

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**5 (395)**

**ҚЫРКҮЙЕК–ҚАЗАН 2012 ж.  
СЕНТЯБРЬ–ОКТЯБРЬ 2012 г.  
SEPTEMBER – OKTOBER 2012**

**1963 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1963 ГОДА  
PUBLISHED SINCE JANUARY 1962**

**ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД  
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR**

**АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА  
АЛМАТЫ, НАН РК  
ALMATY, NAS RK**

Б а с р е д а к т о р  
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:  
ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)  
ҚР ҰҒА-ның академиктері: **С.М. Әдекенов,**  
**У.Қ. Бішімбаев, А.М. Ғазалиев, Қ.Ж. Піралиев;**  
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов,**  
химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева,**  
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев,**  
техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков,**  
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров,**  
техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев,**  
химия ғылымдарының кандидаты **А.С. Жұмақанова** (жауапты хатшы)

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

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:  
академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)  
академики НАН РК: **С.М. Адекенов,**  
**В.К. Бишимбаев, А.М. Газалиев, К.Д. Пралиев;**  
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов,**  
доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева,**  
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев,**  
доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков,**  
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров,**  
доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев,**  
кандидат химических наук **А.С. Жумақанова** (ответсекретарь)

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

E d i t o r i a l s t a f f:  
academician of the NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)  
academicians of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov,**  
**V.K. Bishimbayev, A.M. Gazaliev, K.D. Praliev;**  
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov,**  
doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva,**  
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev,**  
doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov,**  
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov,**  
doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev,**  
candidate of chemical sciences **A.S. Zhumakanova** (secretary)

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

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)  
Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г.Алматы, ул.Шевченко, 28, ком.218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18

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

А д р е с р е д а к ц и и:

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

Б. ТУКТИН, Л.Б. ШАПОВАЛОВА

## БЕЗВОДОРОДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПФК-9

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского

*Рассматривается процесс безводородных превращений модельных соединений (гексан и тетрадекан) и бензиновой фракции на полиметаллическом катализаторе ПФК-9, содержащем РЗЭ, Ni, Mo, фосфор и цеолит. Степень превращения углеводородов, состав образующихся соединений определяются молекулярной массой углеводорода и условиями проведения процесса. Показано, что после переработки бензиновой фракции октановое число облагороженного бензина повышается от 73,1 до 78,2-85,3 (И.М).*

Известно, что в нефтепереработке постоянно испытывается дефицит водорода. В связи с этим большое внимание уделяется процессам безводородной переработки различных видов углеводородного сырья: процессам цеоформинг и цеокат. С этой целью широко используются цеолитсодержащие катализаторы, модифицированные металлами переходных групп: элементы с переменной валентностью.

Безводородная переработка низкооктановых бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах, проявляющих высокую активность и селективность в реакциях изомеризации, алкилирования, дегидрирования и дегидроциклизации углеводородов, является одним из наиболее перспективных способов получения высокооктановых автомобильных бензинов [1-7]. Исследования процессов безводородного облагораживания низкооктановых бензиновых фракций в настоящее время направлены на разработку новых эффективных и стабильных каталитических систем, позволяющих получать высокооктановые бензины.

Ранее нами проведено исследование превращений тетрадекана в отсутствие водорода на РЗЭ/ $Al_2O_3$ -катализаторе, модифицированном природным и синтетическим цеолитами — клиноптилолитом и ZSM [8-10]. В данной работе рассматривается процесс безводородных превращений n-алканов (гексан и тетрадекан) и бензиновой фракции нефти на полиметаллическом катализаторе ПФК-9, содержащем РЗЭ, Ni, Mo, фосфор и цеолит.

### Экспериментальная часть

В работе изучены свойства катализатора ПФК-9 в процессе безводородной переработки гексана, тетрадекана и бензиновой фракции. Катализатор синтезирован на основе H-формы цеолита ZSM-методом пропитки  $Al_2O_3$ +ZSM-композиции водорастворимыми солями модифицирующих добавок. Кристалличность цеолита 92-93 %.

Процесс переработки гексана, тетрадекана и бензиновой фракции на катализаторе ПФК-9 изучали в проточной установке в инертной атмосфере (аргон) в интервале температур 300-500 °С, давлении = 0,1 МПа, при объемной скорости подачи сырья 1,5 ч<sup>-1</sup>. Перед испытаниями катализатор обрабатывали в токе воздуха при температуре 500 °С, охлаждали до комнатной температуры, продували аргоном до полного удаления воздуха и затем устанавливали необходимую температуру опыта. Анализ исходных и образующихся соединений осуществляли хроматографически на приборе «ХРОМАТЕК-КРИСТАЛЛ».

### Результаты и обсуждение

Как видно из данных, представленных в таблице 1, конверсия гексана при безводородной его переработке на катализаторе ПФК-9 при температуре 350 °С составляет 58,8%.

В продуктах реакции содержатся n-парафины C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, изо-алканы C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, ароматические углеводороды, небольшое количество олефинов C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> и нафтеновых соединений. Кроме того, образуется водород. Количество газообразных углеводородов равно 88,4%, жидкофазных – 11,6%. При 350 °С в жидком катализате обнаружено 53,6 % парафинов, 11,4 % изо-алканов, 35,0% ароматических углеводородов.

Таблица 1. Влияние температуры на процесс безводородного превращения гексана на катализаторе ПФК-9

Газовая фаза				
Продукты реакции%	350°С	380°С	400°С	450°С
Парафины C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	80,8	77,9	76,7	80,4
Олефины C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	2,8	2,2	4,1	1,7
Изопарафины	15,5	18,6	16,9	11,6
Нафтены	0,4	0,2	0,6	0,1
Ароматические углеводороды	0,1	0,1	0,4	0,2
Содержания водорода	0,5	1,0	1,2	6,0
Выход газовой фазы	88,4	89,6	90,9	93,3
Выход жидкой фазы	11,6	10,4	9,1	6,7
Жидкая фаза				
Продукты реакции %	350°С	380°С	400°С	450°С
ΣПарафинов	53,6	40,3	26,9	24,9
ΣИзо-алканов	11,4	13,5	27,1	24,8
ΣОлефинов	-	4,2	-	-
ΣАроматических углеводородов	35,0	36,4	40,6	45,7
ΣНафтеновых углеводородов	-	5,4	5,2	4,5
Конверсия	58,8	72,8	74,6	89,0
Октановое число по исследовательскому методу	55,1	65,7	76,2	86,9
Октановое число по моторному методу	61,4	67,0	80,8	83,7
Примечание – P=0,1МПа, V=1,5ч <sup>-1</sup>				

Исследовано влияние температуры на степень конверсии гексана, качественный и количественный состав образующихся соединений. Выявлено, что степень конверсии гексана при безводородной переработке на катализаторе ПФК-9 в интервале 350-450<sup>0</sup>С растет от 58,8 до 89,0%. С ростом температуры крекирующие направления превращений н-гексана усиливаются. Количество жидких продуктов понижается до 6,7% при 450 °С. В этих условиях выход н-парафинов снижается до 24,9%, ароматических углеводородов растет до 45,7%. Содержание изоалканов с ростом температуры меняется экстремально, достигая максимального значения (27,1%) при 400 °С, а затем снижается до 24,8% при 450<sup>0</sup>С. Нафтеновые углеводороды появляются при 380 °С, их выход колеблется в пределах 4,5-5,4 %. Октановое число жидкого катализата в температурном интервале 350-450<sup>0</sup>С меняется по исследовательскому методу от 55,1 до 86,9, а по моторному – от 61,4 до 83,7%.

В интервале 350-450<sup>0</sup>С в газовой фазе преобладают C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-парафины (77,9-80,8 %) и изопарафины, выход которых с ростом температуры снижается от 15,5 % (350°С) до 11,6% (450°С). Кроме того, обнаружены oleфины C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (1,7-4,1 %), незначительное количество ароматических и нафтеновых углеводородов 0,1-0,4 % и 0,1-0,6 % соответственно. Выход водорода в этих условиях меняется от 0,5 до 6,0%.

С целью выявления поведения более тяжелых н-алканов в процессе безводородной переработки катализаторе ПФК-9 был исследован крекинг тетрадекана (таблица 2). Исследования превращений тетрадекана на катализаторе ПФК-9 показали, что степень конверсии углеводорода и состав образующихся соединений в значительной степени определяются температурой реакции.

Установлено, что в интервале 300 – 450<sup>0</sup>С конверсия тетрадекана практически не зависит от температуры и составляет ≈ 100,0 %. В этих условиях выход жидкой фазы снижается от 80,0 до 53,3 %. Состав жидкого катализата существенно зависит от температуры проведения процесса.

Таблица 2. Влияние температуры на процесс безводородного превращения тетрадекана на катализаторе ПФК-9

Газовая фаза			
Продукты, %	350°C	400°C	450°C
Парафины C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	60,7	62,6	81,7
Олефины	15,4	8,2	3,2
Изопарафины	21,6	23,0	6,2
Нафтены	0,1	0,1	0,2
Ароматические углеводороды	0,07	0,06	0,1
Содержание водорода	2,0	6,0	8,5
Жидкая фаза			
Продукты, %	350°C	400°C	450°C
∑Парафинов C <sub>5</sub> -C <sub>14</sub>	35,9	29,9	8,7
∑Изоалканов C <sub>5</sub> -C <sub>14</sub>	23,1	27,6	43,5
∑Олефинов C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	21,1	19,6	14,6
∑Ароматических углеводородов	0,8	11,0	28,1
∑Нафтеновых углеводородов	18,5	11,8	5,1
Конверсия	99,9	99,0	100,0
Выход газовой фазы	20,0	26,7	48,7
Выход жидкой фазы	80,0	73,3	53,3
Примечание- P=0,1 МПа, V <sub>об</sub> =1,5 ч <sup>-1</sup>			

При изменении температуры от 350 до 450°C содержание парафинов C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> снижается от 35,9 до 8,7 %, олефинов C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> от 21,1 до 14,6 %, нафтеновых углеводородов – от 18,5 до 5,6 %. Доля изоалканов растет до 43,5 % при 450°C. Особенно заметное влияние температура процесса оказывает на процесс ароматизации: выход ароматических углеводородов растет от 0,8 % (350°C) до 28,1 % (450°C).

При безводородной переработке тетрадекана в газовой фазе преобладают n-парафины C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, содержание которых в интервале 350-450°C растет от 60,7 до 81,7 %. При температуре 350-400°C имеется 21,6-23,0 % изо-парафинов и 15,4-8,2 % олефинов, с ростом температуры до 450°C их количество существенно снижается – до 6,2 и 3,2 % соответственно.

Анализ полученных результатов показывает, что в равных условиях (450°C, 0,1 МПа, V=1,5ч<sup>-1</sup>) степень конверсии углеводородов с увеличением молекулярной массы возрастает: гексан (89,0%) < тетрадекан (100,0%). Вероятно, это связано с тем, что с ростом длины цепи углеводородов повышается их адсорбционная способность за счет снижения энергии связи C-C и возможности большого числа разрывов C-C, C-H связи и перемещения C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> – групп и др.

Количественный состав продуктов безводородных превращений также определяется молекулярной массой углеводорода. Так, в равных условиях (450°C) в случае гексана образуется незначительное количество олефинов: ≈1,7% в газовой фазе, тогда как для тетрадекана их выход в жидкой составляющей катализата достигает 14,6%. Количество образующихся изоалканов при переработке тетрадекана также значительно выше, чем для гексана: 43,5 и 24,8% соответственно. Однако образование ароматических соединений более характерно для более легкого углеводорода – гексана (45,7%), чем для тетрадекана (28,1%).

Как уже отмечалось, одним из наиболее перспективных способов получения высокооктановых компонентов автомобильных бензинов является безводородный процесс переработки прямогонных бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах.

В этой связи проведено изучение поведения катализатора ПФК-9 при безводородной переработке реального сырья – бензиновой фракции нефти.

Безводородная переработка прямогонной бензиновой фракции на катализаторе ПФК-9 проводилась при температурах 350-500°C, объемной скорости 1,5 ч<sup>-1</sup>, давлении 0,1 МПа (табл. 3). В

составе исходного прямогонного бензина содержится 33,2%  $\Sigma$ парафинов  $C_5-C_{10}$ , 28,8%  $\Sigma$ изоалканов  $C_5-C_{10}$ , 0,3%  $\Sigma$ олефинов  $C_5-C_8$ , 4,5%  $\Sigma$ ароматических углеводородов, 33,1%  $\Sigma$ нафтеновых углеводородов. Октановое число по исследовательскому методу = 73,1, по моторному методу – 54,1.

**Таблица 3.** Влияние температуры на процесс безводородного превращения бензина на катализаторе ПФК-9.

Жидкая фаза						
Продукты, %	Исходная бензиновая фракция	350°C	380°C	400°C	450°C	500°C
$\Sigma$ Парафинов	33,2	30,4	28,2	25,5	23,5	21,7
$\Sigma$ Изоалканов	28,8	21,9	26,1	32,4	33,1	29,9
$\Sigma$ Олефинов	0,3	1,9	1,1	2,3	3,0	4,8
$\Sigma$ Ароматических углеводородов	4,5	14,1	17,1	15,9	14,8	20,7
$\Sigma$ Нафтеновых углеводородов	33,1	27,7	27,6	23,9	23,2	22,6
Выход газовой фазы		23,0	45,3	30,0	60,0	80,0
Выход жидкой фазы		77,0	54,7	70,0	40,0	20,0
Октановое число по исследовательскому методу	73,1	78,2	81,6	82,7	83,4	85,3
Октановое число по моторному методу	54,1	63,0	57,3	59,5	59,5	60,4
Газовая фаза						
Продукты, %		350°C	380°C	400°C	450°C	500°C
Парафины $C_1-C_4$		74,9	70,2	75,5	83,5	88,5
Олефины $C_2-C_4$		3,1	2,0	1,8	1,7	0,5
Изопарафины $C_4-C_7$		18,9	20,9	20,0	9,4	3,3
Нафтены $C_5-C_8$		2,0	4,7	1,1	2,7	1,9
Ароматические углеводороды $C_6-C_7$ углеводороды		0,06	0,6	0,09	0,7	2,7
Примечание – P=0,1 МПа, V=1,5 ч <sup>-1</sup>						

С повышением температуры от 350 до 500°C выход жидкого катализата меняется от 77,0 до 20,0 %. В этих условиях содержание олефинов в катализате растет от 1,9 до 4,8 %, ароматических углеводородов – от 14,1 до 20,7 %. Концентрация изоалканов возрастает от 21,9 до 33,1 % при подъеме температуры до 450°C, несколько снижаясь (до 29,9%) при 500°C. Кроме того, в катализате обнаружено незначительное количество олефинов 1,9-4,8 %, которые образуются при дегидрировании парафинов. Необходимо отметить, что олефины имеют высокие октановые числа и их содержание в бензинах может достигать 18,0 % (Евро-4). Октановое число обгазоруженного бензина повышается от 73,1 до 78,2-85,3 (И.М.) и от 54,1 до 63,0-60,4 (М.М.).

Повышение октановых чисел прямогонного бензина происходит, в основном, за счет увеличения ароматических углеводородов, олефинов и изоалканов (таблица 3). Присутствие этих соединений в продуктах переработки бензина указывает на одновременное и параллельное протекание реакций дегидроциклизации, дегидрирования, изомеризации и крекинга. С ростом температуры процесса скорость этих реакций значительно возрастает.

Определены оптимальные условия проведения процесса переработки прямогонного бензина на катализаторе ПФК-9: 400°C, V=1,5ч<sup>-1</sup>, P=0,1МПа. При облагораживании прямогонного бензина в оптимальных условиях октановое число повышается от 54,3 до 59,5 (М.М.) от 57,1 до 82,7 (И.М.). Выход обгазоруженного бензина на катализаторе ПФК-9 составляет 70,0%.

Структура и состав образующихся продуктов при переработке модельных n-алканов и бензиновой фракции нефти свидетельствует о развитии на катализаторах нескольких направлений превращения парафинов: одновременно и параллельно протекают несколько реакций: крекинг, дегидрирование, изомеризация, дегидроциклизация, алкилирование. Крекинг и дегидрирование исходных алканов происходят с образованием промежуточных активированных комплексов с пониженным содержанием атомов углерода и адсорбированных состояний олефинов. В дальнейшем, в зависимости от природы активного центра катализатора, развиваются различные направления превращения с участием промежуточных активированных комплексов.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство моторных топлив на заводах малой и средней мощности с применением нового каталитического процесса «Цеоформинг» // Катализ в промышленности. – 2003. – № 2. – С. 49-59.
- 2 Восмериков А.В., Величина Л.М., Коробицына Л.Л., Антонова Н.В., Вагин А.И., Ерофеев В.И. Превращение углеводородных фракций газового конденсата на цеолитсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1997. – № 2. – С. 16-19.
- 3 Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Превращения прямогонных бензиновых фракций на модифицированных пентасилсодержащих катализаторах // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 3. – С. 30-31.
- 4 Восмериков А.В., Величина Л.М., Вагин А.И. Ароматизация октана прямогонной бензиновой фракции на цеолитном катализаторе типа пентасила // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – № 2. – С. 30-34.
- 5 Климов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.В., Коденов Е.Г., Ечевский Г.В., Гарифзянов Г.Г., Гарифзянова Г.Г., Яруллин М.Р. Процесс получения моторных топлив на катализаторе ИК – 30 – БИМТ // Химия и технология топлив и масел – 2005. – № 5. – С. 20-22.
- 6 Ечевский Г.В. Нетрадиционные пути получения моторных топлив и ценных химических продуктов из различных углеводородных фракций // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.В.Менделеева). – 2003. – Т. XLVII, № 6. – С. 31-35.
- 7 Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.Г., Коденов Е.Г., Яруллин М.Р., Гарифзянова Г.Г., Гарифзянов Г.Г. Новая энерго- и ресурсосберегающая технология получения высококачественных моторных топлив из средних нефтяных дистиллятов и газовых конденсатов – БИМТ // Катализ в промышленности – 2003. – № 2. – С. 60-66.
- 8 Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Омарова А.А., Закумбаева Г.Д. Безводородное облагораживание низкосортных бензиновых фракций на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 9. – С. 7-11
- 9 Степанов В.Г., Ионе К.Г. Цеоформинг – перспективный процесс производства неэтилированных автомобильных бензинов // Химия и технология топлив и масел. – 2000 – № 1. – С. 8-12.
- 10 Величина Л.М., Восмериков А.В., Коробицына Л.Л., Ермаков А.Е. облагораживание низкооктановых бензиновых фракций на никельсодержащих железо-алюмо-силикатах // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 11. – С. 11-16.

## References

- 1 Stepanov V.G., Ione K.G. *Kataliz v promishlennosti*, **2003** № 2, 49-59 (in Russ.).
- 2 Vosmerikov A.V., Velichkina L.M., Korobisina L.L., Vagin A.I., Erofeev V. I. *Neftepererabotka i neftehimia* , **1997**, № 2, 16-19 (in Russ.).
- 3 Ahmetov A.F., Karatun O.N. *Himia i tehnologia topliv i macel*, **2002**, № 3, 30-31 (in Russ.).
- 4 Vosmerikov A.V., Velichkina L.M., Vagin A.I., *Neftepererabotka i neftehimia* , **1999**, № 2, 30-34 (in Russ.).
- 5 Klimov O.V., Kihthanin O.V. Aksekov D.V., Kodenov E.G., Ehtvski G.V., *Himia i tehnologia topliv i macel*, **2005**, № 5, 20-22 (in Russ.).
- 6 Ehtvski G.V., *Rossiski himicheski journal*, **2003**, XLVII, № 6, 31-35 (in Russ.).
- 7 Ehtvski G.V., Klimov O.V., Kihthanin O.V. Aksekov D.V., Kodenov E.G., *Kataliz v promishlennosti*, **2003**, № 2, 60-66 (in Russ.).
- 8 Tuktin B., Shapovalova L.B., Omarova A.A., Zakumbaeva G.D., *Neftepererabotka i neftehimia* , **2009**, № 9, 7-11 (in Russ.).
- 9 Stepanov V.G., Ione K.G., *Himia i tehnologia topliv i macel*, **2000**, № 1, 8-12 (in Russ.).
- 10 Velichkina L.M., Vosmerikov A.V., Korobisina L.L., Ermakov A.E., *Neftepererabotka i neftehimia* , **2002**, № 11, 11-16 (in Russ.).

Туктин Б., Шаповалова Л.Б.

ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ПФК-9 КАТАЛИЗАТОРЫНДА  
КӨМІРСУТЕКТЕРДІ СУТЕКСІЗ ӨНДЕУ

Құрамында РЗЭ, Ni, Mo, фосфор мен цеолит бар, полиметалды ПФК-9 катализаторында бензин фракциясының және модельдік қосылыстардың (гексан және тетрадекан) сутексіз өңдеу үдерісі қарастырылады. Көмірсутектердің өзгеріске ұшырау дәрежесі, пайда болған қосылыстардың құрамы – процестің жүргізілу жағдайы мен көмірсутектердің массасына байланысты. Бензин фракциясын өңдегеннен кейін жақсартылған бензиннің октан саны 73,1-ден 78,2-85,3-ке дейін артатындығы көрсетілді.

Tuktin B.T., Shapovalova L.B.

THE ANHYDROGENOUS PROCESSING  
OF THE HYDROCARBONS OVER MODIFIED CATALYST ПФК-9

The anhydrogenous processing of the C<sub>4</sub>–C<sub>14</sub>-alkynes and benzene fraction have been investigated on polymetallic ПФК-9 catalyst. The ПФК-9 catalyst was containing Ni, Mo, P and zeolite ZSM The conversion of the hydrocarbons and the composition of formed products depended on the molecular weight of the alkynes and the process conditions. It was shown that the octane number of benzene raised on 73,1 to 78,2-85,3.

Л.Б. ШАПОВАЛОВА, Б.Т. ТУКТИН, Л.В. КОМАШКО, А.А. ШАПОВАЛОВ

## ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО Cu-La-КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И МЕТАНА

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

*Рассмотрено влияние природы носителя на свойства биметаллического Cu-La-катализатора в реакции взаимодействия метан + CO<sub>2</sub>. Установлено, что при взаимодействии метана с диоксидом углерода на биметаллических Cu-La / носитель-катализаторах образуются C<sub>1</sub>-C<sub>5+</sub>-оксигенаты. Методом электронной микроскопии изучена дисперсность и структура металлов активной фазы Cu-La/носитель катализаторов.*

Природный газ, наряду с углем, нефтью и растительными остатками, становится основным сырьем для производства органических соединений. Сегодня он, в основном, используется как топливо, и его вклад в энергопотребление составляет 24% [1].

Однако потенциальная ценность природного газа, основной составляющей которого является метан, как химического сырья существенно выше, чем как энергоносителя. Метан может явиться базой для производства большинства органических соединений, получаемых при переработке нефти. Для реализации этого потенциала современные методы переработки оказываются недостаточными, так как они приводят к продуктам, себестоимость которых выше, чем аналогов нефтяного происхождения.

Основные методы переработки метана базируются на его окислении. Для получения неразбавленных азотом смесей, т.е. для обеспечения благоприятных условий при последующей переработке в процессе окисления метана часто используется кислород, что обуславливает высокий уровень капиталовложений и энергозатрат.

Диоксид углерода так же, как и метан, является доступным и относительно недорогим сырьем для производства ценных химических соединений, благодаря его естественной распространенности. CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> могут перерабатываться каталитическим путем в промышленно-важные вещества: синтез-газ, спирты, альдегиды, органические кислоты и др., являющиеся сырьем для нефтехимической, полимерной, фармацевтической и других отраслей промышленности.

Разработка таких процессов возможна только на базе каталитических исследований, поэтому они входят в число основных исследований в области катализа в мире. Эффективные катализаторы позволяют сделать процесс высокоселективным, экологически чистым и безотходным, что является решением одной из центральных проблем при создании и модернизации современных технологических процессов в рамках концепции устойчивого развития. Следует отметить, что использование нанесенных катализаторов позволяет в широких пределах изменять дисперсность металлов активной фазы, характер адсорбции реагентов, и, как следствие, активность и селективность катализатора.

В данной работе было изучено влияние природы носителя на свойства биметаллического Cu-La- катализатора в реакции взаимодействия метан +CO<sub>2</sub>.

### Экспериментальная часть

Исследовано взаимодействие CO<sub>2</sub> с метаном на Cu-La / носитель – катализаторах катализаторах, приготовленных пропитыванием носителя смесью водных растворов нитратных солей меди и лантана. В качестве носителей использовали мелкопористый SiO<sub>2</sub> (КСМ) и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в виде сферических гранул с d ≈ 1,5-2 мм.

Процесс взаимодействия CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> проводили в проточной установке при варьировании температуры от 423 до 623К и давлении 0,1 МПа. В работе использовали смесь CO<sub>2</sub>: ПГ = 4 : 1. Скорость подачи реагентов 100 ч<sup>-1</sup>.

