-22 April, 2010. P.107.
3. Mukhtaly D., Sarsenova A., Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K. The analysis impact of ozonization to diesel fuel received of oil Zhanazhol. [Zhanazhol munainan alyngan dizel otyynyna ozonnyn aseryn zertteu] *Molodezh I innovatsii v oblasti chimii*, KBTU, Almaty, 17-18 March, 2011. – P.81.
4. Likhterova N.M., Lunin V.V., Sazonov D.S., Samoylenko S.A. Change group of hydrocarbon solution light catalytic cracing unter action of ozone. [Izmenenie gruppovogo uglevodorodnogo sostava legkogo gazoylya katalyticheskogo kreringa pod deystviem ozona]. Report of the 30 seminar Ozon and other pollution-free oxidants. *Sience and technology*. Moscow, 2008. – P. 125-127.

СОДЕРЖАНИЕ

Ж.К. Каирбеков, К.К. Катаева, Ж.К. Мылтыкбаева, А.Ж. Каирбеков

Укрупненные испытания катализаторов в процессе гидрирования 1,4-бутиндиола до 1,4-бутандиола..... 3

А.М. Гюльмалиев, Ж.К. Каирбеков, Ж.К. Мылтыкбаева

Термодинамическое моделирование реакций гидрирования ароматических углеводородов в различных средах 8

А.М. Гюльмалиев, А.С. Малолетнев, Ж.К. Каирбеков, Ж.К. Мылтыкбаева 16

Электронная структура и активность железо- и никельсодержащих катализаторов при гидрогенизации углей 16

В. С. Емельянова, Б.Т. Досумова, У. Джатканбаева, Э.М. Шакиев, Х. Курокава, Ж.К. Каирбеков, Д.Ж. Мухитова, Т.В. Шакиева, Ж.К. Мылтыкбаева

Микросферические катализаторы низкотемпературного окисления сульфита натрия кислородом в водных растворах..... 27

В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко

Переработка топлив в плазмохимических реакторах 36

В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко, В.Ж. Ушанов, В.Г. Лукьященко

Образование наноуглеродных структур на электродах электродугового плазмотрона 45

В.В. Соколова, Г.А. Садирова, И.В. Наймушина, Ж.Х. Таимухамбетова, Ж.К. Каирбеков

Иммобилизованные на полимерную матрицу комплексы платины (IV) - катализаторы процесса оксигенирования толуола 57

Ж.К. Каирбеков, Е.А.Аубакиров, Ж.Х. Таимухамбетова, К. Бурханбеков

Углеводородный состав продуктов каталитической переработки отходов пластмасс 65

Е.Т. Yermoldina, Zh.K. Kairbekov

Palladium - potassium humate coated by polymetallic catalysts for the process of hydrogenation of nitrocompounds..... 71

Т.С. Әбілдин

Алифатты және ароматты біріншілік аминдерді моно-, динитрилдерден катализдік синтездеу..... 76

Р.М. Мойса, Г.К. Василина, Ж.К. Каирбеков, А.И. Купчишин, А. Темирхан

Гидрирование толуола на промотированном природном цеолите месторождения Шанканай 83

А.Д. Мурадов, А.И. Купчишин

Анализ структуры поверхности полиимидных композиционных пленок с SiO₂ наполнителем методом атомно-силовой микроскопии

Ж.К. Каирбеков, Н.Т. Смагулова, А.Ж. Каирбеков, Ж.Т. Таимухамбетова

Молибденсодержащие катализаторы для процессов переработки смолы 95

К.В. Tlebaev, A.I. Kupchishin

Development of scientific basis of obtaining technology and study the properties of dielectric materials based on polymers and ionic crystals with the use of irradiation 101

<i>Ж.А. Арзиев, Ж.К. Каирбеков, В. С. Емельянов, Э. М. Шакиев, Ж. К. Мылтыкбаева, Т. В. Шакиева</i>	
Брикетиrowание угля в присутствии гуматов в качестве связующего	106
<i>T.A. Shmygaleva, E.V.Smygalev, A.B. Jorabayev, A.A. Kupchishin, A.I. Kupchishin</i>	
Finding the domain of cascade – probabilistic functions for light particles	112
<i>Ж.К. Каирбеков, Н.Т. Смагулова, А.Ж. Каирбеков</i>	
Технология каталитической переработки коксохимической смолы	118
<i>T.A. Shmygaleva, Sh.E. Jeleunova, A.A. Kupchishin, A.I. Kupchishin, E.V. Smygalev</i>	
Generation of radiating defects in the copper irradiated by ions of aluminum	125
<i>K.B. Tlebaev, V.Z. Gabdrakipov, F.F. Komarov, A.A. Kupchishin, A.I. Kupchishin, A.D. Muradov</i>	
The experimental and theoretical investigations of the influence of electron irradiation on the IR spectra of polyimide materials	131
<i>Ж.К. Каирбеков, Ж. Арзиев, В.С. Емельянова, Е.А. Байжосмартов</i>	
Получение гуминовых производных с повышенной сорбционной способностью на минеральных матрицах...	135
<i>Ж.К. Каирбеков, Ж.К. Мылтыкбаева, Ж.Х. Ташмухамбетова, Д. Мухай</i>	
Влияние озонolиза на качество дизельного топлива в процессе гидроочистки.....	143