Для изучения структуры и состояния поверхности биметаллических Cu-La/носитель-катализаторов были использованы методы БЭТ, дифракции электронов и электронная микроскопия и [2-5].

Диоксид углерода и образующиеся во время реакции CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> анализировали хроматографически на приборе «Газохром – 3101» на колонке из фторопласта 4Д (2,5×0,005м), заполненной молекулярными ситами СаХ. Анализ образующихся органических продуктов проводили на хроматографах ЛХМ-8МД и Цвет-500 с пламенно-ионизационными детекторами. Углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub> анализировали на колонках 3,5·0,005м, заполненных «SEPARON-BD» и модифицированным Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фирмы SUPELCO. Кислородсодержащие соединения определяли, используя колонки 3,5·0,005м, заполненные «Полисорбом-1», обработанным 15% ПЭГ-20000 и «SEPARON-BD».

### Результаты и обсуждение

Результаты исследования процесса взаимодействия CO<sub>2</sub> с метаном на Cu-La /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе представлены на рисунке 1а, б.

При осуществлении реакции CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> на катализаторе Cu-La (1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при давлении 0,1МПа и повышении температуры синтеза с 473К до 773К наблюдается равномерный рост конверсии CO<sub>2</sub> от 24,3 до 45,5 % (рисунок 1а). Конверсия метана в этих условиях также повышается от 19,2 до 70,3%

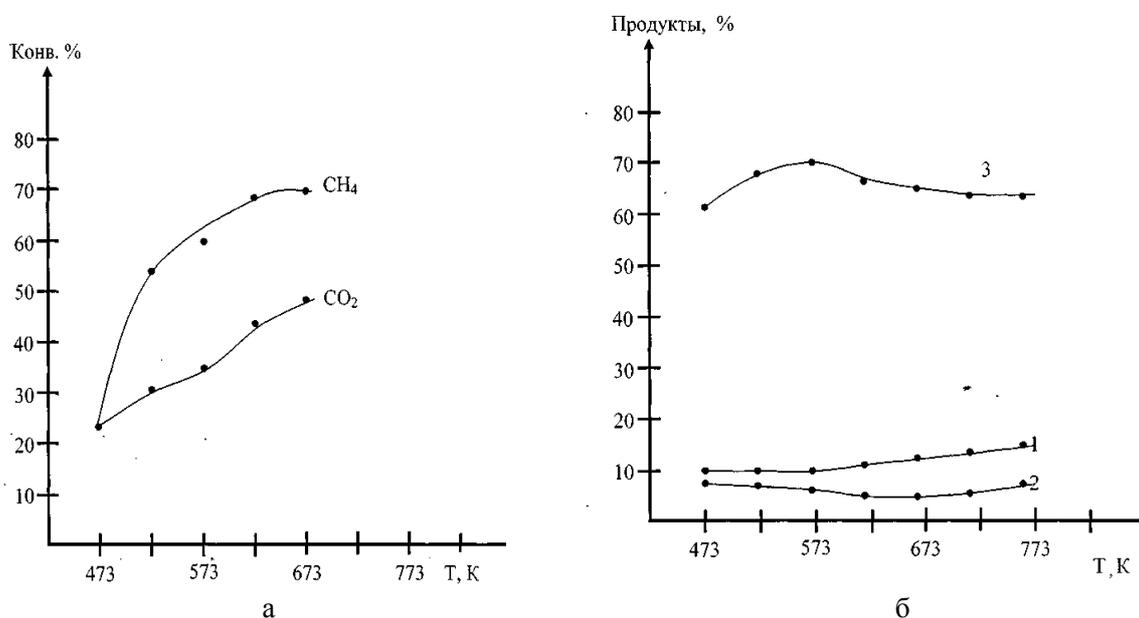


Рис. 1. Влияние температуры на взаимодействие диоксида углерода и метана на Cu-La /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- катализаторе. а – конверсия CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>; б – продукты: 1 – метанол, 2 – муравьиная кислота, 3 – C<sub>4+</sub> – оксигенаты

Взаимодействие CO<sub>2</sub> с метаном на Cu-La (1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сопровождается образованием диметилового эфира (ДМЭ), метанола, муравьиной кислоты, уксусноэтилового эфира и более высококипящих соединений C<sub>4+</sub> –метилбутилкетона и масляного альдегида. При 473К в катализате преобладают C<sub>4+</sub> – оксигенаты, их суммарное содержание (ΣC<sub>4+</sub>) составляет 63,4% ( рисунок 1б). Количество легкокипящих соединений значительно ниже – 7,7% ДМЭ, 9,4% метанола, 3,3% уксусноэтилового эфира и 7,2% муравьиной кислоты. При варьировании температуры от 423 до 773 К (Т<sub>в</sub>=673 К) количество образующегося метанола растет до 15,6 %, уксусноэтилового эфира – до 10,6%, ΣC<sub>4+</sub> достигает 62,7 %. Выход муравьиной кислоты и ДМЭ снижается до 9,2% и 4,3% соответственно.

Изменение природы носителя Cu-La -системы заметно сказывается на поведении катализатора в реакции взаимодействия CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>. Использование в качестве носителя SiO<sub>2</sub>, обладающего более сильными кислотными свойствами по сравнению с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приводит к снижению степени конверсии диоксида углерода. При варьировании температуры в интервале 573-773К на катализаторе Cu-La / SiO<sub>2</sub> конверсии CO<sub>2</sub> колеблется в пределах 24,2-36,6%. Конверсия метана в этих условиях составляет 50,5– 64,9 % ( рисунок 2а).

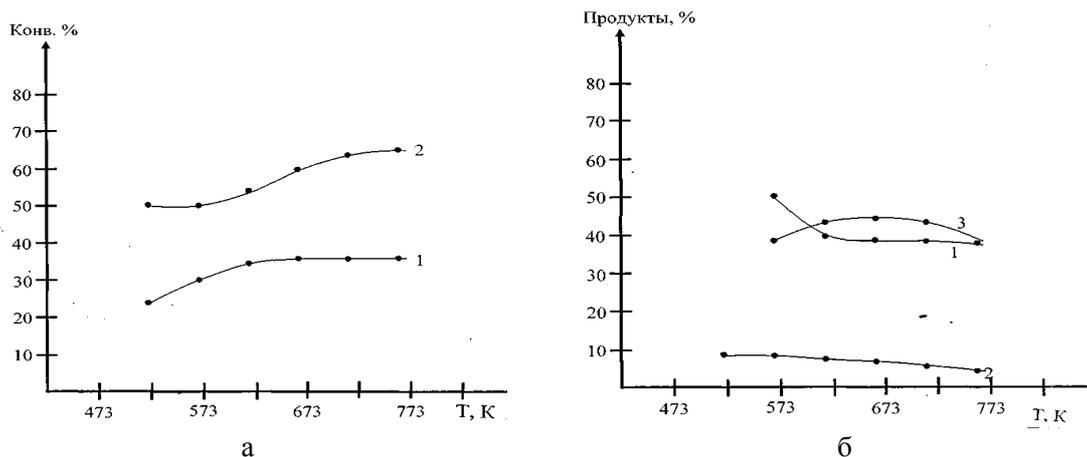


Рис. 2. Влияние температуры на взаимодействие диоксида углерода и метана на Cu-La / SiO<sub>2</sub>-катализаторе. а – конверсия CO<sub>2</sub> (1) и CH<sub>4</sub> (2); б – продукты: 1 – метанол, 2 – муравьиная кислота, 3 – C<sub>4+</sub> – оксигенаты

Влияние носителя сказывается и на направлении взаимодействия диоксида углерода с метаном на Cu-La/ носитель-катализаторах: при проведении процесса на Cu-La / SiO<sub>2</sub> существенно меняется состав продуктов реакции по сравнению с Cu-La (1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При 573 К в катализате, полученном при использовании Cu-La / SiO<sub>2</sub>, обнаружены метанол (51,3 %), муравьиная кислота (9,2 %) и C<sub>4+</sub> – оксигенаты (38,5%). При повышении температуры до 673 К появляются ДМЭ (9,3 %) и уксусноэтиловый эфир (8,0%), снижается выход метанола (38,7%) и муравьиной кислоты (6,4 %), возрастает количество C<sub>4+</sub> – оксигенатов (45,3%). Дальнейший рост температуры до 773К практически не меняет количества образующегося метанола (39,4%), выход ДМЭ растёт (14,6%), наблюдается снижение доли муравьиной кислоты (5,8%) и C<sub>4+</sub> – оксигенатов (39,0%) ( рисунок 2б).

Важной характеристикой катализаторов является величина их поверхности. Величина поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, используемых при приготовлении Cu-La/носитель-катализаторов, существенно отличается: удельная поверхность γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равна 220м<sup>2</sup>/г, SiO<sub>2</sub> – 700м<sup>2</sup>/г. После введения меди и лантана в состав катализатора удельная поверхность Cu-La /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равна 128,3 м<sup>2</sup>/г; Cu-La / SiO<sub>2</sub> – 190,9 м<sup>2</sup>/г.

Сравнение этих величин со степенью конверсии CO<sub>2</sub> и ПГ показывает, что активность катализатора практически не зависит от величины их поверхности.

В большей степени наблюдаемые изменения активности и состава образующихся соединений связаны с различием структуры и состояния активных центров, формирующихся на поверхности SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используемых в качестве носителей.

Согласно данным электронной микроскопии на поверхности Cu-La /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> преобладают (рис. 3а) высокодисперсные (~2,5нм) частицы, содержащие лантан и медь в окисленном состоянии, и каплеобразные структуры, состоящие из высокодисперсных упорядоченно расположенных частиц (~2,5-5,0 нм), идентифицированные как оксиды лантана с вкраплениями соединения Al<sub>6</sub>Cu<sub>6</sub>La<sub>6</sub>.

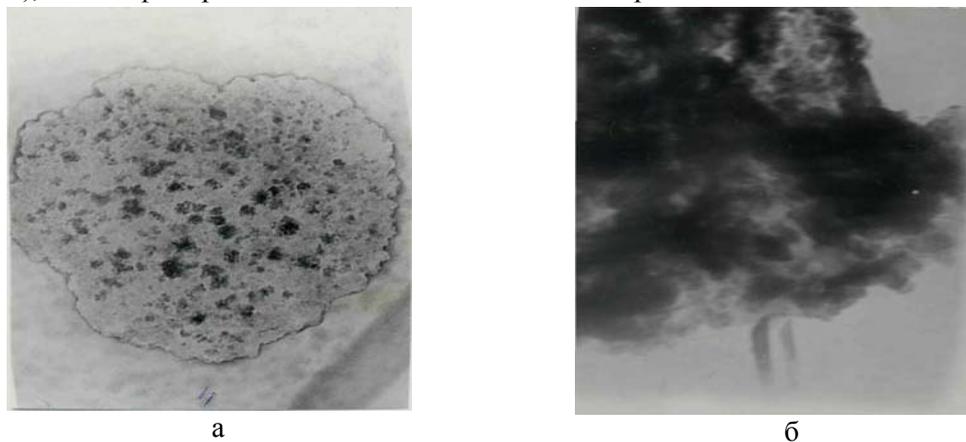


Рис. 3. Электронномикроскопические снимки катализаторов Cu-La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и Cu-La / SiO<sub>2</sub> (б). Увеличение 80 000

Изучена дисперсность и состояние компонентов Cu-La (1:1) / SiO<sub>2</sub> - катализатора (рисунок 3б). На его поверхности присутствуют скопления рыхлых структур ( $\approx 10,0$  нм), образованных более дисперсными частицами, состоящими из Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> или La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обнаружены также плотные биметаллические структуры с  $d \leq 5,0$  нм, в состав которых входят оксиды лантана и меди (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) с вкраплениями Cu<sup>0</sup>.

Анализ результатов электронно-микроскопических исследований показывает, что в системе Cu-La – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет место более сильное взаимодействие, чем в случае Cu-La -SiO<sub>2</sub>: об этом свидетельствует присутствие соединения Al<sub>6</sub>Cu<sub>6</sub>La<sub>6</sub> на поверхности Cu-La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – катализатора. Следует отметить, что более слабое взаимодействие в системе М – SiO<sub>2</sub> по сравнению с М – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> установлено ранее для ряда моно- и биметаллических, в том числе и медьсодержащих нанесенных катализаторов [6].

Таким образом, установлено, что на поверхности Cu-La – катализаторов существует несколько типов моно- и биметаллических гетероатомных кластерных структур, в которых компоненты активной фазы находятся как в окисленном, так и восстановленном состоянии. Не исключена возможность частичного экранирования лантана медью. Как показано в работах [6-10], медь, обладающая низкой поверхностной энергией, способна сегрегировать на поверхность других металлов- компонентов катализаторов. Изменение структуры и состояния активных центров, определяемые природой носителя Cu-La- катализатора, приводят к изменению адсорбционных характеристик диоксида углерода и компонентов природного газа, определяют активность каталитической системы и направление процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Розовский А.Я. Основные пути переработки метана и синтез-газа. Состояние и перспективы.-Кинетика и катализ.-1999.-Т.40, №3.-С.358-371.
2. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ.-М.: Наука, 1976.- 326 с.
3. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. -М.: Наука, 1960. -290с.
4. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии.-М.: Мир, 1972. 229 с.
5. Пилянкевич А.Н. Просвечивающая электронная микроскопия. Киев: Наукова думка. 1975. 219с.
6. Закумбаева Г.Д., Шаповалова Л.Б Каталитическая переработка синтез-газа, Алматы, 2000. 249с.
7. Комова З.В., Зрелова И.П. Комплексная технология производства и утилизации медьсодержащих катализаторов // Катализ в промышленности. №4. 2002. с. 40-46
8. Sinfelt J.H., Via. G.H., Lytle F.W. Structure of bimetallic cluster. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) study of Ru-Cu clusters // J. Chem. Phys. -1980.- V.72, №9.- P. 4832-4844.
9. Sinfelt J.H., Via. G.H., Lytle F.W. Application EXAFS in catalysis. Structure of bimetallic cluster catalysts. // Catal. Rev. -1984.- V.26, №1.- P. 81-140.
10. Okuhara T., Shou Y. Activated hydroden chemisorption on Ru-Cu/SiO<sub>2</sub> bimetallic substrates. // J. Chem. Phys. -1988.- V.92, №4.- P. 4141-4244.

*Шаповалова Л.Б., Туктин Б.Т., Комашко Л.В., Шаповалов А.А.*

#### МЕТАН МЕН КӨМІРТЕГІ ДИОКСИДІНІҢ ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУІ РЕАКЦИЯСЫНДА Cu-La БИМЕТАЛДЫҚ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ ҚАСИЕТІНЕ ТАСЫМАЛДАҒЫШТЫҢ ӘСЕРІ

Метан+CO<sub>2</sub> өзара әрекеттесу реакциясында Cu-La қосметалдық катализаторының қасиетіне тасымалдағыш табиғатының әсері қарастырылды. Cu-La/ тасымалдағыш қосметалдық катализаторларда метанның көміртегі қостотығымен өзара әрекеттесуі кезінде, C<sub>1</sub>-C<sub>5+</sub> – оксигенаттарының пайда болатындығы анықталды. Электронды микроскопиялық әдіспен Cu-La/ тасымалдағыш катализаторының белсенді фазасының металдарының шашырағыштылығы мен құрылымы зерттелді.

*Shapovalova L.B., Tuktin B.T., Komashko L.V., Shapovalov A.A.*

#### THE INFLUENCE OF SUPPORT OF BIMETALLIC Cu-La – CATALYSTS IN REACTION BETWEEN CARBON DIOXIDE AND METHANE /

In this work the interaction between CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on Cu-La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu-La/ SiO<sub>2</sub> catalysts of clusters type has been studied. The complex mixture of oxygen containing organic compounds and C<sub>1</sub>- C<sub>4+</sub> oxygen containing products was formed. The structure and size of active centers of catalysts were studied by physics-chemical methods.

Ә. БАЕШОВ<sup>1</sup>, А.К. БАЕШОВА<sup>2</sup>, А. ҚОҢЫРБАЕВ<sup>1</sup>, А. ДӘУЛЕТБАЕВ<sup>1</sup>

## “ТЕМІР-ГРАФИТ” ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ЖҰБЫНДАҒЫ ЭЛЕКТР ҚОЗҒАУШЫ КҮШТІҢ ТҮЗІЛУІ

«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты»<sup>1</sup> АҚ, Алматы қ.  
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті<sup>2</sup>, Алматы қ.

Құрамында темір иондары бар аммоний хлориді ерітіндісіне салынған темір-графит гальваникалық жұбында орнығатын электр қозғаушы күштің мәндеріне әртүрлі параметрлердің әсері қарастырылды. Зерттелген гальваникалық жұпта электр қозғаушы күштің мәні 1,0В дейін жететіндігі көрсетілген.

Қазіргі күні электр энергиясына деген қажеттілік жыл өткен сайын күрт өсіп келеді. Фарадей ашқан электролиз заңдылықтарынан кейін электр тоғы мен химиялық реакциялар арасында байланыстар бар екендігі анықталды. Қандай химиялық реакциялардың нәтижесінде электр тоғын алуға болатындығы туралы ғылыми зерттеулер бүгінгі күнге дейін жалғасып келеді.

Энергетикалық мәселелерді шешудегі автономды электрохимиялық тоқ көздерінің орны ерекше. Олар – гальваникалық элементтер, аккумуляторлар және отын элементтері (топливный элемент) [1-5].

Айта кету керек, XIX ғасырдың 60-жылдарына дейін электр тоғын алу үшін тек қана гальваникалық элементтер қолданылып келген. Сол уақыттан кейін ғана тоқ алатын динамо-машиналарды ойлап таба бастаған. Динамо-машиналар арзан тоқ көзі болғандықтан, химиялық тоқ көздерінің орны біршама төмендегені белгілі.

Қазіргі кезде айнымалы тоқ беретін генераторлардан алынатын электр тоғының қуаты өндіріс және халық шаруашылығы қажеттіліктеріне толығынан жеткілікті деуге болады. Бірақ телефон, радиотехника, ғарышта, өндірісте және ауыл шаруашылығында, автономды жеңіл, ыңғайлы, сенімді электр тоқ көздерін қажет ететін аспаптар, қондырғылар өте көп және олардың саны күн санап көбеюде. Мысалы, іштен жанатын двигательдері бар машиналарға, ұшаққа, ғарыш кемелеріне, ұялы телефондарға, транзисторлы радиоқабылдағыш және теледидарға тек қана автономды химиялық тоқ көздері қажет. Автономды химиялық тоқ көздерінің осы кезде қолданылмайтын жері жоқ деуге болады.

Мардымды мөлшерде электр қозғаушы күш беретін, оңай жасауға болатын қарапайым зертханалық химиялық тоқ көзін жасау да қажетті нәрселердің бірі.

Біз ұсынып отырған жұмыста темір(II) және темір (III) иондары бар аммоний хлориді ерітіндісіне салынған темір-графит гальваникалық жұбындағы электродтардың арасында орнығатын электр қозғаушы күштің түзілу заңдылықтары қарастырылды. Графит электродында Fe(II) және Fe(III) концентрацияларының ара қатынасына сәйкес ( $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ ,  $E^0 = +0.77V$ ) тотығу-тотықсыздану әлеуеті орнығады және оның мәні Нернст тендеуімен есептеледі:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Темір иондары бар ерітіндіге салынған темір электроды бірінші текті электрод болып, сол ортадағы жағдайға байланысты белгілі бір электрод әлеуеттерінің мәні орнығады:



Нәтижесінде көрсетілген жүйеде темір мен графит электродтары арасында белгілі бір электр қозғаушы күші (ЕҚК) пайда болады. Теория тұрғысында, стандартты жағдайда төмендегідей ЕҚК мәндеріне ие болуы мүмкін:

$$\Delta E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E_{Fe^{2+}/Fe} = (0,77) - (-0,44) = 1,21B$$

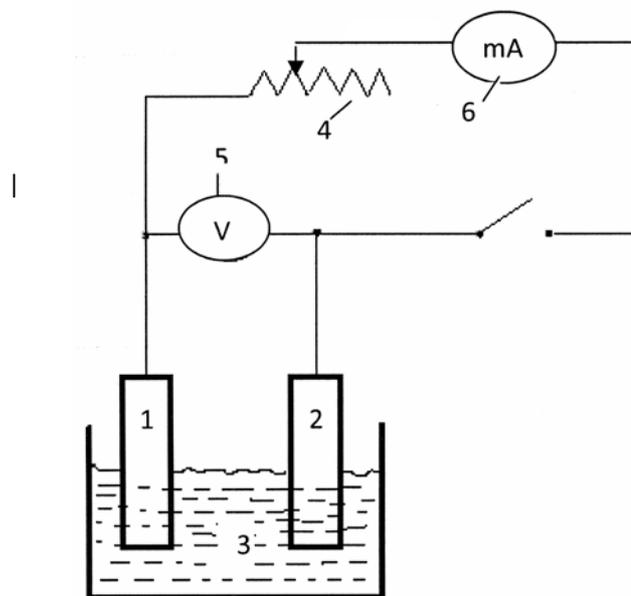
немесе

$$\Delta E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E_{Fe^{3+}/Fe} = (0,77) - (-0,04) = 0,81B$$

Демек, темір иондары бар ерітіндіге салынған темір-графит гальваникалық жұбында 0,81 – 1,21 В аралығында электр қозғаушы күш пайда бола алады. Ал қандай мөлшерде ЭҚК пайда болатындығын зертханалық эксперимент нәтижелері көрсете алады.

Зерттеулер электрод кеңістіктері бөлінбеген, көлемі 50 мл-ге тең шыны ыдыста жүргізіледі. Темір және графит электродтарының ауданы – 2см<sup>2</sup>. Тәжірибе бөлме температурасында жүргізіледі және төменде көрсетілген қондырғы арқылы жүзеге асырылады (1-сурет). Темір иондары бейтарап ортада гидратацияға түсіп кету мүмкіншілігі болғандықтан, оның гексацианды кешенді қосылыстарын қолдандық.

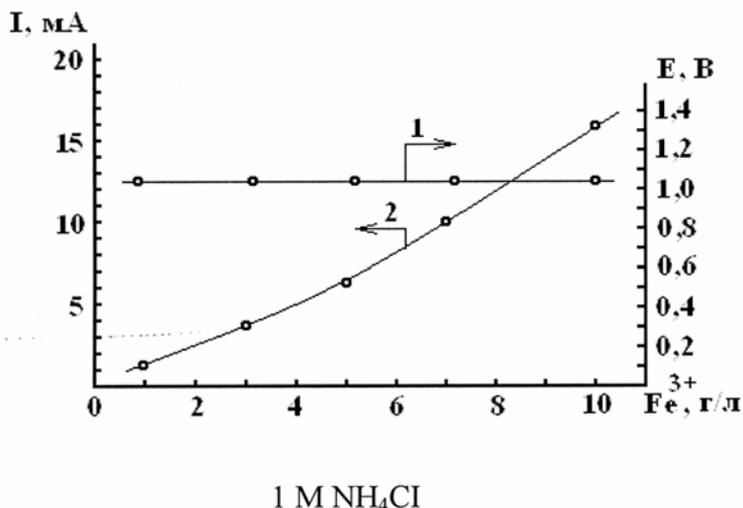
Өртүрлі параметрлердегі электр қозғаушы күштің (E) мәніне және қысқа тұйықталған кездегі ток (I) мәніне әсері зерттелінді.



**1-сурет.** Темір-графит гальваникалық жұбындағы электрохимиялық құбылыстарды зерттеуге арналған қондырғы:  
1 – темір электроды; 2 – графит электроды; 3 – құрамындағы темір иондары бар аммоний хлориді ерітіндісі;  
4 – реостат; 5 – вольтметр; 6 – миллиамперметр

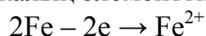
Алғашында темір-графит гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен қысқа түрде тұйықталған ток (ҚТТ) мөлшеріне темір (III) иондарының әсері қарастырылды. Темір (III) иондарының концентрациясы көбейген сайын ЭҚК мен тізбектегі ток күшінің көбейетіндігі көрсетілді (2-сурет). Темір (III) иондарының концентрациясын 2-10 г/л аралығында өзгерткенде электродтар арасында түзілетін ЕҚК-нің мәні өзгермейді (оның мәні 1003 мВ-ке тең), ал ол ҚТТ мөлшеріне мардымды әсер етеді. Темір (III) иондарының концентрациясы 2 г/л болғанда ҚТТ мәні (сыртқы кедергі R=0 болғанда) 2,5 мА болса, 10 г/л болғанда 16,0 мА-ге тең, демек 6 еседен аса артады.

Тәжірибе кезінде темір және графит электродтары салынған электролитте темір электроды еріп, электролит түбіне қара көк түсті тұнбаның түзілуі байқалады. Бұл ерітіндіге өткен темір (II) иондарының ерітінді құрамындағы кешенді темір (III) иондарымен әрекеттесіп турнбулл көгі түзілгендігін көрсетеді.

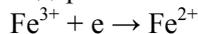


2-сурет. Темір-графит гальваникалық жұбындағы темір (III) иондарының ЭҚК (1) мен қысқа тұйықталған ток күшіне (2) әсері.

Түзілген турнбулл көгі суда ерімейді, ол бояу жасау өндірістерінде қолданылатын химиялық қосылыс. Темір-графит гальваникалық жұбындағы ЭҚК мен ток күшін тудыратын электрохимиялық үдерістерді былайша өрнектеуге болады. Темір электроды тотығып екі валентті иондарын түзе ериді, нәтижесінде гальваникалық элементтің теріс полюсі рөлін атқарады:



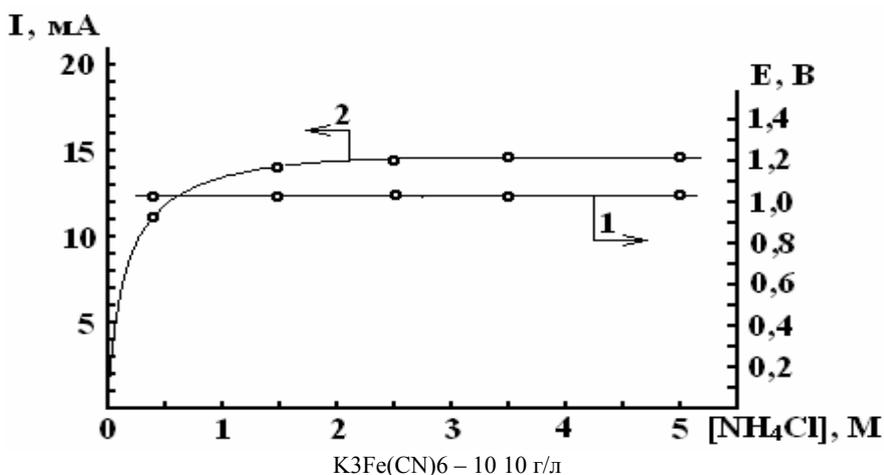
ал графит электродында үш валентті темір иондары екі валентті күйге дейін тотықсызданады:



Электролит көлеміндегі үш валентті темір иондары толық екі валентті күйге өткенде, гальваникалық элементтен алынатын токтың мәні нөлге тең болады.

Үш валентті темір электродының концентрациясы тұрақты болған кезде, екі валентті темір иондарының әсері зерттелді. Зерттеу нәтижелері темір (III) иондарының концентрациясын 10 г/л дейін өсіргенде, электродтар арасындағы электр қозғаушы күш мәнінің өзгермейтіндігін көрсетеді.

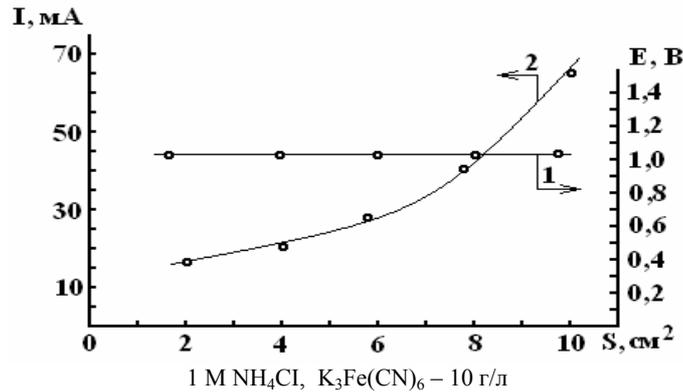
Келесі 3-суретте темір-графит гальваникалық жұбындағы ЭҚК мен тұйықталған ток күші мәндеріне аммоний хлориді концентрациясының әсері қарастырылған. Кейінгінің концентрациясының өсуі электродтар жұбындағы ЭҚК-тің мәніне әсер етпейді, ал ҚТТ мәнінің аздап өсуіне мүмкіндік туғызады. Әрине бұл гальваникалық тізбектегі электролит кедергісінің азаюымен байланысты.



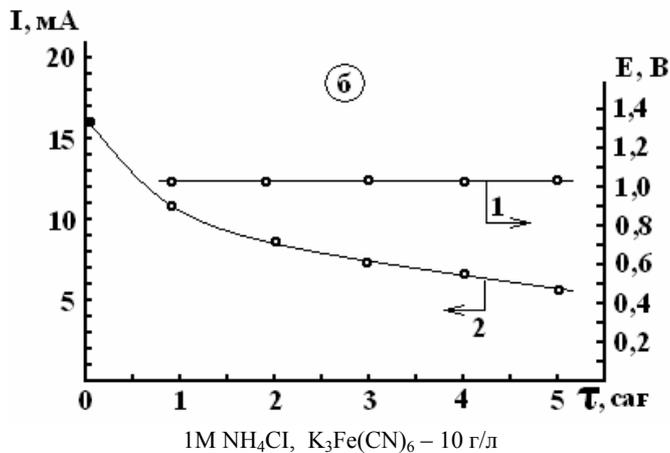
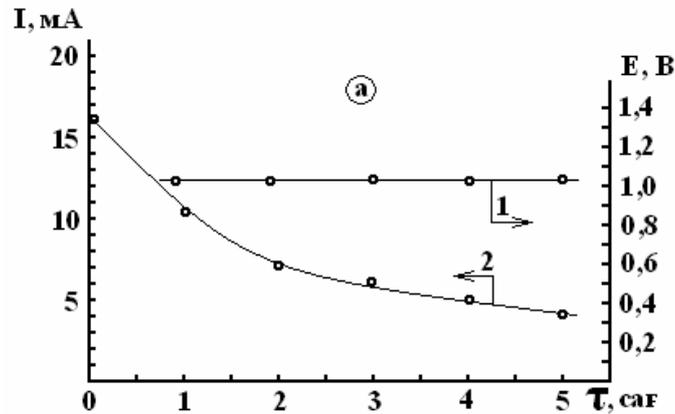
3-сурет. Темір-графит гальваникалық жұбындағы электролит концентрациясының ЭҚК (1) мен ҚТТ күші (2) мәндеріне әсері

Темір электродының ауданын өсіру, электр қозғаушы күштің мәніне әсерін тигізбейді, бірақ ол гальваникалық жұптағы тұйықталған токтың мәнін күрт өсіреді (4-сурет). Электрод ауданының 10 есе үлкеюі, тұйықталған ток мөлшерін 4 еседен артық өсіретіндігін көрсетіп отыр.

Темір-графит гальваникалық жұбының сыртқы тізбегіне жалғанған кедергінің әсері қарастырылды. Сыртқы тізбекке 5 Ом кедергі тізбектеліп жалғанған кезде электродтар арасындағы ЭҚК мәні 5 сағат бойы өзгермейді, ал ҚТТ мәні осы уақытта 16 мА-ден 4,5 мА-ге дейін төмендейді. Гальваникалық элементтің сыртқы тізбегіне 10 Ом кедергі тізбектеліп жалғанғанда да осы құбылыс байқалады, бірақ бұл кезде ҚТТ мәні аз мөлшерде азаяды. Ал сыртқы кедергінің мәні 1000 Ом болғанда, ҚТТ мәні өте аз мөлшерде төмендейді.



4-сурет. Темір-графит гальваникалық жұбындағы графит электроды беті ауданының ЭҚК (1) мен ҚТТ күшіне (2) әсері



5-сурет. Сыртқы тізбекке кедергі қосылған кездегі темір-графит гальваникалық жұбында ЭҚК (1) пен тізбектегі ток күшінің (2) уақытқа тәуелді өзгеруі: а) R = 5 Ом б) R = 10 Ом

Қорыта айтқанда, құрамында темір (III) иондары бар аммоний хлориді ерітіндісіне салынған темір-графит гальваникалық жұбы зертханада кеңінен қолдануға болатын қарапайым ток көзі рөлін атқара алатыны да көрсетілді. Көрсетілген гальваникалық жұбында электр қозғаушы күштің мөлшері 1,0 В, ал қысқа тұйықталған ток мөлшері алғашқы сәтте 8 мА/см<sup>2</sup> мәнді құрайды. Ұнтақты темір және графит электродтарын қолдану арқылы ұсынылған гальваникалық жұптың негізгі көрсеткіштерін мардымды өсіруге болады. Бұл бағытта зертханалық тәжірибелер жалғасуда.

#### ӘДЕБИЕТ

1. Кровин Н.В. Электрохимическая энергетика. -М.: Энергоатомиздат, 1991. -26с.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под. ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: Производственно-издательское предприятие “Глобус”, 1998. -302 с.:
3. Кромптон Т. Первичные источники тока / пер. С англ. – М.: Мир, 1986. -328 с.
4. Практикум по прикладной электрохимии / учеб. пособие для вузов/ Н.Г. Бахчисарайцян, Ю.Б. Борисоглебский, Г.К. Буркат и др.; Под. ред. В.Н. Варыпаева, В.Н. Кудрявцева. -3-е изд., перераб., -Л.: Химия, 1990. -304с.
5. Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока / Учебник для учащихся техникумов. –М.: Высш. школа, 1980. -423с.

#### REFERENCES

1. Krovin NV Electrochemical energy,-M.:Energoatomizdat, 1991. -26p.
2. S.S. Vinogradov, Environmentally safe galvanic production. / edited by professor V.N. Kudryavtseva – M.: production and publishing company “Globus”, 1998.-302p.:
3. Krompton T. primary source of current: trans. from eng. – M.: World, 1986. – 328p.
4. Workshop on Applied Electrochemistry: A manual for universities / N.G. Bahchisaraytsyan, J.B. Boris, G.K. Burkat and others; edited by V.N. Varypaeva, V.N. Kudryavtseva. 3rd revised edition,-L.: Chemistry, 1990. – 304p.
5. Zaretsky S.A., Suchkov V.N., Zhivotinsky P.B., Electrochemical technology of inorganic substances and chemical power sources: a textbook for students of technical schools. – M.: Higher. School, 1980. – 423p.

*Баяшов А.<sup>1</sup>, Баяшова А.К.<sup>2</sup>, Конурбаев А.<sup>1</sup>, Даулетбаев А.<sup>1</sup>*

#### ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЕ “ЖЕЛЕЗО-ГРАФИТ”

Показано влияние различных параметров на величину электродвижущей силы, формирующейся в гальванической паре “железо-графит” в растворе хлорида аммония в присутствии ионов железа. Показано, что в вышеуказанной гальванической системе величина электродвижущей силы достигает 1,0 В.

*Bayeshov A., Bayeshova A.K., Konurbayev A., Dauletbayev A.*

#### FORMATION OF THE ELECTROMOTIVE POWER IN GALVANIC “IRON-GRAPHITE” COUPLE

Influence of various parameters on value of the electromotive power which is forming in galvanic “iron-graphite” couple in solution of ammonium in the presence of iron ions is shown. It is shown that at above system of galvanic electromotive force value reaches 1.0 V.

Ә.Б. БАЕШОВ, Б.Э. МЫРЗАБЕКОВ

## СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ СЕЛЕН (IV) ИОНДАРЫНЫҢ ӘРТҮРЛІ ЭЛЕКТРОДТАРДАҒЫ КАТОДТЫ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

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

*Se(IV) иондарының әртүрлі (графит, темір, титан) электродтарда қышқылды және нейтралды орталардағы катодты тотықсыздануы зерттелді. Зерттеу нәтижесінде титан катодында барлық жағдайда, ал темір электродында қышқылды ортада 1,8-2,2В кернеу бергенде қызыл аморфты селен түзілетіндігі және графит электродының р-типті селенмен қапталуына орай катодтық үдерістің тежелетіндігі анықталды.*

Халкогендердің өкілі болып табылатын селен – технологиялық және биологиялық маңызды элементтердің бірі. Селен элементімен жартылайөткізгіш технологиясы, целлюлозды-қағаз, минералды тыңайтқыштар және түсті металлургия өндірістері тығыз байланысты. Бұл элементтің биологиялық маңыздылығы оның адам ағзасындағы күшті табиғи антиоксидант қызметін атқаратындығы және де метаболизм үдерісіне қатысып ағзаның иммунологиялық жүйесін күшейтіп оны қолдайтындығы. Дегенмен селен – адам ағзасы үшін қауіпті. Оның ағзаға қауіпсіз тәуліктік қажеттілігі – 50–220 мкг. Осыған орай селеннің жетіспеушілігі ғана емес, әртүрлі өндіріс орындарынан шығатын селен қосылыстары қалдықтарының крошаған ортаға тасталуы адам өмірі үшін қауіпті аурулардың тууына алып келеді. Сондықтан қазіргі таңда құрамында селені бар қалдықтарды әртүрлі әдістермен залалсыздандырып, олардан селеннің пайдалы қосылыстарын алу жұмыстары жүргізілуде.

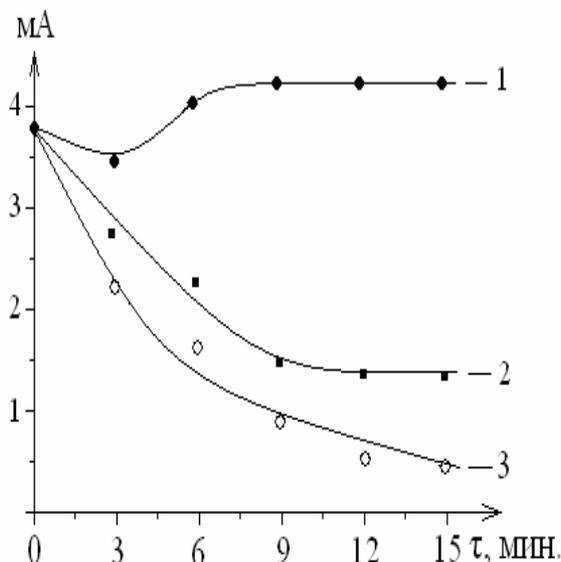
Қазіргі заман техникасының сұранысына көп ие болып жүрген бұл элементке және оның қосылыстарына қойылатын негізгі талап олардың өте таза болуы. Аталған элементтің қолданылу кеңістігі ұлғайған сайын оның химиялық, физика-химиялық және электрохимиялық қасиеттерін зерттеу қажеттілігі және олардың таза немесе тазалығы өте жоғары қосылыстарын алу технологиясын жасау мәселелері туындап отыр.

Осыған орай біздің жұмысымызда тазалығы өте жоғары өнім алуға мүмкіндік беретін электрохимиялық әдіспен селеннің катодты поляризациясы зерттелінді.

Периодтық кестедегі (VI) топ элементтері S, Se, Te қатары бойынша электр өткізгіштік қасиетін қарастырсақ, күкірттің – диэлектрик, селеннің – жартылай өткізгіштік, ал теллурдың металл секілді электр өткізгіш қасиеті бар екендігін байқаймыз. Селеннің осы жартылай-өткізгіштік және фотосезімталдық қасиеті оның электрохимиялық жағдайына өте күшті әсерін тигізеді.

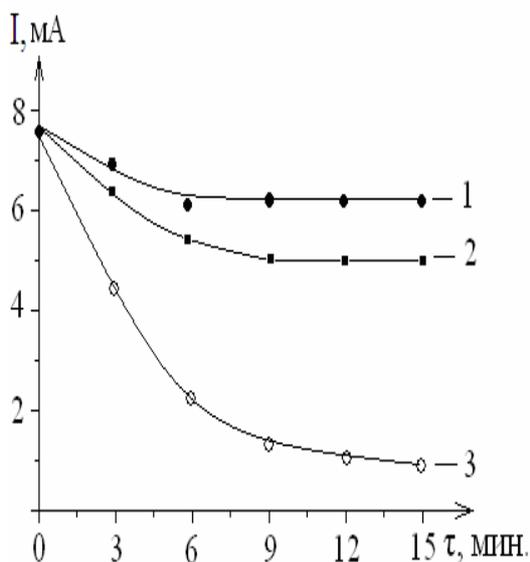
Күкірт қышқылының 0,1н концентрациясында селен (IV) иондарының катодты поляризациясы кезінде түзілетін “n” және “p”-типті селеннің электрохимиялық қасиеттері зерттелген. Зерттеу нәтижесінде “n”-типті селеннің катодты поляризациясына жарықтың әсер етпейтіндігін, ал “p”-типті селеннің катодты поляризация әлеуетінің мәнін күрт төмендететіндігін байқаған [1,3,5].

Біздің жұмысымызда селен (IV) иондарының 1М күкірт қышқылы ерітіндісінде титан (Ti), темір (Fe), графит (C) электродтарына 1.6В кернеу беру кезіндегі катодты тотықсыздануы зерттелінді. 1-суретте (2,3-қисықтары) көрініп тұрғандай темір және графит электродтарында уақыт өте ток күшінің мәні күрт төмендеуі орын алады, ал электрод беті сұр түсті селенмен қапталатындығы анықталды. Қосымша электрод ретінде – платина пластинкасы қолданылды. Бұл электролиз барысында электродтардың “p”-типті селенмен қапталуына орай, ток өткізгіштігінің күрт төмендеуіне байланысты.



**1-сурет.** Селен (IV) иондарының қышқылды ортада әртүрлі электродтарда тотықсыздану тоғының уақытқа байланысты өзгеруі. ( $V = 1.6V$ ,  $H_2SO_4 = 1M$ ,  $Se(IV) = 1M$ ,  $t = 25^\circ C$ ). Электродтар: 1 – титан, 2 – темір, 3 – графит

Ал титан электродында электролиздің алғашқы үшінші минутына дейін ток мәнінің төмендеуі жүріп (1-сурет, 1-қисығы), ары қарай электрод бетінде ток мәнінің белгілі мөлшерге дейін қайта өсуі байқалады. Титан электродының бетінде қызыл түсті аморфты селен ұнтақтары түзілетіндігі анықталды. Бұл құбылысты катодты поляризация кезіндегі титанның титан (III) иондарын түзе еритіндігімен түсіндіруге болады [6].



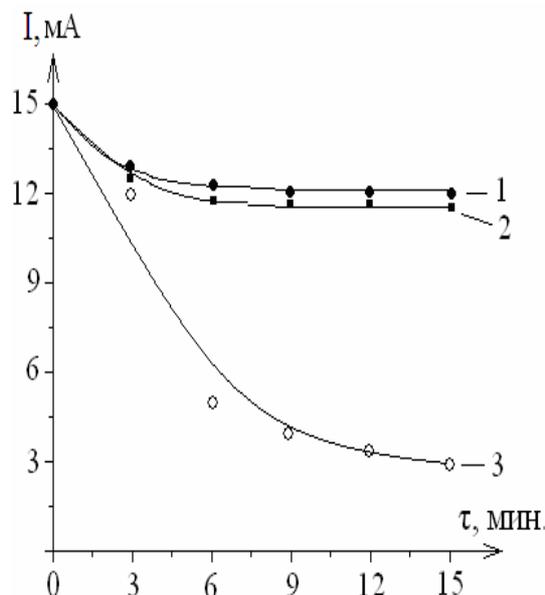
**2-сурет.** Селен (IV) иондарының әртүрлі электродтардағы тотықсыздану тоғы мәнінің уақытқа байланысты өзгеруі. ( $V = 1.8V$ ,  $H_2SO_4 = 1M$ ,  $Se(IV) = 1M$ ,  $t = 25^\circ C$ ). Электродтар: 1 – титан, 2 – темір, 3 – графит

Электролиз барысында электродтар аралығындағы кернеуді 1,8-2,2 В жоғарылатқанымызда ( 2 және 3 сурет – 1,2 тәуелділіктері) Ті және Fe электродтарында бірден қызыл түсті аморфты селен түзіліп, ток күшінің мәні алғашқыда аздап төмендеп, ары қарай өзгеріске ұшырамайтындығы анықталды. Бұл жағдайларда да графит электродында алғашқыдағыдай электрод бетінің металдық селенмен қапталуы орын алды.

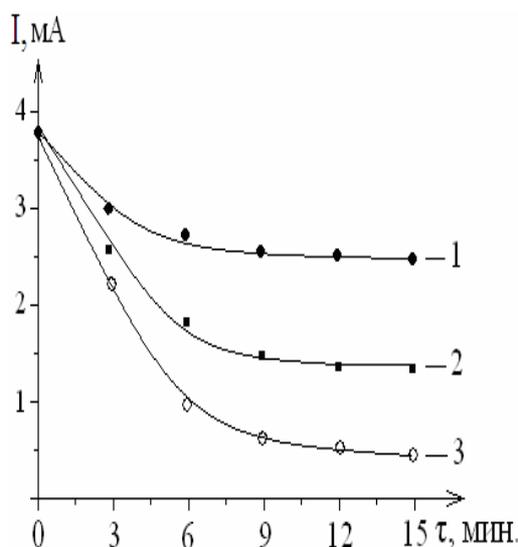
Электролиздің жағдайына, электролиттің құрамына және температурасына қарай электролит құрамындағы селенді қызыл аморфты, сұр түсті гексогональді немесе осы екеуінің аралас

түрлендірілген қоспасы түрінде тотықсыздандыруға болатындығы белгілі [2,3]. Сонымен қатар селеннің катодты поляризациясына электрод материалының табиғаты да үлкен әсер ететіндігі көрініп тұр.

Электролизді  $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$  ерітіндісінде аталған электродтарда (Ti, Fe, C), селен (IV) иондарының катодты поляризациясын зерттегенімізде, электродтар аралығындағы кернеуді  $1,6\text{В}$ -тан  $2,2\text{В}$ -қа арттырғанда титан электродында үш жағдайда да бастапқыда сұр, уақыт өте қызыл түсті аморфты селеннің түзілетіндігі және ток мәні бастапқы кезде белгілі бір мәнге дейін төмендеп, кейін өзгеріске ұшырамайтындығы анықталды. Ал бұл ортада үш жағдайда да Fe және C электродтары бірден сұр түсті селенмен қапталатындығы байқалды.

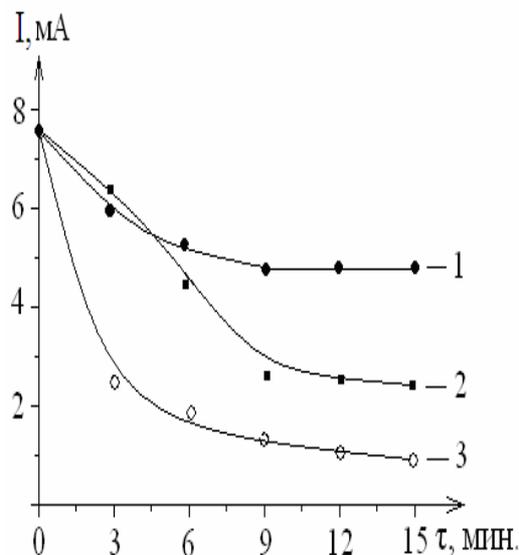


**3-сурет.** Селен (IV) иондарының әртүрлі электродтардағы тотықсыздану тогының уақытқа байланысты өзгерісі. ( $V = 2,2\text{В}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{M}$ ,  $\text{Se(IV)} = 1\text{M}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ). Электродтар: 1- титан, 2- темир, 3- графит

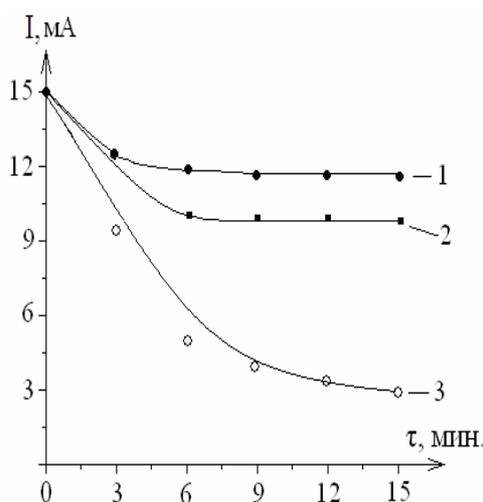


**4-сурет.** Селен (IV) иондарының әртүрлі электродтарда нейтралды ортада тотықсыздану тогы мәнінің уақытқа байланысты өзгеруі. ( $V = 1,6\text{В}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,5\text{M}$ ,  $\text{Se(IV)} = 1\text{M}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ). Электродтар: 1 – титан, 2 – темир, 3 – графит

[4] автордың еңбегінде нейтралды ортада темир электродында селен (IV) иондарының поляризация жоқ кезде цементацияланатындығы туралы мәліметтер келтірілген.



**5-сурет.** Селен (IV) иондарының тотықсыздану тоғы мәнінің әртүрлі электродтарда натрий сульфаты ерітіндісінде уақытқа байланысты өзгерісі. ( $V = 1.8\text{В}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,5\text{М}$ ,  $\text{Se(IV)} = 1\text{М}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ).  
Электродтар: 1 – титан, 2 – темір, 3 – графит



**6-сурет.** Селен (IV) иондарының тотықсыздану тоғы мәнінің әртүрлі электродтарда нейтралды ортада уақытқа байланысты өзгерісі. ( $V = 2.2\text{В}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,5\text{М}$ ,  $\text{Se(IV)} = 1\text{М}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ). Электродтар: 1 – титан, 2 – темір, 3 – графит

Біз электролизді қышқылды ортада мыс электродында селен (IV) иондарының катодты поляризациясын қарастырған болатынбыз. Бірақ мыс электродын электролитке батырған сәтте бірден селеннің цементациялануына байланысты электрод пассивацияланып бірден электролиз жүрмей қалды.