Contents

<i>ZH.K. Kairbekov, K.K. Kataeva, ZH.K. Myltykbaeva, A.ZH. Kairbekov</i> Enlarged test catalysts during the hydrogenation of 1,4-butyndiol to 1,4-butanediol	3
<i>A.M. Gylmaliev, Zh.K. Kairbekov, Zh.K. Myltykbaeva</i> Thermodynamyc modeling of hydrogenation reactions of aromatic hydrocarbons in various environments	8
<i>A.M. Gylmaliev, A.S. Maloletnev, Zh.K. Kairbekov</i> Electronic structure and activity of the iron- and nickel-containing catalysts for the hydrogenation of coal	16
<i>V.S.Yemelyanova, B.T. Dosumova, U. Dzhatkanbaeva, E.M. Shakiyev, H. Kurokava, Zh.K. Kairbekov, D.Zh. Muhitova, T. . Shakiyeva, Zh.K. Myltykbaeva</i>	27
The microspheric catalysts of sodium sulphite low-temperature oxidation by oxygen in water solutions	27
<i>V.E. Messerle, A.B. Ustimenko</i> Fuel processing in plasma-chemical reactors	36
<i>V.E. Messerle, A.B. Ustimenko, V.Zh.Ushanov, V.G. Lukiaschenko</i> Nanocarbon structures formation on the electrodes of arc plasmatron	45
<i>V.V. Sokolova, G.A. Sadirova, I.V.Naimushina, Z.H. Tashmuhambetova, J.K. Kairbekov</i> The complexes of platinum (iv) immobilized on polymeric matrix are catalysts of process of oxigenation of toluene	57
<i>J.K. Kairbekov, E.A. Aubakirov, Z.H. Tashmuhambetova, K.E.Burkhanbekov</i> Hydrocarbon composition products of the catalytic recycling plastics waste	65
<i>E.T. Yermoldina, Zh.K. Kairbekov</i> Palladium - potassium humate coated by Polymetallic catalysts for the process of hydrogenation of nitrocompounds.....	71
<i>T.S. Abildin</i> Catalytic synthesis of aliphatic and aromatic primary amines of mono-, dinitriles	76
<i>R.M. Moisa, G.K. Vasilina, Zh.K. Kayrbekov, A.I. Kupchishin, A. Temirkhan</i> Hydrogenation of toluene on the promoted natural zeolite of Shankanay field	83
<i>Zh.K. Kairbekov, N.T. Smagulova, A.Zh. Kairbekov, Zh. H.Tashmyhambetova</i> Molibdencontaining catalysts for processes of processing of tar	95
<i>K.B.Tlebaev, A.I. Kupchishin</i> Development of scientific basis of obtaining technology and study the properties of dielectric materials based on polymers and ionic crystals with the use of irradiation	101
<i>Zh.A. Arziev, Zh.K. Kairbekov, V.S. Yemelyanova, E.M. Shakiyev, Zh.K.Myltykbaeva, T. V.Shakiyeva</i> Coal briquetting at the presence of humates as the binding substance	106
<i>T.A. Shmygaleva, E.V.Smygalev, A.B. Jorabayev, A.A. Kupchishin, A.I. Kupchishin</i> Finding the domain of cascade – probabilistic functions for light particles	112
<i>Zh.K.Kairbekov, N.T.Smagulova, A.Zh.Kairbekov</i> Technology of catalytic processing of chark chemical tar	118
<i>T.A. Shmygaleva, Sh.E. Jeleunova, A.A. Kupchishin, A.I. Kupchishin, E.V. Smygalev</i> Generation of radiating defects in the copper irradiated by ions of aluminum	125
<i>K.B. Tlebaev, V.Z. Gabdrakipov, F.F. Komarov, A.A. Kupchishin, A.I. Kupchishin, A.D. Muradov</i> The experimental and theoretical investigations of the influence of electron irradiation on the IR spectra of polyimide materials	131
<i>Zh.K. Kairbekov, Zh. Arziev, V.S. Yemelyanova, E.A. Baizhomartov</i> The reception of humic derivatives with increased sorption ability on mineral matrixes	135
<i>Zh.K. Kairbekov, Zh.K. Myltykbaeva, Zh.Kh. Tashmuhambetova, D.Mukai</i> Influence of ozonolysis on quality of diesel fuel at the hydrotreating process	143