Сонымен біздің жұмысымызда селен (IV) иондарының әртүрлі электродтарда катодты тотықсыздануы, электродтарға әртүрлі кернеу беру арқылы зерттелінді. Зерттеу нәтижесінде титан катодында барлық жағдайда, ал темір электродында қышқылды ортада 1,8-2,2В кернеу бергенде қызыл аморфты селен түзілетіндігі және графит электродының “р”-типті селенмен қапталуына орай катодтық үдерістің тежелетіндігі анықталды.

#### ӘДЕБИЕТ

1. Gobrecht H., Kuhnies R., Tounsend A. Ztschr. Electrochem., 63, 541, 1959.
2. Graham A.K., Pinkerton H.Z., Boyd H.J., Electrochem J. Sos., 106, 651, 1959.
3. Баешов А.Б., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 172 с.

4. Кузнецов В.В., Коньшина Э.Н., Карасик А.С. Ученые записки Пермского ун-та, 1968. №194. С. 27.
5. Абраров О.А., Бигелиев В.М. Электроосаждение селена и теллура. Ташкент: ФАН, 1976. 96 с.
6. Баешов А., Кожанов Б., Букетов Е.А. Об анодном пике на катодной потенциодинамической кривой титанового электрода в кислой среде // ДАН СССР. 1982. Т.265. №1. С.113-115.

#### REFERENCES

1. H. Gobrecht, R. Kuhnkies, A. Tounsend, Ztschr. *Electrochem*, **1959**, 63, 541 (in Russ.).
2. A.K. Graham, H.Z. Pinkerton, H.J. Boyd, J. *Electrochem, Sos.*, **1959**, 106, 651 (in Russ.).
3. Baeshov A. B., Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I. *Alma-Ata, Nauka*, **1989**, 172 (in Russ.).
4. V.V. Kuznecov, Je.N. Kon'shina, A.S. Karasik, *Uchenye zapiski Permskogo Un-ta*, **1968**, №194, 27 (in Russ.).
5. Abrarov O.A., Bigeliev V.M. *Tashkent, FAN*, **1976**, 96 (in Russ.).
6. Baeshov A., Kozhanov B., Buketov E.A. *DAN SSSR*, **1982**, t.265, №1, 113-115 (in Russ.).

*Baeshov A.B., Myrzabekov B.Э.*

#### КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Se(IV) НА РАЗНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

АО «ИОКЭ им. Д. В. Сокольского» г. Алматы

Исследовано катодное восстановление Se(IV) на разных электродах (железный, титановый и графитовый) в кислых и нейтральных растворах. Показано, что на титановом электроде селен восстанавливается в виде красного аморфного, в кислой среде на железном электроде его восстановление протекает при напряжении 1,8-2,2В. Установлено, что графитовый электрод покрывается селеном "р"-типа, вследствие чего идет торможение катодного процесса.

*Baeshov A.B., Myrzabekov B. E.*

#### CATHODIC REDUCTION OF Se (IV) ON DIFFERENT ELECTRODES IN WATER ENVIRONMENTS

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry

Investigated the cathodic reduction Se (IV) at different electrodes (iron, titanium and graphite) in acidic and neutral solutions. It is shown that the titanium electrode selenium recovered as a red amorphous, in the acidic environment of the iron electrode his recovery proceeds at a voltage of 1.8-2.2 V. Found that the graphite electrode coated with selenium "p"-type, resulting in inhibition of the cathodic process.

А.К. ЖАРМАГАМБЕТОВА, А.С. АУЕЗХАНОВА,  
К.С. СЕЙТКАЛИЕВА, Б.Н. КАСЫМХАНОВ,

## СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИСАХАРИДАМИ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ

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

В работе рассмотрены каталитические свойства нанесенных на оксид цинка наночастиц палладия, стабилизированных полисахаридами (ПС). Содержание палладия в образцах варьировалось от 0,1 до 1,0%. Оптимальную активность, селективность и стабильность в процессе гидрогенизации сложного ацетиленового спирта – 3,7,11,15-тетраметилдодецин-1-ола-3 до олефинового производного показал 0,5% Pd-ПС/ZnO катализатор. Методом электронной микроскопии показаны изменения поверхности образцов катализаторов при многократном проведении реакции гидрогенизации.

Селективное гидрирование сложных ацетиленовых спиртов применяется для получения лекарственных препаратов и биологически активных веществ различного действия [1,2]. Эти процессы обычно осуществляются в жестких условиях, с достаточно низким выходом целевых продуктов – олефиновых спиртов. В связи с этим создание эффективных, высокоселективных и стабильных гетерогенных катализаторов гидрирования в мягких условиях является важной практической задачей.

В последнее десятилетие наблюдается существенный прогресс в направлении создания модельных катализаторов с заранее заданными свойствами (наноразмерными частицами активной фазы определенной формы и структуры) [3]. Особенностью таких частиц является их чувствительность к наличию примесей, а также к повышению концентрации и температуры; под влиянием любого из этих факторов наночастицы необратимо связываются друг с другом [4]. Низкая стабильность из-за высокой реакционной способности и стремление к агрегации является одним из препятствий к широкому применению наночастиц в катализе. Пассивация наночастиц с сохранением высокой активности катализатора решается путем стабилизации металла на определенных стадиях приготовления каталитической системы. В качестве стабилизаторов используют как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные органические соединения. Изучение каталитических свойств наноразмерных частиц благородных металлов, стабилизированных в наноструктурированной матрице полимера, показало перспективность применения этих систем в реакциях селективного гидрирования [3-9].

### Экспериментальная часть

Палладийсодержащие комплексы Pd(II) готовились методом адсорбции водного раствора соли палладия ( $\text{PdCl}_2$ ) на полимермодифицированную поверхность оксида цинка при комнатной температуре и постоянном перемешивании по разработанной ранее методике [10, 11]. В качестве полимеров-модификаторов были использованы пектин (пектовая кислота ПК) и желлан (Г), формулы которых представлены на рисунке 1.

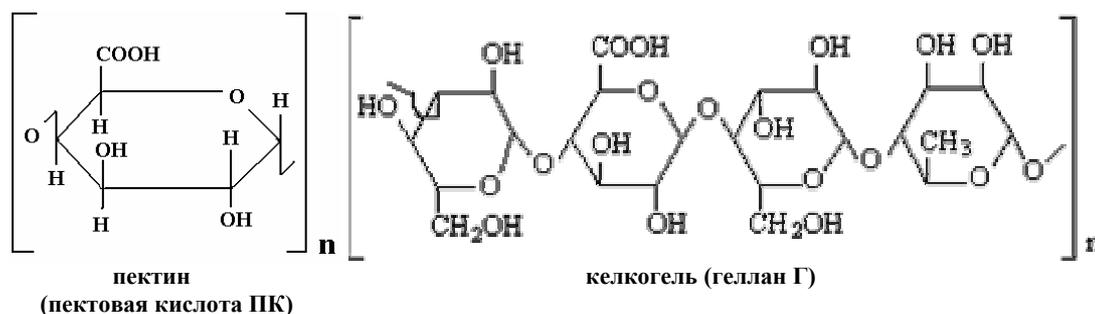


Рис. 1. Формулы полимеров – модификаторов

Количество палладия в катализаторах варьировалось от 0,1 до 1,0%. Разработанные каталитические системы тестировались в гидрировании 3,7,11,15-тетраметилдодецин-1-ола-3 (ацетиленового спирта  $C_{20}$ ) в мягких условиях при атмосферном давлении водорода и температуре 40°C. Гидрирование ацетиленовых спиртов проводили на установке для жидкофазного гидрирования при атмосферном давлении водорода. Навеску катализатора (0,05г) помещали в реактор «утку», вносили 25 мл растворителя (этанол), промывали систему водородом (1литр), затем катализатор при встряхивании насыщали водородом в течение получаса и вводили гидрируемое вещество (ацетиленовый спирт  $C_{20}$ ). Определение скорости реакции осуществляли волюметрическим методом по поглощению водорода. Анализ ацетиленового спирта  $C_{20}$  и продуктов его гидрирования проводили по методике на газожидкостном хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали универсальную капиллярную колонку для органических соединений из меди длиной 50 м и внутренним диаметром 0,20мм. Температура термостата 90°C, испарительной камеры – 180°C, газ-носитель – гелий. Величина вводимой пробы – 0,2 мкл.

### Результаты и их обсуждение

Процесс гидрирования  $C_{20}$  ацетиленового спирта на 1%Pd-ПК/ZnO катализаторе протекает с высокими скоростями и достаточно высокой стабильностью (табл. 1). Однако селективность процесса по олефиновому спирту достаточно низкая (49,9%), т.е. 3,7,11,15-тетраметилгексадецен-1-ола-3 без десорбции в реакционную среду из-за диффузионных ограничений полимерной сеткой восстанавливается до 3,7,11,15-тетраметилгексадеканола-3.

Уменьшение содержания металла в катализаторах с 1,0 до 0,1 приводит к значительному снижению скорости реакции, но селективность процесса проходит через максимум, приходящийся на 0,5%-ный катализатор (табл. 1).

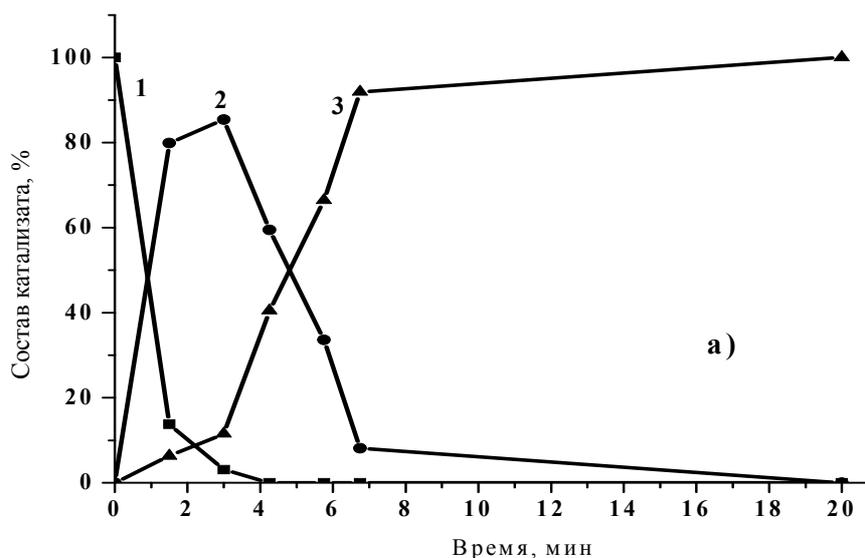
По данным хроматографического анализа уже через 4 минуты после начала реакции весь ацетиленовый спирт восстановился до олефинового (рис. 2), содержание предельного спирта к моменту максимального образования алкенола не превышает 10-12%.

**Таблица 1.** Гидрирование  $C_{20}$  ацетиленового спирта (0,75 мл) в присутствии Pd-ПК/ZnO и Pd-Г/ZnO катализаторов

% содержание палладия	$W \cdot 10^2$ , моль/с	S, %	TON
Pd-ПК/ZnO			
0,1	0,8	66,1	-
0,3	1,7	58,3	550
0,5	6,6	85,4	33000
1,0	14,8	49,9	10000
Pd-Геллан/ZnO			
0,5	4,7	96,2	27000
Примечание – катализатор-0,05г; растворитель этанол-25мл; T-40°C; P-1атм			

После заметного снижения скорости реакции (после введения 39 порции алкинола) катализатор извлекался из реактора и промывался водой, после чего скорость процесса значительно возрастала (с  $5,2 \cdot 10^{-2}$  моль/с до  $15,1 \cdot 10^{-2}$  моль/с). Аналогичная процедура осуществлялась и после гидрирования 57 и 64 порции  $C_{20}$ . Количество каталитических циклов на 1 атом палладия (TON) на данном катализаторе достигает 33000 (табл. 1). Всего на 0,05 г 0,5%Pd-ПК/ZnO катализатора прогидрировано 64 порций, что составляет 48 мл субстрата на навеске катализатора 0.05 г.

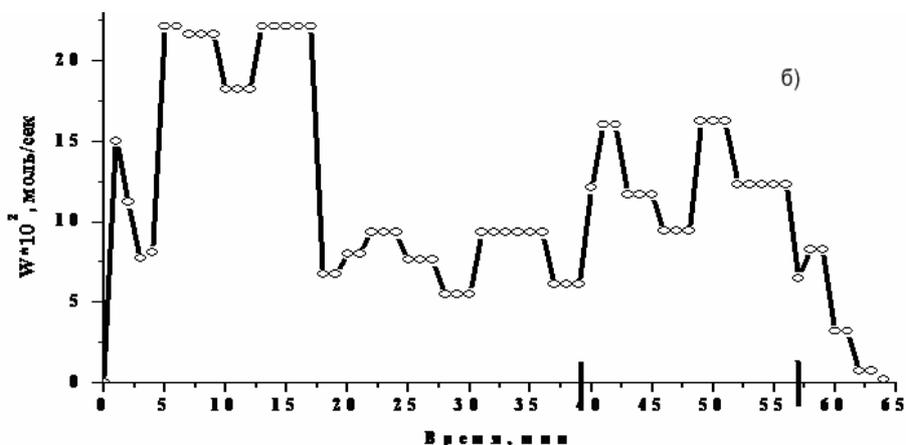
Геллановый комплекс палладия, нанесенный на оксид цинка содержание Pd 0,5%, активнее и селективнее пектинового (табл.1). Данный катализатор также показал высокую стабильность (TON= 27 000).



Условия опыта: катализатор-0,05г; растворитель этанол-25мл; T-40<sup>0</sup>C; P-1атм, 1 порция субстрата – 0,75 мл

Рис. 2. Диаграмма состава реакционной смеси гидрирования C<sub>20</sub> ацетиленового спирта в присутствии 0,5%Pd-ПК/ZnO

Данный катализатор показал и наивысшую стабильность при многократном использовании в процессе гидрирования последовательных порций ацетиленового спирта C<sub>20</sub> (рис. 3).

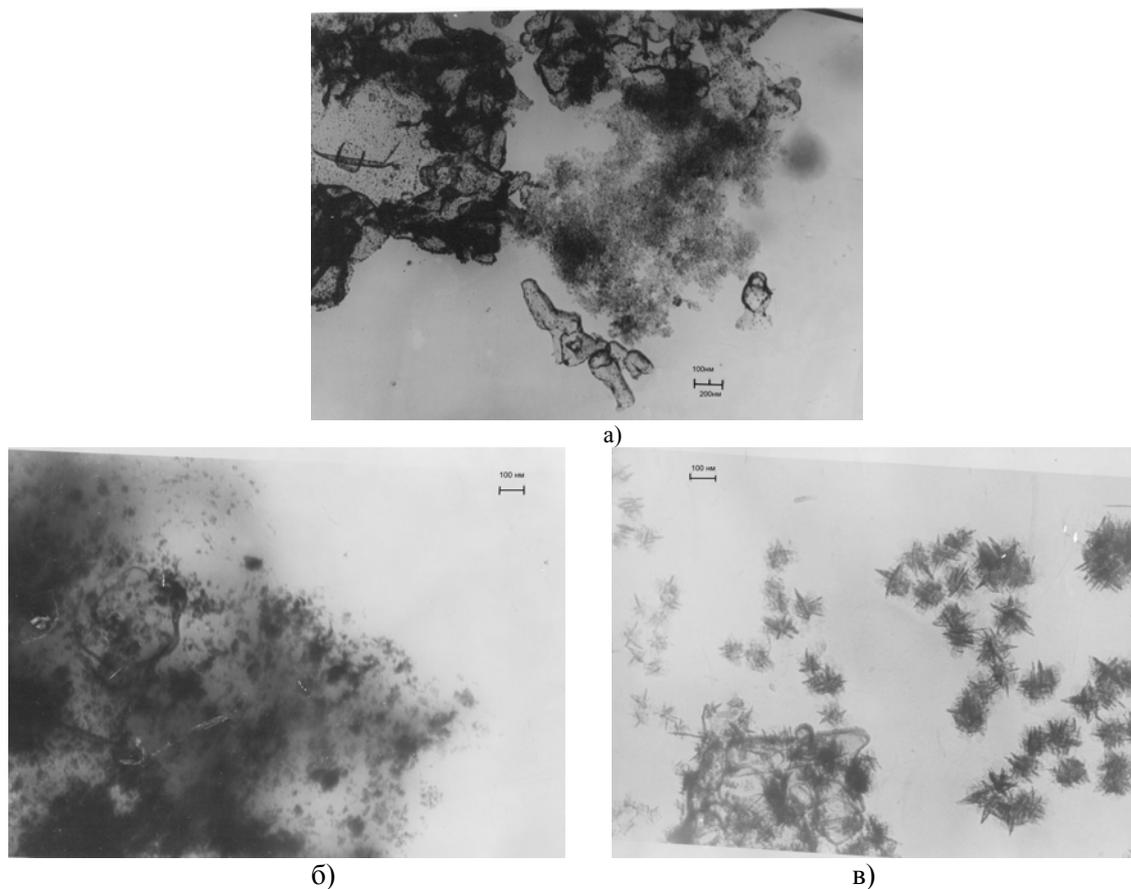


Условия опыта: катализатор-0,05г; растворитель этанол-25мл; T-40<sup>0</sup>C; P-1атм

Рис. 3. Скорость гидрирования последовательных порций ацетиленового спирта C<sub>20</sub> в присутствии 0,5%Pd-ПК/ZnO катализатора

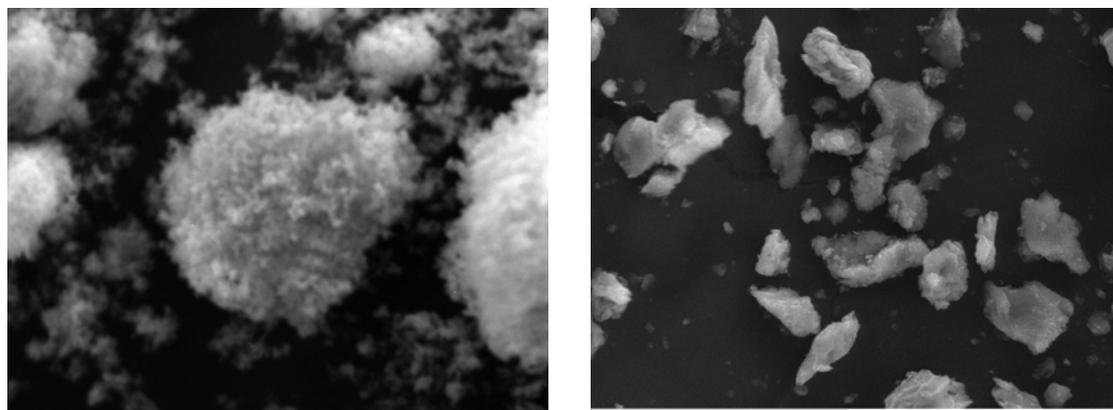
Исследования 0,5%Pd-ПК/ZnO системы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что в исходной системе палладий встраивается в объемную полимерную матрицу, закрепленную на носителе в виде равномерно распределенных частиц металла с размерами 1-2 нм (рис. 4, а). На микрофотографиях образцов, снятых после гидрирования 39 и 57 порции, заметно изменение текстуры активных центров ПМК – происходит набухание полимерной матрицы, которая остается закрепленной на поверхности оксида цинка.

По данным микродифракции, в этих образованиях обнаружен палладий в виде PdH, что дает возможность предполагать, что процесс на таких катализаторах осуществляется по обычному механизму гидрогенизации на полимерметаллических катализаторах [12].



**Рис. 4.** Микрофотографии (ПЭМ) Pd-Γ/ZnO катализатора: а – исходный; б – после гидрирования 57 порции; в – после гидрирования 64 порции

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) обнаружено значительное изменение структуры поверхностных металл-полимерных образований после гидрирования. Так, в исходном катализаторе (рис. 4,а) полимер-металлические комплексы формируют объемные шарообразные структуры, внутри которых (данные ТЭМ) находятся наночастицы металла. После многократного использования катализатора наблюдается значительное уменьшение размеров таких образований и их сжатие, что, по нашему мнению, обусловлено изменением реакционной среды – накоплением в реакторе олефинового спирта сложного строения, в котором резко снижается набухаемость гидрофильного пектина.



**Рис.5.** Микрофотографии (СЭМ) Pd-ПК/ZnO катализатора, а – исходный; б – после гидрирования 64 порций C<sub>20</sub>

Таким образом, модифицирование классических нанесенных катализаторов полисахаридами приводит к формированию систем с равномерно распределенными в полимерной матрице наночастиц металлов, в частности, палладия. Закрепление на оксид цинка происходит за счет кооперативных взаимодействий оксигрупп геллана и пектина с поверхностью носителя, а также с ионами палладия. В процессе гидрирования последний восстанавливается до нульвалентного состояния [12]. Полученные катализаторы проявляют высокую активность, селективность и стабильность в процессе гидрогенизации сложного алкинола – 3,7,11,15-тетраметилдодецин-1-ола-3 в соответствующий алкенол, который используется в тонком органическом синтезе для производства биологически активных веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сульман Э.М., Попов О.С., Самохвалов Г.И. Некоторые методы селективного получения полупродуктов синтеза витаминов и гормональных препаратов // Катализ и катал. процессы производства химико-фармакологических препаратов.-1985.-Т.2.– С.93-96.
2. Жаксибаев М.Ж., Жармагамбетова А.К., Пак А.М. Селективное и стереоселективное гидрирование ацетиленовых производных на медных и палладиевых нанесенных катализаторах. – Алматы, 2008. – 256с.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах.- Москва: Химия, 2000. – 672 с.
4. Li Y., Hong X. M., Collard D. M., El-Sayed M. A. Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Aqueous Solution // Org. Lett. – 2000. – Vol. 2, № 15. – P. 2385.
5. Somorjai G. A., Contreras A. M., Montano M., Rioux Robert M. Clusters, surfaces, and catalysis // PNAS Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2006. – Vol. 103, № 28. – P. 10577-10583.
6. Hoefelmeyer J. D., Niesz K., Somorjai G. A., Don Tilley T. Radial Anisotropic Growth of Rhodium Nanoparticles // Nano Lett. – 2005. – Vol. 5, № 3. – P. 435–438.
7. Rioux R. M., Song H., Hoefelmeyer J. D., Yang P., Somorjai G. A. High-Surface-Area Catalyst Design: Synthesis, Characterization, and Reaction Studies of Platinum Nanoparticles in Mesoporous SBA-15 Silica // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109, № 6. – P. 2192–2202.
8. Голубева Н.Д., Дюсеналин Б.К., Селенова Б.С., Помогайло А.Д., Жармагамбетова А.К., Джардималиева Г.И. Гибридные полимер-иммобилизованные наночастицы Pd: получение и каталитические свойства //Кинетика и катализ.-2011.-Т.52, №2, 250-259.
9. Жармагамбетова А.К. Катализаторы гидрогенизации на основе наночастиц металлов, протектированных полимерами. Глава 5 в Кн. «Полимер-протектированные наночастицы металлов». – Алматы, 2010. – С. 231-268.
10. Патент РК № 10073, (15.02.06). Катализатор для гидрирования 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 и способ его получения / Жармагамбетова А.К. Курманбаева И.А., Селенова Б.С.
11. Патент РК № 12356 (15.02.06) Катализатор для гидрирования ацетиленового спирта C<sub>15</sub> и способ его получения / Жармагамбетова А.К. Курманбаева И.А
12. Zharmagambetova A., Mukhamedzhanova S., Selenova B and etc. 2- Propen –1 –ol hydrogenation and isomerization on polymer–palladium complexes : effect of polymer matrix // Journal of Mol. Catal.- 2001.-Vol.177, №.1. -P. 165 –170.

#### REFERENCES

1. Sulman E.M., Popov O.S., Samohvalov G.I. Katalis and katal. Proc. Proizvodstva himiko-farmokologicheskikh preparatov.1985.2.93-96 (in Russ).
2. Zhaksibaev M.Zh., Zharmagambetova A.K., Pak A.M.Almaty.256 (in Russ).
3. Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. 2000. 672 (in Russ).
4. Li Y., Hong X. M., Collard D. M., El-Sayed M. A. Org. Lett. 2000. 2,15. 2385.
5. Somorjai G. A., Contreras A. M., Montano M., Rioux Robert M. PNAS Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2006. 103, 28.10577-10583.
6. Hoefelmeyer J. D., Niesz K., Somorjai G. A., Don Tilley T. Nano Lett. 2005. 5, 3. 435–438.
7. Rioux R. M., Song H., Hoefelmeyer J. D., Yang P., Somorjai G. A. J. Phys. Chem. B.2005. 109, 6. 2192–2202.
8. Golubeva N.D., Dyusenalin B.K., Selenova B.S., Pomogailo A.D., Zharmagambetova A.K., Dzhardimalieva G.I. Kinetika i kataliz.2011.52,2. 250-259.
9. Zharmagambetova A.K.Aلماتي.2010. 231-268.
10. Zharmagambetova A.K., Kurmanbaeva I.A., Selenova B.S Patent RK10073,15.02.06.
11. Zharmagambetova A.K., Kurmanbaeva I.A. Patent RK12356,15.02.06.
12. Zharmagambetova A., Mukhamedzhanova S., Selenova B and etc. Journal of Mol. Catal. 2001.177, 1.165 –170.

*Жармагамбетова А.Қ., Ә.С. Әуезханова, Қ.С. Сейітқалиева, Б.Н. Қасымханов,*

ГИДРОЛЕУДІҢ ПОЛИСАХАРИДТЕРМЕН ТҰРАҚТАНДЫРЫЛҒАН  
НАНОӨЛШЕМДІ ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

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

Полисахаридтермен (ПС) тұрақтандырылған цинк тотығына бекітілген палладий нанобөлшек-терінің каталитикалық қасиеттері қарастырылған. Үлгілердің құрамында палладийдің мөлшері 0,1-ден 1,0 дейін өзгертілді. Күрделі ацетилен спиртті – 3,7,11,15-тетраметилдодецин-1-олді-3 олефин туындыларына дейін гидрогендеу үдерісінде оңтайлы белсенділікті, селективтілікті және тұрақтылықты 0,5% Pd-ПС/ZnO катализатор көрсетті. Электронды микроскоп әдісі арқылы гидрогендеу реакцияны көп рет жүргізгенде катализаторлардың өзгерістері анықталды.

*Zharmagambetova A. Auyezkhanova A., Seitkalyeva K., Kasymhanov B.*

NANOSIZED PALLADIUM CATALYSTS STABILIZED WITH  
POLYSACCHARIDES FOR HYDROGENATION

JSC " D. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, ", Almaty

Catalytic properties of polysaccharides stabilized palladium nanoparticles supported on ZnO have been studied.. Palladium content in the samples ranged from 0.1 to 1.0%. Optimum activity, selectivity and stability in the hydrogenation of complex acetylene alcohol ( 3,7,11,15-tetramethyldodecane-1-ol-3 to the olefin derivative was achieved on 0.5% Pd-PS/ZnO catalysts. Electron microscopy shows the changes of catalysts' surface during their multiple using in the hydrogenation reaction.

С.Ж. ЖУМАГАЛИЕВ, К.И. ДЮСЕНГАЛИЕВ, Б.И. КУАНЫШЕВ,  
Д.М. МАЛИКОВА, А.Т. САГИНАЕВ, Т.П. СЕРИКОВ

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛМЕРКАПТАНОВ И ДИАЛКИЛДИСУЛЬФИДОВ

Атырауский институт нефти и газа, г. Атырау

*Изучены масс-спектры некоторых алифатических тиолов и диалкилдисульфидов. По типам фрагментации алкилмеркаптаны близки к алкильным спиртам. Характерными процессами МИ являются  $\alpha$ -разрывы. Из других направлений распада МИ алифатических меркаптанов, особенно первичных, характеризуется выбросом молекулы сероводорода, а вторичные и третичные еще -HS и H<sub>2</sub>S.*

*Образование ониевого иона протекает с большой вероятностью у вторичных меркаптанов.*

*Изученные диалкилдисульфиды обладают достаточно стабильными МИ, основной распад которых связан с последовательным выбросом олефинов из алкильных радикалов и миграция атома H на атом S.*

В области нефтехимической промышленности последнее время характеризуется бурным развитием производства различных органических соединений серы, так как на протяжении многих лет изучаются алифатические меркаптаны и диалкилдисульфиды [1-5]

В продолжение исследований [6-9] по синтезу и анализу некоторых алифатических дисульфидов, обладающих разнообразной химико-биологической активностью, в данной работе изучены 12 масс-спектров алкилмеркаптанов (I-XII) и 21 масс-спектров диалкилдисульфидов (XIII-XXXIII) с целью выявления таких зависимостей между их строением и процессами диссоциативной ионизации, которые могли бы быть использованы при решении аналитических задач.

R-SH,	R-S-S-R'
I- XII	XIII- XXXIII

I: R= -CH<sub>3</sub> ; II: R= -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; III: R= -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; IV: R= -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; V: R= -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; VI: -2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; VII: R= -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; VIII: R= -3-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; IX: R= -2-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; X: R= -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; XI: R= -2-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; XII: R= -3-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; XIII: R= -CH<sub>3</sub>, R'=- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>; XIV: R= -CH<sub>3</sub>, R'=- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XV: R= - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>; R'=-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XVI: R=R'=-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XVII: R= -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>; XVIII: R= -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XIX: R= - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R'=- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>; XX: R= - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, R'=-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>; XXI: R= -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R'=- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>; XXII: R= -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R'=-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>; XXIII: R= -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R'=-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; XXIV: R= -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XXV: R= - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R'=- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>; XXVI: R= - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R'=- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XXVII: R= -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R'=- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>; XXVIII: R=R'=-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XXIX: R=R'-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; XXX: R= - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, R'=-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; XXXI: R=R'=-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; XXXII: R= -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R'=- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XXXIII: R= -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R'=-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

В таблице 1 приведены масс- спектры алифатических меркаптанов (I-XII). Из таблицы видны, что меркаптаны под действием электронной ионизации (ЭИ) в масс- спектрах дают высокоинтенсивные пики молекулярных ионов (МИ). Высокая интенсивность МИ меркаптанов (I-XII) имеет особо важное значение, потому что дает возможность обнаруживать присутствие серы без элементарного анализа по наличию пика с величиной m/z на две массовые единицы выше, чем у МИ (природное содержание изотопа S<sup>34</sup> составляет 4,4 %).

Следует подчеркнуть, что по типам фрагментации при ЭИ алифатические тиолы (I-XII) близки к соответствующим алканолам.

Таблица 1. Масс-спектры алкантиолов (I-XII) состава C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>

Соединение	Значение m/z (I <sub>отн</sub> в %)
I	2
I	50(4), 49(6), 48(90), 47(100), 46(12), 45(47), 44(7), 34(1), 33(5), 32(4), 15(10), 14(4), 13(2), 12(1)
II	64(5), 63(4), 62(100), 61(15), 60(1), 59(7), 58(7), 57(6), 56(1), 49(3), 48(2), 47(69), 46(13), 45(15), 44(2), 36(1), 35(11), 34(17), 33(4), 32(2), 30(2), 29(94), 28(37), 27(61), 26(12), 25(1)
III	78(5), 77(4), 76(100), 74(1), 71(1), 69(1), 61(12), 60(1), 59(4), 58(4), 57(2), 49(4), 48(10), 47(88), 46(21), 45(18), 44(3), 43(92), 42(84), 41(75), 40(7), 39(23), 38(4), 37(2), 35(7), 34(2), 33(2), 32(2), 29(8), 28(3), 27(45), 26(5), 18(4), 15(3)
IV	78(3), 77(3), 76(65), 75(2), 63(2), 62(2), 61(36), 60(3), 59(7), 58(4), 57(2), 47(5), 46(1), 45(6), 44(3), 43(100), 42(15), 41(64), 40(4), 39(19), 38(4), 37(2), 35(10), 34(1), 33(2), 32(1), 28(1), 27(38), 26(2), 15(3)
V	92(2), 91(3), 90(49), 62(1), 60(4), 59(5), 58(6), 57(17), 56(96), 55(25), 54(1), 53(3), 52(1), 51(2), 50(3), 49(3), 48(7), 47(37), 46(13), 45(18), 44(2), 43(11), 42(6), 41(100), 39(26), 38(6), 37(2), 35(8), 34(4), 33(4), 32(2), 30(1), 29(40), 28(20), 27(60), 26(14), 15(7)
VI	92(3), 91(4), 90(75), 75(5), 71(1), 63(4), 62(3), 61(79), 60(12), 59(8), 58(5), 57(100), 56(21), 55(12), 54(1), 53(3), 51(2), 50(2), 49(1), 47(14), 46(2), 45(8), 44(1), 43(4), 42(6), 41(96), 40(2), 39(18), 38(2), 37(1), 35(10), 34(2), 33(2), 30(2), 29(71), 28(7), 27(27), 26(4), 15(2)
VII	106(2), 105(3), 104(39), 71(4), 70(43), 69(3), 62(3), 61(15), 60(3), 59(3), 58(3), 57(4), 56(4), 55(49), 54(1), 53(2), 51(1), 50(1), 49(2), 48(3), 47(28), 46(6), 45(12), 44(1), 43(25), 42(100), 41(43), 40(4), 39(21), 38(2), 37(1), 35(5), 34(2), 33(2), 32(1), 30(1), 29(35), 28(7), 27(37), 26(4), 15(4)
VIII	106(2), 105(3), 104(40), 77(2), 76(3), 75(52), 74(13), 73(2), 72(2), 71(37), 70(7), 69(2), 61(4), 60(2), 59(4), 58(3), 57(1), 56(1), 55(26), 53(3), 51(2), 50(1), 49(2), 48(1), 47(42), 46(3), 45(15), 44(3), 43(100), 42(17), 41(86), 40(3), 39(25), 38(2), 37(1), 35(2), 34(1), 33(2), 32(1), 29(30), 28(5), 27(35), 26(4), 15(6)
IX	106(2), 105(3), 104(40), 89(1), 75(4), 74(1), 72(2), 71(41), 70(32), 69(3), 63(4), 62(4), 61(73), 60(15), 59(11), 58(6), 57(2), 56(3), 55(53), 54(1), 53(4), 51(2), 50(2), 49(1), 47(18), 46(2), 45(13), 44(4), 43(100), 42(28), 41(52), 40(5), 39(37), 38(5), 37(3), 35(9), 34(3), 33(6), 32(2), 29(32), 28(6), 27(54) 26(7)
X	120(1), 119(2), 118(23), 89(3), 85(1), 84(12), 70(2), 69(23), 68(1), 69(1), 61(14), 60(4), 59(4), 58(3), 57(7), 56(100), 55(43), 54(4), 53(5), 51(2), 49(2), 48(2), 47(33), 46(6), 45(14), 44(2), 43(57), 42(40), 41(65), 40(5), 39(29), 38(1), 35(6), 34(3), 33(2), 32(1), 29(40), 28(13), 27(58), 26(5), 15(4)
XI	120(2), 119(3), 118(40), 89(15), 88(3), 86(2), 85(33), 84(20), 77(8), 76(2), 75(31), 74(9), 73(3), 71(2), 69(33), 67(1), 63(1), 62(1), 61(14), 60(6), 59(6), 58(4), 57(13), 56(21), 55(59), 54(3), 53(6), 51(3), 50(2), 49(2), 48(1), 47(42), 46(2), 45(15), 44(4), 43(100), 42(20), 41(65), 40(4), 39(29), 38(3), 37(1), 36(1), 35(3), 34(2), 33(3), 32(3), 29(29), 28(15), 27(47), 26(5)
XII	120(2), 119(3), 118(36), 103(2), 86(2), 85(26), 84(25), 75(5), 74(1), 71(1), 70(4), 69(22), 67(2), 63(4), 62(4), 61(69), 60(17), 59(10), 58(4), 57(16), 56(29), 55(40), 54(3), 53(5), 51(3), 50(2), 49(1), 47(13), 46(2), 45(11), 44(4), 43(100), 42(37), 41(61), 40(5), 39(31), 38(3), 37(1), 35(7), 34(3), 33(4), 32(1), 29(32), 28(8), 27(50), 26(5)

При увеличении длины алкильных цепей меркаптанов интенсивность пиков МИ в их масс-спектрах (табл.1) уменьшается от 90% в метилмеркаптани (I) до 23% в гексилмеркаптани (X) и их устойчивость к электронной ионизации ( $W_{\text{ми}}$ ) – от 30,5% до 3,6% (табл. 2).

Первичные акты реакции распада МИ алифатических меркаптанов (I-XII) обусловлены элиминированием SH- радикала и нейтральной молекулы H<sub>2</sub>S с образованием карбокатионов [R]<sup>+</sup> (Φ<sub>1</sub>, табл.2, схема 1) и катион-радикалов [M-H<sub>2</sub>S]<sup>+</sup> (Φ<sub>2</sub>, табл.2, схема 1).

Основными процессами распада алифатических меркаптанов (I-XII) является α-разрывы с образованием ониевых ионов (Φ<sub>5</sub>, m/z 61, Φ<sub>8</sub>, m/z 47; табл.2, схема 1). Из других направлений распада МИ меркаптанов следует отметить легкий выброс алкенов вслед за – SH, H<sub>2</sub>S с образованием углеводородных ионов в виде гомологических рядов парафиновых Φ<sub>1</sub>, Φ<sub>9</sub> (m/z: 29, 43, 57, 71, 85) и олефиновых Φ<sub>2</sub>, Φ<sub>4</sub>, Φ<sub>6</sub>, Φ<sub>7</sub>, Φ<sub>10</sub> (m/z: 27, 41, 55, 59) ионов, причем низшие члены этих рядов имеют более высокую интенсивность (табл.1,2).

**Метилмеркаптан (I).** Самый максимальный пик в масс-спектре отвечает ониевому иону [HS=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (Φ<sub>8</sub>) с m/z 47, образование которого связано с α-разрывом атома Н по отношению S. Второй по интенсивности пик принадлежит МИ (табл. 1,2; схема 1), образуемому за счет выброса n-электронов серы. Далее для метилмеркаптана (I) характерен еще более глубокий распад за счет потери: два, три, четыре атома Н и HS, H<sub>2</sub>S (m/z 46; m/z 45, Φ<sub>9</sub>; m/z 44; m/z 15, Φ<sub>1</sub>; 14, Φ<sub>2</sub>).

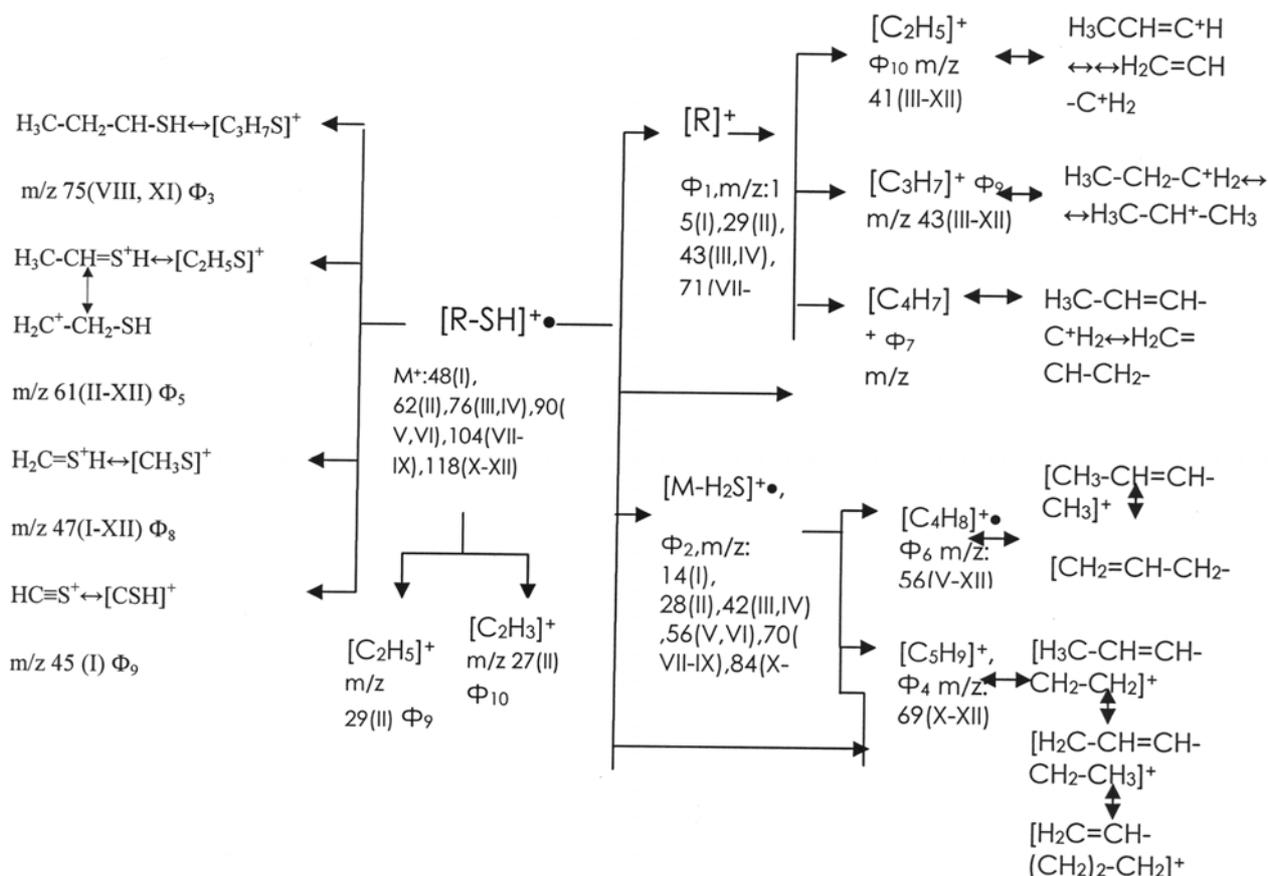


Схема 1. Фрагментация диалкилмеркаптанов состава C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (I-XII)

**Этилмеркаптан (II).** Максимальный пик в масс-спектре отвечает МИ с m/z 62. В отличие от метилмеркаптана (I) основной распад МИ связан с простым разрывом связи C-S, что приводит к образованию второго по интенсивности карбкатиону этила (Φ<sub>1</sub>, m/z 29). Выброс метильного радикала ведет к образованию интенсивного пика ониевого иона [H<sub>2</sub>C=SH]<sup>+</sup> (Φ<sub>8</sub>, табл. 2) аналогично метилмеркаптану (I).

Таблица 2. Устойчивость молекулярных ионов (W<sub>МИ</sub>) и относительная интенсивность основных информативных ионов (% от полного ионного тока в масс-спектрах алкантиолов состава C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (I-XII))

Соединение	W <sub>МИ</sub>	Φ <sub>1</sub>	Φ <sub>2</sub>	Φ <sub>3</sub>	Φ <sub>4</sub>	Φ <sub>5</sub>	Φ <sub>6</sub>	Φ <sub>7</sub>	Φ <sub>8</sub>	Φ <sub>9</sub>	Φ <sub>10</sub>
I	30.5	3.2	1.2	-	-	-	-	-	33.8	16.0	-
II	20.0	18.8	7.3	-	-	2.9	-	-	13.7	-	-
III	15.3	14.0	12.8	0.2	0.2	1.7	-	-	13.4	14.0	11.4
IV	15.8	24.3	3.5	0.4	-	8.7	-	-	1.1	24.3	15.6
V	7.7	2.1	15.2	-	-	3.0	15.2	4.0	5.8	1.8	15.8
VI	12.0	16.0	3.3	0.8	-	12.7	3.3	1.9	2.1	0.6	15.3
VII	7.3	0.7	8.0	0.1	0.4	2.8	0.6	9.2	5.3	4.7/18.*	8.1
VIII	6.7	6.1	1.1	8.6	0.3	0.7	0.2	4.4	6.9	16.6	14.2
IX	5.6	5.8	4.5	0.5	0.3	10.4	0.3	7.5	2.6	14.2	7.3
X	3.6	0.2	1.7	-	3.4	2.2	15.3	6.5	5.0	8.7	9.9
XI	5.1	3.7	3.5	0.6	3.0	9.6	40	5.6	1.8	14.0	8.5
XII	5.5	4.5	2.7	4.3	1.8	2.0	2.9	8.1	5.9	13.0	9.0

\*интенсивность иона [CH<sub>3</sub>-CH=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> с m/z 42 (самый максимальный)

### Пропилмеркаптан-1(III), пропилмеркаптан-2 (IV)

Масс-спектр пропилмеркаптана-1(III) похож на масс-спектр этилмеркаптана (II). В отличие от пропилмеркаптана-1(III) самый интенсивный пик отвечает карбкатиону Φ<sub>1</sub> с m/z 43 и выброс метильного радикала из МИ выражено ярче в масс-спектре пропилмеркаптана-2(IV).

Резкое снижение интенсивности пика иона  $[M-H_2S]^+$  ( $\Phi_2$ ) в масс-спектре пропилмеркаптана-2, связано, с тем что вероятность отрыва нейтральной молекулы  $H_2S$  затруднена из-за положения меркаптановой группы.

#### **Бутилмеркаптан-1 (V), бутилмеркаптан-2 (VI)**

Фрагментация МИ бутилмеркаптана-1 (V) начинается выбросом этильного радикала за счет простого  $\beta$ -разрыва C-C связи с образованием карбкатиона  $H_2C-CH_2-SH$  ( $m/z$  61,  $\Phi_5$ , табл.2, схема 1). Наиболее характерным направлением фрагментации бутилмеркаптана-1 (V) является разрыв C-S связи с выбросом нейтральной молекулы  $H_2S$  при участии H-атома из положения C2. Этот распад приводит к образованию катион-радикала бутенена-1 ( $m/z$  56,  $\Phi_2$ ).

Наиболее интенсивный пик иона  $C^+H_2-CH=CH_2$  ( $m/z$  41,  $\Phi_{10}$ ) в масс- спектре образуется из катион- радикала  $\Phi_2$ , аналогично распаду бутенена-1. В отличие от бутилмеркаптана-1 (V) бутилмеркаптан-2 (БМ-2) обладает достаточно стабильным МИ и легкий выброс более тяжелого радикала ( $-C_2H_5$ ) от  $\alpha$ -C атома с образованием ониевого иона  $\Phi_5$  ( $m/z$  61, табл.2, схема 1).

Другое важное отличие БМ-2 (VI) от бутилмеркаптана-1 (V) связано с разрывом связи S-C и образование карбкатиона  $[C_4H_9]^+$  ( $m/z$  57,  $\Phi_1$ ), пик которого самый интенсивный в масс-спектре. Следует подчеркнуть, что локализация положительного заряда на вторичном атоме C бутила увеличивает стабильность карбкатиона по сравнению первичными карбкатионами.

#### **Пентилмеркаптан-1 (VII), Пентилмеркаптан-2 (ПТМ-2) (VIII), Пентилмеркаптан-3 (ПТМ-3) (IX).**

Фрагментация пентилмеркаптана (VII) похожа на фрагментацию бутилмеркаптана (V). В отличие от ПТМ-2(VII) и ПТМ-3(IX) для пентилмеркаптану-2 (VIII) характерны простой разрыв связи C-S, простой разрыв связи C-S с переносом атома H и  $\alpha$ -разрыв C-C связи.

Все указанные процессы протекают легко с образованием соответствующих ионов  $\Phi_1$  ( $m/z$  71),  $\Phi_2$  ( $m/z$  70)  $\Phi_5$  ( $m/z$  61). Следует особо отметить, что при  $\alpha$ -разрыве C-C связи образуется карбкатион  $\Phi_9$  ( $m/z$  43), интенсивность пика самый максимальный в масс-спектре III и ониевого ион  $\Phi_5$  ( $m/z$  61)- второй по интенсивности (табл.1,2; схема 1).

В отличие от изомеров (VII, VIII) для IX наиболее важным является  $\alpha$ -разрыв, т.е. элиминирование этильного радикала из МИ от  $\alpha$ -C атома, что обусловлено локализацией ион-оадикального центра на атоме серы.

Этот процесс приводит к образованию устойчивых ониевого ионов  $H^+S=CH-CH_2-CH_3$  ( $m/z$  75,  $\Phi_3$ ).

**Гексилмеркаптан-1(ГМ-1) (X), гексилмеркаптан-2 (ГМ-2) (XI), гексилмеркаптан-3 (ГМ-3) (XII).** Как и другие меркаптаны(I-IX) ГМ-1 (X), ГМ-2 (XI) и ГМ-3(XII) дают МИ ( $m/z$  118) значительной интенсивности (табл.1).

Распад МИ ГМ-1 (X) аналогично БМ-1(V) и ПНМ-1 (VII) является отрыв нейтральной молекулы  $H_2S$ , приводящее к образованию катион-радикала гексилена -1 ( $m/z$  84,  $\Phi_2$ , табл. 2, схема 1). Далее масс-спектр похож на масс-спектр гексилена-1. При сравнении масс-спектра ГМ-2(XI) со спектрами его изомеров (X, XII) можно заметить существенное различие. Во-первых, в результате  $\alpha$ -разрыве отщепляется большая алкильная группа ( $C_4H_9$ ) с образованием ониевого ионов  $H_3C-CH=SH$  ( $m/z$  61,  $\Phi_5$ ) в масс- спектре пик кот которого второй по интенсивности.

Во-вторых, вероятность отрывов SH группы и нейтральной молекулы  $H_2S$  из МИ гексилмеркаптана-2 (XI) одинаковый.

В третьих, пик ониевого иона  $H_2C=S^+H$  ( $m/z$  47,  $\Phi_8$ ) незначительный, так как образование его затруднено из-за легкого отщепления бутильного радикала с образованием вышеуказанного иона  $\Phi_5$  (табл. 2; схема 1). В случае гексилмеркаптана-3 (XII) в масс-спектре наибольшую интенсивность имеет фрагмент  $\Phi_9$  ( $m/z$  43, табл.2, схема 1), образующийся в результате  $\alpha$ -разрыва связи  $C_3-C_4$  по отношению к SH-группе.

Фрагментация МИ меркаптана XII происходит несколькими путями:  $\alpha$ -разрыв ( $-C_2H_5$ ;  $-C_3H_7$ ) по отношению к SH группе и отщепления: меркаптановой группы, нейтральной молекулы  $H_2S$ . Таким образом, по типам фрагментации алкилмеркаптаны близки к алкильным спиртам. Характерными процессами распада МИ являются  $\alpha$ -разрывы. Из других направленными распада МИ алифатических меркаптанов, особенно первичных, характеризуется выбросом молекулы  $H_2S$ , а вторичные и третичные еще HS и  $H_3S$ .

Образование ониевого ионов ( $[H_2C-H_2C=SH]^+$ ,  $m/z$  61) протекает с большой вероятностью у вторичных меркаптанов.

Алифатические дисульфиды интенсивно изучаются на протяжении многих лет, благодаря широким практическим и синтетическим возможностям, в том числе в реакциях с участием диметилдиэтил и дибутилдисульфидов.

В продолжение работ [ ], посвященных сравнительному масс-спектрометрическому изучению симметричных и несимметричных диалкилдисульфидов, в данном сообщении приводятся результаты исследования по масс-спектрам двадцати одного некоторых алифатических дисульфидов состава  $C_6-C_8$  (XIII-XXXIII), с целью выявления общих закономерностей фрагментации при электронной ионизации (ЭИ) в данном ряду и получения характеристик для структурной идентификации неизвестных их представителей. В таблице 3 приведены масс-спектры вышеуказанных дисульфидов (XIII-XXXIII).

Устойчивость МИ к ЭИ и интенсивность пиков основных характеристических ионов в % от полного ионного тока ( $\Phi_1-\Phi_7$ ) даны в таблице 4.

Сравнение масс-спектров дисульфидов (XIII-XXXIII) и соответствующих алканов указывает на качественное сходство основных характеристических углеводородных ионов ( $m/z$  71, 57, 43, 29) и путей фрагментации этих классов соединений.

Таблица 3. Масс-спектры диалкилдисульфидов (XIII-XXXIII)

Соединение	$m/z$ (I)
XIII	152(4), 151(5), 150(42), 149(3), 103(1), 93(5), 87(2), 82(6), 81(4), 80(64), 79(21), 78(3), 74(1), 73(2), 72(2), 71(18), 70(3), 69(5), 68(1), 67(2), 66(1), 65(2), 64(8), 63(1), 61(3), 60(3), 59(5), 58(3), 57(1), 56(2), 55(22), 54(2), 53(4), 52(1), 51(1), 50(1), 49(2), 48(1), 47(16), 46(14), 45(36), 44(14), 43(100), 42(25), 41(87), 40(6), 39(32), 38(5), 37(1), 35(1), 30(2), 29(78), 27(58), 26(6), 15(4)
XIV	152(4), 151(5), 150(47), 149(3), 103(1), 102(1), 101(1), 93(6), 87(6), 86(1), 85(1), 82(3), 81(3), 80(33), 79(21), 78(4), 74(1), 73(1), 72(3), 71(55), 70(9), 69(6), 68(1), 67(2), 66(1), 65(2), 64(8), 63(2), 61(3), 60(4), 59(7), 58(4), 56(5), 55(33), 54(4), 53(7), 52(1), 51(2), 50(1), 49(2), 48(2), 47(17), 46(15), 45(41), 44(18), 43(100), 42(29), 41(100), 40(9), 39(38), 38(6), 37(1), 35(1), 34(1), 33(1), 30(1), 29(63), 27(61), 26(7), 15(6)
XV	152(1), 151(1), 150(13), 149(1), 110(2), 109(1), 108(18), 107(2), 79(2), 75(1), 74(3), 73(2), 68(1), 66(10), 65(1), 64(2), 61(1), 60(1), 59(4), 58(2), 49(1), 47(6), 46(3), 45(8), 43(100), 42(11), 41(60), 40(4), 39(20), 38(2), 37(1), 27(41), 26(2), 15(2)
XVI	152(7), 151(7), 150(77), 110(7), 109(4), 108(73), 107(1), 93(3), 75(2), 74(4), 73(2), 68(1), 66(18), 65(1), 64(1), 61(1), 60(1), 59(6), 58(1), 49(1), 47(2), 45(2), 44(5), 43(100), 42(2), 41(26), 40(1), 39(7), 38(1), 28(1), 27(9)
XVII	166(1), 165(2), 164(13), 163(1), 96(3), 95(2), 94(27), 93(3), 87(1), 79(3), 73(1), 71(7), 70(1), 69(2), 68(2), 67(1), 66(8), 65(1), 64(1), 61(2), 60(2), 59(4), 58(1), 56(1), 55(7), 53(1), 47(3), 46(3), 45(6), 44(4), 43(100), 42(7), 41(30), 40(1), 39(10), 38(1), 35(3), 30(1), 29(43), 27(27), 26(2), 15(1)
XVIII	166(1), 165(2), 164(4), 163(1), 102(1), 101(1), 96(1), 95(1), 94(10), 93(2), 87(2), 79(3), 72(1), 71(24), 70(2), 69(2), 68(1), 67(1), 66(5), 65(1), 64(1), 61(2), 60(2), 59(4), 58(1), 57(1), 56(2), 55(12), 54(1), 53(2), 47(4), 46(3), 45(6), 44(5), 43(100), 42(7), 41(29), 40(1), 39(10), 38(1), 35(2), 30(1), 29(37), 27(28), 26(2), 15(1)
XIX	166(2), 165(2), 164(21), 122(5), 110(2), 109(1), 108(20), 107(1), 89(1), 88(2), 87(2), 79(3), 74(2), 73(3), 68(1), 66(6), 65(1), 64(1), 61(1), 60(2), 59(2), 58(4), 57(67), 56(6), 55(7), 54(2), 53(1), 47(8), 46(5), 45(9), 44(4), 43(100), 42(7), 41(72), 40(2), 39(14), 38(1), 35(1), 30(2), 29(69), 27(36), 26(3), 15(1)
XX	166(2), 165(2), 164(15), 163(1), 110(3), 109(2), 108(35), 88(1), 87(1), 79(1), 73(2), 68(1), 66(8), 65(1), 64(1), 61(2), 60(2), 59(5), 58(3), 57(47), 56(3), 55(6), 54(1), 53(1), 47(3), 46(2), 45(60), 44(4), 43(100), 42(6), 41(61), 40(2), 39(13), 38(1), 35(1), 30(2), 29(67), 27(26), 26(2), 15(1)
XXI	166(1), 165(2), 164(17), 124(2), 123(1), 122(18), 108(1), 89(1), 87(1), 79(2), 75(1), 74(1), 73(1), 68(1), 66(7), 65(1), 64(1), 61(2), 60(2), 59(6), 58(4), 57(58), 56(5), 55(5), 54(1), 53(1), 47(2), 46(1), 45(4), 44(2), 43(57), 42(4), 41(45), 40(1), 39(9), 38(1), 30(1), 29(38), 27(22), 26(1), 15(1)
XXII	166(1), 165(1), 164(13), 122(2), 110(2), 109(2), 108(26), 107(2), 93(1), 88(1), 74(1), 73(1), 68(1), 66(7), 65(1), 64(1), 61(2), 60(2), 59(6), 58(4), 57(58), 56(5), 55(5), 54(1), 53(1), 47(2), 46(1), 45(4), 44(3), 43(100), 42(6), 41(61), 40(2), 39(14), 38(1), 35(1), 30(1), 29(51), 27(25), 26(2), 15(1)
XXIII	166(1), 165(1), 164(8), 110(1), 109(1), 108(8), 107(1), 74(1), 73(1), 66(2), 64(1), 60(1), 59(5), 58(5), 57(100), 56(3), 55(3), 53(1), 49(1), 47(1), 45(3), 44(1), 43(28), 42(3), 41(59), 40(3), 39(15), 38(1), 31(1), 30(1), 29(35), 27(20), 26(1), 15(1)

Продолжение таблицы 3	
XXIV	180(2), 179(3), 178(21), 177(1), 117(1), 115(1), 107(1), 101(1), 98(4), 95(3), 94(44), 93(6), 88(1), 87(2), 86(1), 85(7), 84(1), 83(2), 82(1), 81(1), 79(6), 78(1), 74(1), 73(1), 69(1), 58(4), 57(11), 56(3), 55(12), 54(1), 53(2), 48(1), 47(5), 46(4), 45(10), 44(75), 43(100), 42(23), 41(31), 40(1), 39(11), 35(4), 30(6), 29(60), 27(44), 26(3), 15(2)
XXV	180(1), 179(2), 178(12), 136(1), 110(1), 109(1), 108(18), 107(2), 103(2), 102(1), 87(1), 79(3), 78(1), 75(1), 74(2), 73(4), 72(1), 71(16), 70(2), 69(3), 68(1), 67(1), 66(4), 65(1), 64(2), 61(1), 60(1), 59(3), 58(1), 55(7), 54(1), 53(1), 47(8), 46(6), 45(12), 44(7), 43(100), 42(14), 41(64), 40(2), 39(22), 38(2), 35(1), 30(2), 29(28), 27(35), 26(2), 15(2)
XXVI	180(1), 179(2), 178(12), 177(1), 136(1), 110(1), 108(6), 107(1), 103(1), 102(1), 101(1), 87(2), 79(2), 78(1), 75(1), 74(1), 73(3), 72(3), 71(38), 70(4), 69(3), 68(1), 67(1), 66(2), 65(1), 64(1), 61(1), 60(1), 59(3), 58(1), 56(2), 55(12), 54(1), 53(2), 51(1), 47(8), 46(5), 45(10), 44(7), 43(100), 42(11), 41(55), 39(19), 38(1), 30(1), 29(15), 27(30), 26(2), 15(2)
XXVII	180(1), 179(2), 178(15), 177(1), 138(1), 137(1), 136(13), 108(3), 107(1), 104(1), 103(10), 101(1), 87(1), 79(3), 75(1), 74(1), 73(1), 72(3), 71(57), 70(5), 69(4), 68(1), 67(1), 66(2), 65(1), 64(1), 61(1), 60(2), 59(4), 58(1), 55(6), 53(1), 47(3), 46(2), 45(5), 44(8), 43(100), 42(6), 41(33), 39(9), 30(1), 29(17), 27(23), 26(1), 15(1)
XXVIII	180(2), 179(2), 178(22), 124(1), 123(1), 122(11), 89(1), 88(2), 87(4), 79(1), 73(1), 66(1), 59(1), 58(4), 57(100), 56(3), 55(5), 54(1), 53(1), 47(2), 46(1), 45(3), 43(6), 42(2), 41(27), 40(1), 39(5), 29(20), 25(2), 27(5)
XIX	180(2), 179(2), 178(19), 124(2), 123(2), 122(27), 93(1), 90(1), 89(1), 88(1), 87(1), 76(1), 73(1), 66(1), 64(1), 61(3), 60(1), 59(3), 58(4), 57(100), 56(6), 55(5), 53(1), 47(1), 45(2), 43(1), 42(1), 41(24), 40(1), 39(5), 30(1), 29(22), 28(1), 27(6), 26(1)
XXX	180(1), 179(2), 178(15), 177(1), 124(4), 123(3), 122(42), 121(2), 93(1), 89(2), 88(1), 87(3), 79(3), 73(1), 66(3), 65(1), 64(1), 61(3), 60(2), 59(6), 58(48), 57(100), 56(8), 55(5), 54(1), 53(1), 48(1), 47(4), 46(3), 45(5), 44(1), 42(46), 41(40), 40(4), 39(10), 35(1), 30(17), 29(85), 27(23), 26(1), 15(1)
XXXI	180(1), 179(1), 178(7), 124(1), 123(1), 122(9), 107(1), 73(1), 59(1), 58(4), 57(100), 56(1), 55(1), 49(1), 45(1), 42(1), 41(19), 39(3), 29(12), 28(1), 27(2)
XXXII	180(1), 179(2), 178(15), 138(1), 137(1), 136(13), 135(1), 107(1), 103(6), 102(1), 101(1), 87(2), 79(3), 75(1), 74(1), 73(1), 72(3), 71(57), 70(7), 69(4), 67(1), 66(1), 65(1), 64(1), 61(1), 60(2), 59(5), 58(1), 56(1), 55(10), 54(1), 53(2), 49(1), 47(5), 46(2), (45)6, 44(6), 43(100), 42(10), 41(47), 40(2), 39(15), 38(1), 35(1), 29(18), 27(32), 26(2), 15(1)
XXXIII	180(5), 124(1), 122(6), 108(1), 88(1), 73(1), 66(1), 61(1), 59(2), 58(4), 57(100), 56(4), 55(3), 53(1), 49(1), 47(1), 45(1), 42(2), 41(18), 39(4), 30(2), 29(24), 27(3)

**Таблица 4.** Устойчивость МИ к ЭИ ( $W_{ми}$ ) и интенсивность (I) характеристических ионов от полного ионного тока ( $\Phi_1$ - $\Phi_7$ )

Соединения	$W_{ми}$	$\Phi_1(I)$	$\Phi_2(I)$	$\Phi_3(I)$	$\Phi_4(I)$	$\Phi_5(I)$	$\Phi_6(I)$	$\Phi_7(I)$
XIII	5,6	R-S-SH $\uparrow^*$ 8,6	R-S-S $\uparrow^*$ 2,8	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> $\uparrow^+$ 2,4	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> $\uparrow^+$ 13,5	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 11,8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 10,5	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\uparrow^+$ 7,8
XIV	5,8	R-S-SH $\uparrow^*$ 4,0	R-S-S $\uparrow^*$ 2,6	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> $\uparrow^+$ 6,8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> $\uparrow^+$ 12,3	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 12,3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 7,7	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\uparrow^+$ 7,5
XV	3,9	R-S-H $\uparrow^*$ 5,4	HS-SH $\uparrow^*$ 2,8	-	C <sub>3</sub> H <sub>730,3</sub> $\uparrow^+$ 27,0	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 18,2	-	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\uparrow^+$ 12,4
XVI	20,8	R-S-SH $\uparrow^*$ 19,7	HS-SH $\uparrow^*$ 4,7	-	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> $\uparrow^+$ 27,0	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 7,0	-	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\uparrow^+$ 2,5
XVII	3,8	R-S-SH $\uparrow^*$ 8,0	HS-SH $\uparrow^*$ 2,2	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> $\uparrow^+$ 2,0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> $\uparrow^+$ 29,4	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 8,8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 12,6	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\uparrow^+$ 7,8
XVIII	4,1	R-S-SH $\uparrow^*$ 2,9	HS-SH $\uparrow^*$ 1,3	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> $\uparrow^+$ 7,1	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> $\uparrow^+$ 29,4	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 8,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 10,7	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\uparrow^+$ 8,2
XIX	4,1	HS-S-R' $\uparrow^*$ 0,9	R-S-SH $\uparrow^*$ 3,8 HS-SH $\uparrow^*$ 1,2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> $\uparrow^+$ 13,2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> $\uparrow^+$ 19,8	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 14,3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 13,6	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\uparrow^+$ 7,2
XX	3,4	R-S-SH $\uparrow^*$ 7,9	HS-SH $\uparrow^*$ 1,8	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> $\uparrow^+$ 10,6	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> $\uparrow^+$ 22,7	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 13,9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> $\uparrow^+$ 15,1	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> $\uparrow^+$ 5,9

XXI	4,7	HS-S-R' <sup>+</sup> 4,9	HS-SH <sup>+</sup> 0,8	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> 27,7	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 15,7	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 12,6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 10,6	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 6,2
XXII	3,1	HS-S-R' <sup>+</sup> 0,5	R-S-SH <sup>+</sup> 6,0 HS-SH <sup>+</sup> 1,6	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> 13,8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 23,8	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 14,4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 12,2	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 5,9
XXIII	2,5	R-S-SH <sup>+</sup> 2,5	HS-SH <sup>+</sup> 0,6	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> 31,2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 8,8	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 18,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 10,8	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 6,1
XXIV	3,7	R-S-SH <sup>+</sup> 7,6	HS-SH <sup>+</sup> 1,3	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup> 13,2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 17,5	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 5,4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 10,5	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 7,7
XXV	3,0	HS-S-R' <sup>+</sup> 0,3	R-S-SH <sup>+</sup> 4,5 HS-SH <sup>+</sup> 0,8	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup> 3,9	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 25,0	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 15,9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 7,1	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 8,7
XXVI	3,1	HS-S-R' <sup>+</sup> 0,3	R-S-SH <sup>+</sup> 1,6 HS-SH <sup>+</sup> 0,5	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup> 9,8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 26,3	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 14,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 3,8	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 7,8
XXVII	4,2	HS-S-R' <sup>+</sup> 3,6	R-S-SH <sup>+</sup> 0,7 HS-SH <sup>+</sup> 0,5	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup> 15,9	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 28,1	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 9,2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 4,7	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 6,5
XXVIII	9,1	R-S-SH <sup>+</sup> 4,7	HS-SH <sup>+</sup> 0,2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> 41,6	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 2,3	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 11,1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 8,3	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 2,1
XXIX	7,6	R-S-SH <sup>+</sup> 10,7	HS-SH <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> 40,0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 0,3	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 9,7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 8,9	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 2,4
XXX	3,0	R-S-SH <sup>+</sup> 8,5	HS-SH <sup>+</sup> 0,6	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> 20,0	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> 9,2	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 7,9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 17,0	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 4,5
XXXI	4,1	R-S-SH <sup>+</sup> 5,3	-	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> 58,8	-	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 11,0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 7,2	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 1,0
XXXII	3,7	HS-S-R' <sup>+</sup> 3,1	H <sub>11</sub> C <sub>3</sub> S <sup>+</sup> 1,6	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup> 14,2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 25,0	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 11,6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 4,5	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 8,0
XXXIII	3,1	R-S-SH <sup>+</sup> 3,3	HS-SH <sup>+</sup> 0,2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> 52,6	-	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 9,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 12,5	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 1,7

Наиболее существенным отличием в масс-спектрах этих соединений (XIII-XXXIII) является более высокая интенсивность МИ аналогично меркаптанам (I-XII).

Для фрагментации алифатических дисульфидов (XIII-XXXIII) характерны два основных направления, обеспечивающих высокую характеристичность их масс-спектров. Наиболее важным является разрыв S-C связи с миграцией к серу H-атома и выбросом олефина (табл.4, схема 2, Φ<sub>1</sub>). Этот процесс приводит к образованию устойчивых катион-радикалов в дисульфидах R-S-SH XIII, XVIII, XX, XXIII, XXIV, XV, XXX, XXXIII. (табл.4, схема 2, Φ<sub>1</sub>).

Следует подчеркнуть, что при этом отщепляются более тяжелый алкильный радикал (R') дисульфидов.

В случаях дисульфидов XIX, XXI, XXII, XXV-XXVII, XXXXII аналогичный процесс приводит к образованию устойчивых катион – радикалов HS-S-R' (табл.4, схема 2, Φ<sub>1</sub>).

За исключением дисульфидов XIII, XIV и XXXI, XXXII.

Второе направление фрагментации связано с отщеплением от этих ионов второго алкильного радикала (R) или (R') с миграцией к серу H-атома и выбросом олефина. В результате последовательных отщеплений молекул олефинов происходит образование катион-радикала дигидродисульфида ([HS-SH]<sup>+</sup>; m/z 66, Φ<sub>2</sub>, табл.4, схема 2).

В отличие от других дисульфидов (XV-XXXIII) в масс-спектрах метилсодержащих (R) дисульфидов (I, II) наблюдаются пик ионов [CH<sub>3</sub>-S-S]<sup>+</sup> с m/z 79, в результате простого разрыва S-C связи и отщеплением более тяжелого алкильного радикала (R') с образованием фрагментов Φ<sub>2</sub> (m/z 79, табл.4, схема 2). В масс-спектрах, изученных дисульфидов (XIII-XXXIII), имеются также наиболее интенсивные пики ионов, отвечающие углеводородным фрагментам, аналогично алкилмеркаптанам (I-XII) (Φ<sub>3</sub>-Φ<sub>7</sub>, табл.4; схема 2). Таким образом, изученные диалкилдисульфиды (XIII-XXXIII) обладают достаточно стабильными МИ, основной распад которых связан с последовательным выбросом олефинов из алкильных групп (R, R') и миграция H на атом S.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Golovnyia R. V., Garbuzov V. G., Effect of heteroatom in aliphatic- and oxygen-containing compounds on the values of the retention indices in gas chromatography// Izv. Akad. Nauk USSR, ser.khim., 7, 1974, 1519-1521.

2. Zygmunt B., Staszewski R., Retention index and gas Chromatographic- mass spectrometric identification of thiols in Jiguifield gas// Chem. Anal (Warsaw), 26, 1981, 104-113.
3. Garbuzov V. G., Misharina T. A., Aerov A. F., Golovnya R. V. Gas Chromatographic retention indices for sulphur (II)-containing organic substances. // J. Anal.Chem.USSR, 40(4), 1985, 576-586.
4. Sinha N. K., Guyer D. E., Gage D. A., Lira C. T. Supercritical carbon dioxide extraction of onion flavors and their analysis by gas Chromatographic- mass spectrometry // J. Agri. Food Chem., 40, 1992.
5. Parker J. K., Hassell G. M. E., Mottram D. S., Guy R. C. E. Sensory and instrumental analyses of volatiles generated during the extrusion cooking of oat flours // J. Agri. Food Chem., 48, 2000, 3497-3506.
6. Дюсенгалиев К. И., Муханалиева С. М., Жумагалиев С. Ж. Синтез на основе органических дисульфидов // Вестник КазГУ. Сер. хим., 1996, №5-6. С. 127-129.
7. Жумагалиев С. Ж., Дюсенгалиев К. И. «Дисульфидное масло» Тенгизского ГПЗ // Вестник КазНГУ. Сер. хим. 1999. № 4. С. 23-25.
8. Дюсенгалиев К. И., Жумагалиев С. Ж., Бисенов А. З., Жумагалиев А. С., Сериков Т. П. Масс-спектрометрическое исследование симметричных органических дисульфидов // Известия НАН РК. Сер. хим. 2005. №5. С. 35-39.
9. Жумагалиев С. Ж., Дюсенгалиев К. И., Куанышев Б. И., Кулбатыров Д. К., Сериков Т. П. Сравнительное масс-спектрометрическое измерение некоторых симметричных и несимметричных диалкилдисульфидов состава C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> // Известия НАН РК, сер. химии и технологии, 2011, №5, с. 13-20.

*Жумагалиев С.Ж., Дүйсенгалиев К.И., Куанышев Б.И.,  
Мәлікова Д.М., Сағынаев А.Т., Сериков Т.П.*

#### КЕЙБІР АЛКИЛМЕРКАПТАНДАРДЫҢ ЖӘНЕ ҚОСАЛКИЛДИСУЛЬФИДТЕРДІҢ ҚАТАРЛАРЫН САЛЫСТЫРМАЛЫ МАСС-СПЕКТРЛІК ЗЕРТТЕУ

Кейбір алкилмеркаптандармен қосалкилдисульфидтердің масс-спектрлері талқыланған. Меркаптандардың бөлшектенуі спирттерге ұқсастығы байқалған.

МИ тән  $\alpha$ -бөліну үдерісі. Біріншілік меркаптандарға тән үдеріс, ол – H<sub>2</sub>S бөлінуі, ал екіншілік меркаптарға-және HS, H<sub>3</sub>S бөлшектердің бөлінуі.

*Zhumagaliev S.Zh., Dyusengaliev K.I., Kuanyshev B.I.,  
Malikova D.M., Saginayev A.T., Serikov T.P.*

#### COMPARATIVE MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF SOME ALKYL-MERCAPTANS AND DIALKYLDISULPHIDES

The mass spectra of some aliphatic thiols and dialkyldisulphides. According to the types of fragmentation alkyl mercaptans are close to alkyl alcohols. Typical processes are  $\alpha$ -MI breaks. Of the other direction decay MI aliphatic mercaptans, especially primary molecules characterized by the release of hydrogen sulfide, and the secondary and even ternary-HS and H<sub>3</sub>S. Onium ion formation is likely to occur at the secondary mercaptans. Dialkyldisulphides studied sufficiently stable MI, the main decay, which is connected to the serial release of olefins from alkyl radicals and the migration of a hydrogen atom to atom S.

А.Ж. АБИЛЬДАЕВА, Ш.Б. КАСЕНОВА, Ж.И. САГИНТАЕВА,  
С.Ж. ДАВРЕНБЕКОВ, Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ, Б.К. КАСЕНОВ

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ХРОМИТО – МАНГАНИТОВ $LaMe_3^I CrMnO_6$ ( $M^I=Li, Na, K$ ) В ИНТЕРВАЛЕ 298,15 – 673 К

«Химико-металлургический институт» им. Ж. Абишева РГП «НЦ КИМС РК»,  
Республика Казахстан, г. Караганда

*Методом керамической технологии из  $La_2O_3$  марки «ос. ч.», оксидов хрома  $Cr_2O_3$ , марганца и карбонатов лития, натрия и калия синтезированы хромито-манганиты состава  $LaMe_3^I CrMnO_6$  ( $M^I=Li, Na, K$ ). Впервые экспериментальным методом в интервале температур 298,15–673 К исследованы изобарные теплоемкости соединений  $LaMe_3^I CrMnO_6$  ( $M^I=Li, Na, K$ ). Расчетными методами оценены значения термодинамических функций  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Phi^{**}(T)$  исследуемых хромито – манганитов.*

Потребность в получении и исследовании новых соединений, обладающих ценными электрофизическими свойствами, как полупроводниковые, сегнето-, пьезо-, пироэлектрические, радиолуминесцентные и сверхпроводниковые для неорганического материаловедения является приоритетной. Следовательно, синтез неорганических материалов и исследование их структуры, термодинамических и электрофизических свойств является актуальной.

Целью данной является исследование термодинамических характеристик работы полученных твердофазным способом по керамической технологии хромито-манганитов состава  $LaM^I CrMnO_6$  ( $La - PЗЭ, M^I -$  щелочные металлы).

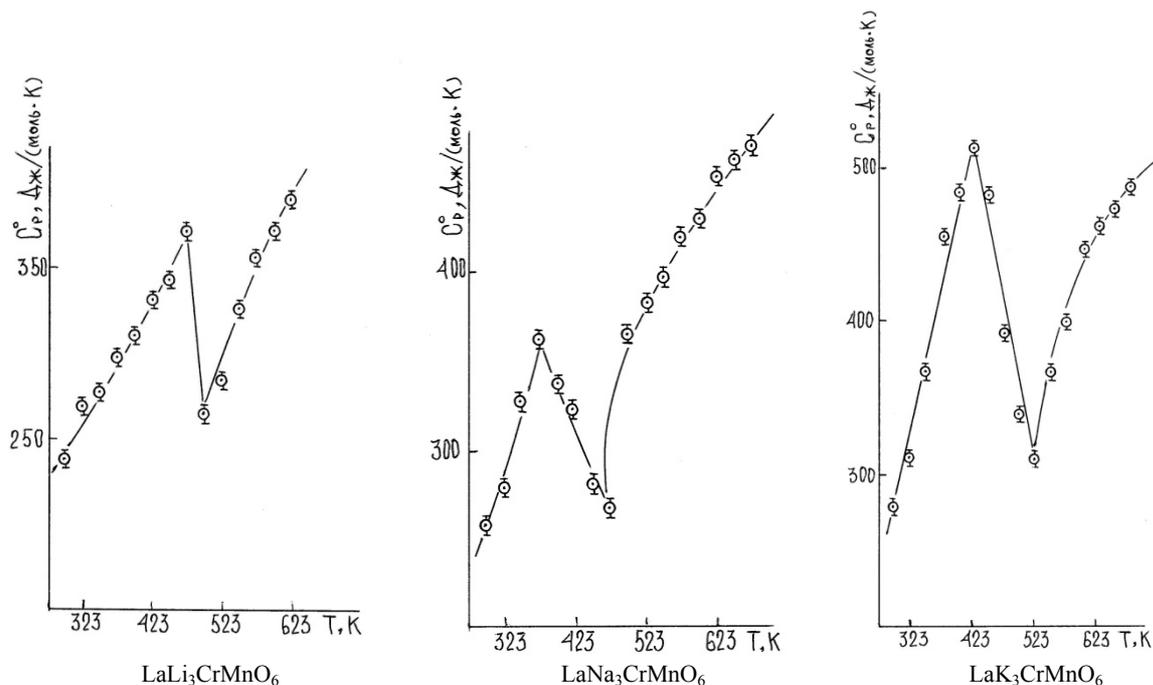
Твердофазный синтез соединений проводили по керамической технологии. Исходными веществами для синтеза являлись оксиды лантана  $La_2O_3$  марки «ос. ч.», хрома  $Cr_2O_3$ , марганца  $Mn_2O_3$ , карбонаты лития, натрия и калия квалификации «ч.д.а.». С целью удаления адсорбционной влаги исходные вещества прокаливали при 300 °С в течение 1 ч. Далее их стехиометрические количества, рассчитанные на получение соединений, тщательно перемешивались в агатовой ступке и перетирались, затем они были перенесены в алундовые тигли и отжигались в муфельной печи «SNOL» при 800 °С в течение 10 часов. После этого смеси опять перемешивались, перетирались и проходили термообработку при 1200 °С также в течение 10 часов. Далее для получения устойчивых равновесных состояний проведен низкотемпературный отжиг при 400 °С с повторением процессов механической обработки (перемешивания и перетирания). При каждом указанных температурах проводилось тщательно перемешивание. Образование равновесных фаз подтверждалось методом рентгенофазового анализа, проведенного на установке ДРОН-2,0. Индексированием рентгенограмм соединений установлено, что они кристаллизуются в структуре перовскита и кубической сингонии.

На калориметре ИТ-С-400 были проведены экспериментальные исследования изобарной теплоемкости хромито – манганитов  $LaMe_3^I CrMnO_6$  ( $M^I=Li, Na, K$ ) в интервале 298,15-673К. Продолжительность измерений во всем интервале температур обработки экспериментальных данных составляла около 2,5 ч. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составляет  $\pm 10\%$ . Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера  $K_T$  [1, 2]. Для этого были проведены эксперименты с медным образцом и пустой ампулой. Работа прибора проверена определением теплоемкости  $\alpha-Al_2O_3$ . Полученное значение  $C_p(298,15)Al_2O_3$  [76,0 Дж/моль.К] удовлетворительно согласуется с его справочными данными [79,0 Дж/моль.К] [3]. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [4]. Для значений удельных теплоемкостей рассчитывались среднеквадратичные отклонения ( $\delta$ ), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности ( $\Delta$ ). В наших экспериментах систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры не учитывались, так как они по

сравнению со случайными составляющими погрешности были пренебрежительно малы. В табл. 1 и на рис. приведены результаты калориметрических исследований исследуемых нами соединений.

**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплоемкостей хромито – манганитов состава  $\text{LaMe}^{\text{I}}_3\text{CrMnO}_6$  ( $\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$ ), [ $C_p \pm \bar{\delta}$ , Дж/г;  $C_p^0 \pm \Delta$ , Дж/(моль·К)]

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$
<b>LaLi<sub>3</sub>CrMnO<sub>6</sub></b>					
298.15	0,6580±0,0157	239±16	498	0,7278±0,0223	264±22
323	0,7444±0,0062	270±6	523	0,5143±0,0177	186±18
348	0,7625±0,0073	276±7	548	0,7249±0,0201	263±20
373	0,8253±0,0129	299±13	573	0,7842±0,0169	284±17
398	0,8572±0,0221	311±22	598	0,9026±0,0311	327±31
423	0,9110±0,0274	330±27	623	0,9854±0,0221	357±22
448	0,9657±0,0225	350±23	648	1,0266±0,0262	372±26
473	1,0281±0,0081	373±8	673	1,0756±0,0377	390±38
<b>LaNa<sub>3</sub>CrMnO<sub>6</sub></b>					
298.15	0,6278±0,0192	258±22	498	0,8908±0,0213	366±24
323	0,6698±0,0193	275±22	523	0,9341±0,0099	384±11
348	0,8004±0,0150	329±17	548	0,9691±0,0282	398±32
373	0,8810±0,0237	362±27	573	0,0231±0,0108	420±12
398	0,8264±0,0266	339±30	598	1,0485±0,0275	431±31
423	0,7903±0,0121	325±14	623	1,1058±0,0205	454±23
448	0,6801±0,0072	279±8	648	1,1309±0,0199	464±23
473	0,6527±0,0152	268±17	673	1,1472±0,0204	471±23
<b>LaK<sub>3</sub>CrMnO<sub>6</sub></b>					
298.15	0,6074±0,0145	279±18	498	0,7354±0,0250	338±32
323	0,6756±0,0108	310±14	523	0,6702±0,0178	308±23
348	0,7981±0,0128	366±16	548	0,7982±0,0171	366±22
373	0,9903±0,0149	455±19	573	0,8706±0,0113	400±14
398	1,0534±0,0187	484±24	598	0,9702±0,0172	445±22
423	1,1212±0,0222	515±28	623	1,0056±0,0226	462±29
448	1,0517±0,0272	483±35	648	1,0285±0,0248	472±32
473	0,8498±0,0109	390±14	673	1,0629±0,0251	488±32



**Рис.** Температурная зависимость теплоемкости  $\text{LaMe}^{\text{I}}_3\text{CrMnO}_6$  ( $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K}$ )

Данные табл. 1 и рис. показывают, что у  $\text{LaLi}_3\text{CrMnO}_6$  при 473 К,  $\text{LaNa}_3\text{CrMnO}_6$  – 373 К,  $\text{LaK}_3\text{CrMnO}_6$  – 423 К наблюдаются аномальные  $\lambda$ -образные пики, вероятно, связанные с фазовым переходом II – рода. Данный фазовый переход, вероятно, обусловлен эффектами Шоттки, переходом из полупроводниковой проводимости к металлической, а также с изменениями емкости, диэлектрической проницаемости (сегнетоэлектрическими переходами: точки Кюри, Нееля) и др.

В табл. 2 представлены уравнения зависимостей  $C_p^o \sim f(T)$  исследуемых хромито – манганитов, которые рассчитаны с учетом выявленных температур фазовых переходов.

**Таблица 2.** Уравнение температурной зависимости теплоемкостей хромито-манганитов состава  $\text{LaMe}_3\text{CrMnO}_6$  ( $\text{Me}^1$  – Li, Na, K)

Коэффициенты уравнения	$C_p^o = a + b \cdot T + c \cdot T^2$ , Дж/(моль К)			$\Delta T$ , К
	$a$	$b \cdot 10^{-3}$	$-(c \cdot 10^5)$	
Соединение				
$\text{LaLi}_3\text{CrMnO}_6$	71,9±4,7	661,8±43,3	27,12±1,77	298-473
	2433,6±159,1	-(4356,8±284,9)	-	473-498
	1918,7±125,5	-(1555,1±101,7)	2183,2±142,8	498-673
$\text{LaNa}_3\text{CrMnO}_6$	-(7,33±0,4)	1093,9±64,9	53,9±3,2	298-373
	711,8±42,2	-(937,9±55,6)	-	448-473
	1122,1±66,5	-(521,2±30,9)	1359,0±80,6	473-673
$\text{LaK}_3\text{CrMnO}_6$	984,2±56,5	-(433,8±24,9)	511,6±29,4	298-423
	1390,8±79,8	-(2070,8±118,9)	-	423-523
	-(129,0±7,4)	989,2±56,8	220,5±12,6	523-673

Из-за ограниченной технической возможности калориметра стандартные энтропии  $S^\circ(298,15)$  исследуемых соединений рассчитывали с использованием систем ионных энтропийных инкрементов [5]. Затем на основании экспериментальных данных по теплоемкостям и расчетных значений по стандартным энтропиям вычислили температурные зависимости термодинамических функций хромито – манганитов  $S^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$  (табл. 3).

**Таблица 3.** Температурные зависимости термодинамических функций хромито – манганитов состава  $\text{LaMe}_3\text{CrMnO}_6$  ( $\text{Me}^1$  – Li, Na, K), [ $C_p^\circ(T)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$ , Дж/(моль·К);  $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ , Дж/моль]

T, К	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$	$\Phi^{xx}(T)$
1	2	3	4	5
$\text{LaLi}_3\text{CrMnO}_6$				
298.15	239±16	215±20	-	215±20
300	240±16	216±21	480±30	215±20
325	261±17	236±22	6750±440	215±20
350	281±18	256±24	13540±880	217±21
375	301±20	276±26	20820±1360	221±21
400	320±21	296±28	28580±1870	225±21
425	338±22	316±30	36800±2410	230±22
450	356±23	336±32	45480±2970	235±22
475	374±24	356±34	54620±3570	241±23
500	255±17	372±35	62360±4080	247±23
525	310±20	386±37	69610±4550	253±24
550	342±22	401±38	77780±5090	260±25
575	364±24	417±40	86620±5660	266±25
600	379±25	433±41	95920±6270	273±26
625	388±25	448±43	105520±6900	280±27
650	391±25	464±44	115270±7540	286±27
675	390±25	478±46	125040±8180	293±28
$\text{LaNa}_3\text{CrMnO}_6$				
298.15	258±15	275±24	-	275±24
300	261±15	277±25	520±30	275±24
325	297±18	299±27	7500±440	276±25

Продолжение таблицы 3				
1	2	3	4	5
350	331±20	322±29	15360±910	278±25
375	364±21	346±31	24060±1430	282±25
400	337±20	369±33	32770±1940	287±26
425	313±18	388±35	40890±2420	292±26
450	290±17	406±36	48430±2870	298±27
475	266±16	421±37	55380±3280	304±27
500	318±19	436±39	62770±3720	310±28
525	355±21	452±40	71210±4220	317±28
550	386±23	470±42	80490±4770	323±29
575	411±24	487±43	90470±5360	330±29
600	432±26	505±45	101020±5990	337±30
625	448±26	523±47	112030±6640	344±31
650	462±27	541±48	123410±7320	351±31
675	472±28	559±50	135090±8010	359±32
LaK <sub>3</sub> CrMnO <sub>6</sub>				
298.15	279±16	313±27	-	313±27
300	286±16	314±27	560±30	313±27
325	359±21	340±30	8660±500	314±27
350	415±24	369±32	18360±1050	317±28
375	458±26	399±35	29290±1680	321±28
400	491±28	430±37	41170±2360	327±28
425	517±30	460±40	53780±3090	334±29
450	459±26	488±42	65900±3780	342±30
475	407±23	512±45	76720±4400	350±30
500	355±20	531±46	86260±4950	359±31
525	303±17	547±48	94490±5420	367±32
550	342±20	562±49	102650±5890	376±33
575	373±21	578±50	111590±6400	384±33
600	403±23	595±52	121300±6960	393±34
625	433±25	612±53	131750±7560	401±35
650	462±26	629±55	142930±8200	410±36
675	490±28	647±56	154840±8890	418±36

Таким образом, впервые экспериментальным методом в интервале температур 298,15–673 К исследованы изобарные теплоемкости соединений  $\text{LaMe}_3\text{CrMnO}_6$  ( $M^I=\text{Li, Na, K}$ ). На основании опытных данных выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. Установлено, что у  $\text{LaLi}_3\text{CrMnO}_6$  при 473 К,  $\text{LaNa}_3\text{CrMnO}_6$  – 373 К,  $\text{LaK}_3\text{CrMnO}_6$  – 423 К претерпевают  $\lambda$  – образные эффекты, вероятно, относящиеся к фазовому переходу II- рода. Расчетными методами оценены значения термодинамических функций  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Phi^{**}(T)$  исследуемых хромито – манганитов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение.- 1986. 256 с.
2. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актыбинск: Актыбинский завод «Эталон».- 1986. 48 с.
3. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (105 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures.- Washington.- 1978.-456 p.
4. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970.- 221 с.
5. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. – 1987. – С. 108-123.

## REFERENCES

1. Platonov E.S., Burovoi S.E., Curepin V.V., Petrov G.S. Teplofizicheskoe izmereniy i pribori. **1986**, 256 . (in Russ).
2. Technicheskoe opisaniye i instrukcii po ekspluatatsii IT-S-400. Aktybinsk: zavod «Eralon».- **1986**, 48. (in Russ).

3. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (105 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures.- Washington.- **1978**.-456p. (in Eng).

4. Spiridonov V.P., Lopatkin A.A. Matematicheskaya obrabotka eksperimentalnykh dannich. M.: Izd-vo MGU, **1970**, 221 .

5. Cumok V.N. Sbornik: Pymie i obratnie zadachi khimicheskoi termodinamiki. Nauka. – **1987**, 108-123.

*Әбілдаева Ә.Ж., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И.,  
Дәуренбеков С.Ж., Қуанышбеков Е.Е., Қасенов Б.Қ.*

**LaMe<sub>3</sub><sup>1</sup>CrMnO<sub>6</sub> (M<sup>1</sup> – Li, Na, K) ХРОМИТ-МАНГАНИТТЕРДІҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҒЫ  
ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАРЫ**

Керамикалық технология әдісімен La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тотықтары және литий, натрий және калий карбонаттарынан LaMe<sub>3</sub><sup>1</sup>CrMnO<sub>6</sub> (M<sup>1</sup> – Li, Na, K) құрамды хромит-манганиттері синтезделініп алынды. Алғаш рет 298,15-673 К температуралар аралығында тәжірибелік әдіспен олардың изобарлық жылу сыйымдылықтары зерттелінді. Тәжірибелік әдіс негізінде олардың температураға тәуелділік тендеулері қорытылып шығарылды. Есептеу әдістерімен зерттеліп отырған хромит-манганиттердің термодинамикалық H°(T) – H°(298,15), S°(T), Ф\*\* (T) функциялары бағаланды.

*Abildaeva A.Zh., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I.,  
Davrenbekov S.Zh., Kuanishbekov E.E., Kasenov B.K.*

**CAPACITY AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS  
OF CHROMITO-MANGANITES LaMe<sub>3</sub><sup>1</sup>CrMnO<sub>6</sub> (M<sup>1</sup> – Li, Na, K)**

By ceramic technology from oxygen's La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and carbons Li, Na and K syntheses chromite-manganites compounds of LaMe<sub>3</sub><sup>1</sup>CrMnO<sub>6</sub> (M<sup>1</sup> – Li, Na, K). In first time research capacity by experimental methods in temperature 298,15–673 K. On base experimental facts exceeded equation is describing their dependence from temperature. By calculation methods valued the thermodynamically functions H°(T) – H°(298,15), S°(T), Ф\*\* (T) of research chromite-manganites

УДК 539.26+546.76+546.711/.717+546.654+546.442

А.Ж. АБИЛЬДАЕВА, Ж.И. САГИНТАЕВА, Ш.Б. КАСЕНОВА,  
С.Ж. ДАВРЕНБЕКОВ, Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ, Б.К. КАСЕНОВ

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ ХРОМИТО-МАНГАНИТОВ $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_{7,5}$ ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$ )

«Химико-металлургический институт» им. Ж. Абишева,  
РГП «НЦ КПИМС РК», Республика Казахстан, г. Караганда

Методом керамической технологии из оксидов лантана, хрома (III), марганца (III) и карбонатов бария и стронция синтезированы хромито-манганиты составов  $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_{7,5}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Ba, Sr}$ ). Методом рентгенофазового анализа установлено, что соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $\text{LaSr}_3\text{CrMnO}_{7,5}$  (куб.) –  $a=18,93 \text{ \AA}$ ,  $V^0=6782,39 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=1130,40 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=5,39$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,23\pm 0,08 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaBa}_3\text{CrMnO}_{7,5}$  (куб.) –  $a=20,67 \text{ \AA}$ ,  $V^0=8828,67 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=8$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=1103,58 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=8,19$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=8,07\pm 0,06 \text{ г/см}^3$ .

Со стремительным развитием технологии растет потребность в получении и исследовании новых соединений, обладающих ценными электрофизическими свойствами, как полупроводниковые, сегнетоэлектрические, пьезо-, пироэлектрические, радиолуминесцентные и сверхпроводниковые. Следовательно, синтез неорганических материалов и исследование их структуры и электрофизических свойств является актуальным.

В свете вышесказанного целью настоящей работы является синтез хромито-манганитов состава  $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_{7,5}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$ ) и их рентгенографическое исследование.

Твердофазный синтез соединений проводили по керамической технологии. Исходными веществами для синтеза являлись оксиды лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  марки «ос. ч.», хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , карбонаты стронция и бария квалификации «ч.д.а.». С целью удаления адсорбционной влаги исходные вещества прокаливали при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Далее их стехиометрические количества, рассчитанные на получение соединений тщательно перемешивались в агатовой ступке и перетирались, затем они были перенесены в алундовые тигли и отжигались в муфельной печи «SNOL» при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 часов. После этого смеси опять перемешивались, перетирались и прошли термообработку при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  также в течение 20 часов. Далее для получения устойчивых равновесных состояний проведен низкотемпературный отжиг при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  с повторением процессов механической обработки (перемешивания и перетирания). Образование равновесных фаз подтверждалось методом рентгенофазового анализа, проведенного на установке ДРОН-2,0. Индицированием рентгенограмм соединений установлено, что они кристаллизуются в структуре перовскита и кубической сингонии.

Рентгенограммы полученных соединений индицировали аналитическим методом [4]. Ниже в табл. 1 приведены результаты индицирования. Пикнометрическую плотность соединений определяли согласно методике [5]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол.

По результатам индицирования рентгенограмм соединений установлено, что  $\text{LaBa}_3\text{CrMnO}_{7,5}$  и  $\text{LaSr}_3\text{CrMnO}_{7,5}$  кристаллизуются в кубической сингонии с соответствующими параметрами решеток, которые приведены в табл. 2.

Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений  $10^4/d^2$  рентгеновских и пикнометрических плотностей, теоретических и практических значений  $V^0_{\text{эл.яч.}}$  соединений подтверждают корректность результатов индицирования.

Резюмируя вышеизложенное можно сказать, что методом керамической технологии впервые синтезированы соединения составов  $\text{LaSr}_3\text{CrMnO}_{7,5}$  и  $\text{LaBa}_3\text{CrMnO}_{7,5}$ , определены типы их сингонии, параметры решеток.

**Таблица 1.** Индексирование рентгенограмм порошка хромито-манганитов  $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_{7,5}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$ )

$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{экс.}}$	hkl	$10^4/d^2$
1	2	3	4	5
<b>LaSr<sub>3</sub>CrMnO<sub>7,5</sub></b>				
21	3,6476	751,6	333	752
17	3,4206	854,7	521	835,1
21	3,2302	958,4	530	946,5
14	3,1046	1038	610	1030
31	2,9707	1133	540	1141
100	2,8079	1268	631	1280
83	2,7029	1369	700	1364
10	2,4873	1616	730	1615
11	2,0735	2326	911	2311
29	2,0465	2388	921	2394
9	1,9617	2599	852	2589
27	1,9199	2713	940	2700
9	1,6499	3673	10.4.4	3674
7	1,6362	3735	10.5.3	3730
10	1,4124	5013	12.6.0	5011
9	1,3592	5413	12.5.5	5400
5	1,2386	6518	15.3.0	6514
8	1,2161	6762	11.11.1	6764
<b>LaBa<sub>3</sub>CrMnO<sub>7,5</sub></b>				
12	3,8046	690,6	333	690,6
16	3,6361	756,4	440	747,3
20	3,4930	819,6	531	817,4
48	3,3807	875,0	610	864,0
36	3,2213	963,7	540	957,5
60	3,1145	1031	622	1028
32	3,0496	1075	631	1074
100	2,9632	1139	700	1144
36	2,8390	1241	720	1238
24	2,2708	1939	911	1938
28	2,1638	2136	931	2125
32	2,1417	2180	852	2172
52	1,9623	2678	9.5.3	2686
28	1,7495	3290	11.4.2	3293
20	1,7080	3428	11.5.1	3433
1	2	3	4	5
20	1,6519	3665	11.6.0	3667
20	1,6374	3730	12.4.0	3737
20	1,2590	6309	13.10.1	6305

**Таблица 2.** Рентгенографические характеристики хромито-манганитов  $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_{7,5}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$ )

Соединение	Параметры решетки, Å		Z	$V^o, \text{Å}^3$	$V^o_{\text{эл.яч.}}, \text{Å}^3$	Плотность, г/см <sup>3</sup>	
	a	c				$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{плкн.}}$
LaSr <sub>3</sub> CrMnO <sub>7,5</sub>	18,93	-	6	6782,39	1130,40	5,39	5,23±0,08
LaBa <sub>3</sub> CrMnO <sub>7,5</sub>	20,67	-	8	8828,67	1103,58	8,19	8,07±0,06

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1960. 232 с.
2. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191 с.

## REFERENCES

1. Kovba L.M., Trunov V.K. Rengenofazovy analiz. M.: Izd-vo MGU, 1960. 232 p (in Russ).
2. Kivilis S.S. Technika izmereniy plotnosti zhitkostey i tverdych tel. M.: Standartgiz, 1959. 191. (in Russ).

Әбілдаева Ә.Ж., Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б.,  
Дәуренбеков С.Ж., Қуанышбеков Е.Е., Қасенов Б.Қ.

LaM<sup>II</sup><sub>3</sub>CrMnO<sub>7,5</sub> (M<sup>II</sup> – Sr, Ba) ЖАҢА ХРОМИТ-МАНГАНИТТЕРДІҢ  
РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

Керамикалық технология әдісімен лантан, хром (III), марганец (III) тотықтары мен барий және стронций карбонаттарын LaM<sup>II</sup><sub>3</sub>CrMnO<sub>7,5</sub> (M<sup>II</sup> – Sr, Ba) құрамды хромит-манганиттері синтезделініп алынды. Рентгенофазалық талдау әдісімен қосылыстардың тор көрсеткіштері төмендегідей LaSr<sub>3</sub>CrMnO<sub>7,5</sub> (куб.) –  $a=18,93 \text{ \AA}$ ,  $V^{\circ}=6782,39 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V^{\circ}_{\text{эл.үя.}}=1130,40 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=5,39$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,23\pm 0,08 \text{ г/см}^3$ ; LaBa<sub>3</sub>CrMnO<sub>7,5</sub> (куб.) –  $a=20,67 \text{ \AA}$ ,  $V^{\circ}=8828,67 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=8$ ,  $V^{\circ}_{\text{эл.үя.}}=1103,58 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=8,19$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=8,07\pm 0,06 \text{ г/см}^3$  кубтың сингонияда кристалданады.

Abildaeva A.Zh., Sagintaeva Zh.I., Kasenova, Sh.B.  
Davrenbekov S. Zh., Kuanishbekov E.E., Kasenov B.K.

X-RAY CHARACTERISTICS OF NEW CHROMITO-MANGANITES  
LAM<sup>II</sup><sub>3</sub>CRMNO<sub>7,5</sub> (M<sup>II</sup> – SR, BA)

The method of ceramic technology from oxides of a lanthanum, chrome (III), manganese (III) and carbonates of barium and strontium synthesized hromito-manganites of LaM<sup>II</sup><sub>3</sub>CrMnO<sub>7,5</sub> compositions (by M<sup>II</sup> – Ba, Sr). By a method of the X-ray analysis it is set that connections crystallize in cubic and tetragonal singoniya with the following lattice parameters: LaSr<sub>3</sub>CrMnO<sub>7,5</sub> (куб.) –  $a=18,93 \text{ \AA}$ ,  $V^{\circ}=6782,39 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=6$ ,  $V^{\circ}_{\text{el.cells.}}=1130,40 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray.}}=5,39$ ,  $\rho_{\text{picn.}}=5,23\pm 0,08 \text{ г/см}^3$ ; LaBa<sub>3</sub>CrMnO<sub>7,5</sub> (куб.) –  $a=20,67 \text{ \AA}$ ,  $V^{\circ}=8828,67 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=8$ ,  $V^{\circ}_{\text{el.cells.}}=1103,58 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}}=8,19$ ,  $\rho_{\text{picn.}}=8,07\pm 0,06 \text{ г/см}^3$ .

Г.С. ПОЛИМБЕТОВА, А.К. БОРАНГАЗИЕВА,  
Ж.У. ИБРАИМОВА, Г.О. БУГУБАЕВА

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ ФОСФИНА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ МЕДИ (II, I). Сообщение 1.

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

*Исследовано поглощение фосфина спиртовым раствором дихлорида меди с образованием эфиров фосфористой и фосфорной кислот. Из первичных спиртов преимущественно получают триалкилфосфаты, а из вторичных – диалкилфосфиты. Установлен автокатализ реакции образующимся хлоридом меди (I).*

На предприятиях по электротермическому производству желтого фосфора и его производных образуется значительное количество печного газа (4 т/т продукции), который содержит оксид углерода (85-95 об.%), а в качестве сопутствующих примесей фосфин  $\text{PH}_3$  и кислые газы  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$  (0,1-2,0 об.%). Печной газ может применяться в качестве технологического топлива и для синтеза ценных органических продуктов. Однако из-за присутствия токсичных веществ не используется, а повсеместно сжигается на «свече», что приводит к интенсивному загрязнению окружающей среды [1,2]. Кислые газы можно удалять жидкими или кислотнoосновными сорбентами, а примеси  $\text{PH}_3$  – только путем его окисления. Фосфин также является побочным продуктом процессов, где осуществляется контакт фосфидов металлов с водными растворами кислот и при получении ацетиленa [3,4]. Предельно допустимая концентрация  $\text{PH}_3$  в рабочей зоне производственных помещений 0,1 мг/м<sup>3</sup>. Проблема очистки отходящих и технологических газов от токсичного фосфина в экологическом плане актуальна для южных регионов Казахстана, где расположены заводы по производству фосфора.

В то же время фосфин является универсальным сырьем для получения ценных фосфорорганических соединений (ФОС) в лабораторной и промышленной практике. Синтезы на основе  $\text{PH}_3$  используются крайне редко, в промышленности не реализованы из-за отсутствия эффективных технологических методов его получения. Фосфин традиционно считается весьма активным в радикально-цепных реакциях и малоактивен в гетеролитических органических превращениях. Известные органические реакции фосфина идут в жестких условиях под воздействием высоких давлений, температур, сверхкислот, супероснований в присутствии инициаторов свободных радикалов [5-11].

Целью данной работы является разработка эффективных низкотемпературных процессов очистки технологических газов от фосфина и утилизации его в промышленно важные фосфорорганические продукты – эфиры кислот фосфора. Диалкилфосфиты широко применяются в органическом синтезе для получения лекарственных препаратов и биологически активных веществ, триалкилфосфаты – в качестве экстрагентов редких и радиоактивных элементов из минерального сырья и отходов атомной энергетики, растворителей лаков и красок в полиграфической промышленности, присадок к горюче-смазочным материалам, пластификаторов, антипиренов и др. Мировое производство ФОС составляет десятки тысяч тонн в год [12].

Несмотря на то, что гидрид фосфора является довольно сильным восстановительным агентом, в отсутствие катализаторов он не окисляется с заметной скоростью ни одним из известных акцепторов-электронов. Для активации  $\text{PH}_3$  в спиртовых средах нами использованы комплексные системы на основе соединений  $\text{Cu(I,II)}$ .

### Экспериментальная часть

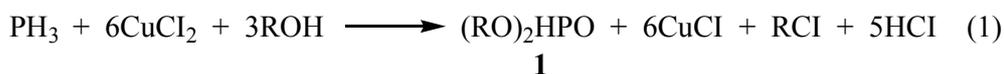
Окисление фосфина в спиртовом растворе  $\text{CuCl}_2$  изучали на проточной установке с изотермическим интенсивно встряхиваемым реактором с устройством для измерения редокс-потенциала, подачи и отбора газообразных, твердых и жидких реагентов, газометром со смесью  $\text{Ar-PH}_3$ , реометром для измерения скорости газа. Объем реактора составлял 150 мл, жидкой фазы –

10 мл. Относительная ошибка измерения скорости поглощения и объема вступившего в реакцию  $\text{PH}_3$  не превышала 8-10 %. В реактор заливали спирт, засыпали  $\text{CuCl}_2$ , продували аргоном, включали встряхивание, измеряли редокс-потенциал и вводили газовую смесь  $\text{Ag-PH}_3$ . Скорость ее подачи в реактор регулировали таким образом, чтобы после реактора в отходящей газовой смеси была постоянная концентрация  $\text{PH}_3$  (~1 Па). В ходе опыта непрерывно измеряли время опыта ( $\tau$ , мин), редокс-потенциал ( $\varphi$ , В), скорость поглощения  $\text{PH}_3$  ( $W$ , моль/лмин), количество поглощенного  $\text{PH}_3$  ( $Q$ , моль/л), периодически анализировали состав жидкой и газовой фаз. Опыт проводили до прекращения поглощения  $\text{PH}_3$ . О скорости реакции окисления фосфина судили по расходу  $\text{PH}_3$ , спирта и накоплению ФОС. Газовую смесь  $\text{Ag-PH}_3$  получали кислотным разложением  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , осушали гранулированным  $\text{NaOH}$ . Спирты очищали перегонкой.  $\text{CuCl}_2$  марки «х.ч.» или «ч» обезвоживали нагреванием при  $100^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Анализ газов на содержание  $\text{PH}_3$  проводили методами иодометрии и колориметрии. Стационарный редокс-потенциал спиртового раствора  $\text{CuCl}_2$  в течение всего процесса непрерывно измеряли с помощью милливольтметра рН-121 и устройства, состоящего из каломельного и платинового электродов со шлифом, смоченным раствором  $\text{KCl}$ , в качестве электролитического ключа. Газохроматографический анализ спирта, фосфорорганических продуктов осуществляли на хроматографе модели Chrompack 9002, снабженным компьютерными программами, с применением ПИД и капиллярной колонки CPSIL 5 CB (10м x 0,25 мм) в программируемом режиме от  $130$  до  $150^\circ\text{C}$  и скорости нагрева  $5$  град/мин при скорости газа носителя ( $\text{He}$ )  $25 \pm 3$  мл/мин и температуре испарителя  $360^\circ\text{C}$ . Анализ хроматограмм проводили с использованием внутреннего стандарта – пентадекана.

Для поиска оптимальных условий каталитического синтеза ФОС из фосфина и спиртов методами редокс-потенциометрии, газовой хроматографии, элементного анализа, ЯМР $^{31}\text{P}$ -, ИК-, УФ-, ЭПР- спектроскопии, магнитной восприимчивости исследованы кинетика реакции, исходные, конечные, побочные и промежуточные продукты.

### Результаты и их обсуждение

Нами обнаружено, что в спиртовых растворах хлоридов меди (II,I) при  $15-70^\circ\text{C}$  протекают реакции (1,2) окислительного алкоксилирования фосфина с образованием эфиров кислот фосфора – диалкилфосфитов  $(\text{RO})_2\text{HPO1}$  и триалкилфосфатов  $(\text{RO})_3\text{PO2}$  (таблицы 1,2):



1



2

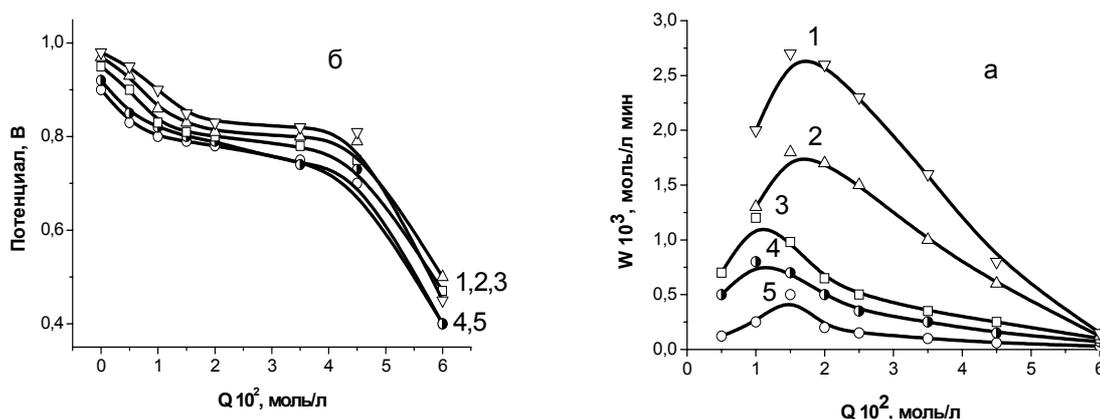
$R = \text{Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, iAm}$

Известные методы синтеза ФОС основаны на реакциях заместительного Р-О-сочетания спиртов с высоковалентными соединениями фосфора  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ , для получения которых применяются желтый фосфор, дорогой и токсичный хлор [12]. Процесс многостадийный и сопровождается выделением большого количества хлорпроизводных.

Нами для определения оптимальных условий прямого синтеза ценных ФОС из фосфина и алифатических спиртов детально изучено влияние компонентов реакционной среды на скорость и селективность реакции (1,2). Для выявления роли комплексов меди(II) и меди(I) в процессе, изучены системы  $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O-ROH}$ ,  $\text{CuCl-H}_2\text{O-ROH}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-ROH-PH}_3$ . Исследование УФ-спектров водноспиртовых растворов  $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O-ROH}$  показало, что увеличение концентрации спирта до 40% вес сопровождается сначала увеличением только оптической плотности, а последующее повышение приводит как к росту оптической плотности, так и плавному смещению края полосы в длинноволновую область. Это свидетельствует о смене водной сольватной оболочки на спиртовую и рост константы устойчивости  $\text{CuCl}_2$ . Вода остается в координационной сфере, пока отношение  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Cu(II)}] > 20$ . В нейтральных и щелочных водноспиртовых растворах  $\text{Cu(II,I)}$  при увеличении концентрации спирта константы устойчивости меди (I) также возрастают. Спектр ЭПР раствора  $\text{CuCl}_2$  в спирте представляет собой симметричную линию с  $g$  2.19 и соответствует моноядерным

комплексам Cu(II). Интегральная интенсивность сигнала ЭПР при увеличении концентрации CuCl<sub>2</sub> снижается мало, что указывает на малую долю биядерных комплексов Cu(II). Водноспиртовые растворы CuCl-H<sub>2</sub>O-ROH поглощают фосфин с образованием фосфиновых CuXPH<sub>3</sub> и фосфидных Cu<sub>3</sub>P комплексов.

Спиртовые растворы CuCl<sub>2</sub>-ROH быстро поглощают PH<sub>3</sub> с получением эфиров кислот фосфора (рисунок 1,2, таблица 1,2). На рисунках 1,2 приведены типичные конверсионные и потенциометрические кривые поглощения PH<sub>3</sub> спиртовыми растворами CuCl<sub>2</sub>.



PH<sub>3</sub> 0,410<sup>3</sup>Па; 25°C; CuCl<sub>2</sub> 0,37 моль/л;  
iPrOH: 1 – 13,1; 2 – 10,5; 3 – 7,8; 4 – 5,2; 5 – 2,6 моль/л

Рис. 1. Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окисления PH<sub>3</sub> хлоридом меди в изопропанол при разных C<sub>iPrOH</sub>

Таблица 1. Окисление PH<sub>3</sub> хлоридом меди в изопропиловом спирте

Состав раствора, моль/л			P <sub>PH<sub>3</sub></sub> × 10 <sup>-3</sup> Па	max W <sub>PH<sub>3</sub></sub> · 10 <sup>3</sup> (моль/л мин)	Q <sub>PH<sub>3</sub></sub> · 10 <sup>2</sup> (моль/л)	Выход, % (iPrO) <sub>2</sub> HPO
CuCl <sub>2</sub>	iPrOH	A				
		<b>CCl<sub>4</sub></b>				
0,37	13,1	-	2,7	2,7	5,8	100
0,37	10,5	2,0	2,7	1,8	6,0	100
0,37	7,8	4,2	2,7	1,2	6,1	90
0,37	5,2	6,2	2,7	0,8	6,0	80
0,37	2,6	8,3	2,7	0,5	5,8	63
0,18	13,1	-	2,7	2,0	2,7	100
0,37	13,1	-	2,7	2,7	5,8	100
0,75	13,1	-	2,7	3,2	9,5	100
1,12	13,1	-	2,7	5,1	12,0	100
0,37	13,1	-	1,3	1,0	6,2	100
0,37	13,1	-	2,2	1,5	6,0	100
0,37	13,1	-	2,7	2,7	5,8	100
		<b>H<sub>2</sub>O</b>				
0,75	13,1	-	2,7	3,2	9,5	100
0,75	13,1	0,19	2,7	2,5	9,2	95
0,75	13,0	0,37	2,7	1,3	9,0	82
0,75	12,9	0,56	2,7	0,9	8,7	64
0,37 <sup>a</sup>	13,1		2,2	1,1	5,7	100
0,37 <sup>b</sup>	13,1		2,2	4,2	6,0	100

Примечание – iPrOH 10 мл; 25°C. <sup>a</sup> при 15°C, <sup>b</sup> при 50°C.

Таблица 2. Окисление  $\text{PH}_3$  хлоридом меди в первичных спиртах

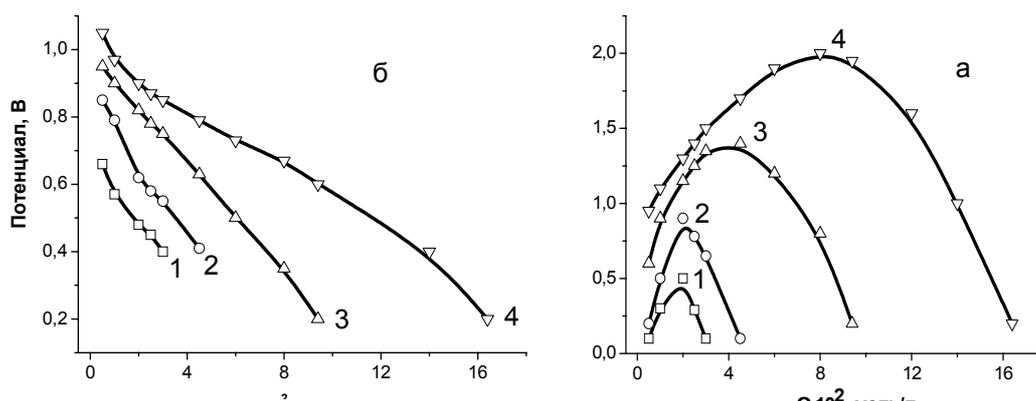
Состав раствора, моль/л			$\text{P}_{\text{PH}_3} \times 10^{-3}$ Па	$\text{max}W_{\text{PH}_3} \cdot 10^3$ (моль/лмин)	$Q_{\text{PH}_3} \cdot 10^2$ (моль/л)	Выход, % ( $\text{RO}$ ) <sub>3</sub> PO
$\text{CuCl}_2$	ROH	A				
	<b>PrOH</b>	<b>CH<sub>3</sub>CN</b>				
0,37	13,4	0	1,0	1,5	4,6	100
0,37	1,34	17,2	1,0	1,4	4,4	60
0,37	0,7	18,1	1,0	1,6	4,3	58
0,37	0,3	18,7	1,0	1,5	4,4	17
0,37	0,13	18,9	1,0	1,9	4,2	10
		<b>H<sub>2</sub>O</b>				
0,75	13,4	0	2,3	2,4	9,4	100
0,75	13,4	0,16	2,3	2,4	9,4	90
0,75	13,3	0,32	2,3	1,9	9,3	61
0,75	13,2	0,64	2,3	2,0	9,3	42
		<b>HCl</b>				
0,37	13,4	0	2,0	2,5	4,6	100
0,37	13,4	0,018	2,0	1,4	4,4	100
0,37	13,4	0,06	2,0	1,3	4,2	100
0,37	13,4	0,12	2,0	1,2	4,3	62
	<b>BuOH</b>	<b>PhCN</b>				
0,37	10,9	0	1,5	1,0	4,6	100
0,37	5,5	5,0	1,5	1,0	4,5	89
0,37	1,1	9,0	1,5	0,8	4,3	60
0,37	0,6	9,3	1,5	0,7	4,2	43
0,37	0,2	9,6	1,5	0,5	4,0	21
0,2	10,9	-	1,5	0,5	2,5	100
0,37	10,9	-	1,5	1,0	4,6	100
0,75	10,9	-	1,5	1,4	9,4	100
1,6	10,9	-	1,5	2,0	16,4	100
		<b>H<sub>2</sub>O</b>				
0,75	10,9	0,2	1,5	1,3	9,3	75
0,75	10,9	0,4	1,5	1,3	9,2	23
0,75	10,9	0,8	1,5	1,2	9,2	10
		<b>HCl</b>				
0,75	10,9	0	1,5	1,4	9,4	100
0,75	10,9	0,7	1,5	1,2	9,2	80
0,75	10,9	2,1	1,5	1,0	9,0	50
0,75	10,9	4,2	1,5	0,9	9,1	14
0,37	10,9	-	1,5	1,3	4,6	100
0,37 <sup>a</sup>	10,9	-	1,5	1,5	4,8	100
0,37 <sup>b</sup>	10,9	-	1,5	2,3	4,7	100

Примечание – ROH 10 мл; 25°C.<sup>a</sup> при 50°C, <sup>b</sup> при 70°C.

При введении в спиртовой раствор  $\text{CuCl}_2$  газовой смеси  $\text{PH}_3$  – Ag наблюдается поглощение  $\text{PH}_3$  и постепенное смещение редокс-потенциала  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$  в катодную сторону от 0,8 до 0,1 В. Цвет раствора в течение опыта изменялся от темно-зеленого до бесцветного с белым осадком  $\text{Cu(I)}$ . Реакции (1,2) имеют автокаталитический характер и начинается лишь после накопления некоторого количества  $\text{Cu(I)}$ . В течение опыта по мере увеличения концентрации  $\text{Cu(I)}$ , количества поглощенного  $\text{PH}_3$ , скорость реакции повышается и достигает максимума, при равных концентрациях меди (I) и меди (II), а затем падает до нуля. Для установления кинетических закономерностей реакции окислительного алкоксилирования фосфина в спиртовых растворах  $\text{CuCl}_2$  изучено влияние температуры, концентрации компонентов системы на скорость и селективность процессов (1,2). Наиболее подробно изучены системы, содержащие в качестве вторичного спирта –  $i\text{PrOH}$ , в качестве первичных спиртов –  $\text{PrOH}$ ,  $\text{BuOH}$ . В зависимости от природы спирта формируются преимущественно либо триалкилфосфаты, либо диалкилфосфиты. В среде вторичного спирта формируется со 100% выходом диизопропилфосфит (таблица 1), в первичных спиртах – триалкилфосфаты (таблица 2). Концентрацию спирта варьировали путем использования инертных растворителей –  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{PhCN}$  при 25°C и постоянных

концентрациях дихлорида меди, фосфина (рисунок 1, таблица 1,2). Снижение концентрации спирта в реакционном растворе не сказывается на количестве поглощенного фосфина, но резко падает скорость реакции и выход фосфорорганических продуктов. При содержании  $\text{ROH} < 0,5$  моль/л выход ФОС составляет всего 10-20%. При изменении содержания спирта в растворе характер конверсионных и потенциометрических кривых сохраняется. С увеличением концентрации дихлорида меди в реакционном растворе при  $25^\circ\text{C}$  и постоянных концентрациях спирта, фосфина возрастают начальные, максимальные скорости реакции, значения потенциаласистемы и количество поглощенного фосфина. В  $i\text{PrOH}$  на поглощение одного моля  $\text{PH}_3$  расходуется 6 молей  $\text{CuCl}_2$  и 3 моля спирта, в среде первичных спиртов – 8 молей  $\text{CuCl}_2$  и 4 моля спирта, согласно стехиометрии реакции (1,2). На конверсионных кривых максимум скорости смещается вправо с увеличением концентрации меди и соответствует половине поглощенного фосфина (рисунок 2). Зависимость максимальной скорости от концентрации меди дает прямую линию, проходящую через нуль, что свидетельствует о первом порядке по концентрации меди (II, I). В изученных условиях во вторичных и первичных спиртах селективно со 100% выходом образуются диалкилфосфиты и триалкилфосфаты, соответственно (таблицы 1,2). Содержание  $\text{PH}_3$  в газовой смеси варьировали в пределах (1,0-2,7)  $10^3$  Па при  $50^\circ\text{C}$  и постоянных концентрациях дихлорида меди и спирта. Повышение концентрации  $\text{PH}_3$  увеличивает скорость реакции при высоком выходе ФОС (таблица 1,2). Количество поглощенного фосфина остается постоянным и соответствует стехиометрии реакции.

Из зависимости максимальной скорости реакции от концентрации  $\text{PH}_3$  рассчитан порядок реакции близкий к первому. Температуру изучаемых процессов изменяли в пределах  $15-70^\circ$  С при постоянных концентрациях компонентов раствора.



$\text{BuOH} 10 \text{ мл}; \text{PH}_3 10^3 \text{ Па}; 25^\circ\text{C}; \text{CuCl}_2: 1 - 0,2; 2 - 0,37; 3 - 0,75; 4 - 1,6 \text{ моль/л}$

**Рис. 2.** Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окисления  $\text{PH}_3$  хлоридом меди в бутаноле при разных  $C_{\text{CuCl}_2}$

При низких температурах скорость реакции снижается, однако сохраняется высокая конверсия фосфина (таблица 1,2). Добавки  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  не влияют на ход конверсионных и потенциометрических кривых, но резко снижают выход **1, 2** до 10%, стимулируя формирование диалкилфосфатов  $(\text{RO})_2(\text{HO})\text{PO}$  – продуктов реакции окислительного гидроксирования и алкоксилирования фосфина (таблица 1,2).

Таким образом, при взаимодействии  $\text{PH}_3$  с дихлоридом меди в спиртовых растворах в мягких условиях происходит полная конверсия  $\text{PH}_3$ . Основными продуктами окислительного алкоксилирования являются диалкилфосфиты, триалкилфосфаты. Установлено, что соотношение между продуктами реакции определяются главным образом природой спирта. Во вторичных спиртах формируются преимущественно диалкилфосфиты, в первичных – триалкилфосфаты. Реакция окислительного алкоксилирования  $\text{PH}_3$  в спиртовых растворах дихлорида меди позволит использовать крупнотоннажные фосфинсодержащие газы для синтеза ценных эфиров кислот фосфора.

*Работа выполнена при поддержке программы МНТЦ (проект К-1284.2)*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Технология фосфора / Белов В.Н., Большакова А.П., Данцис Я.Б. и др. Л.: Химия, 1979 – 336 с.
2. Коверя В.М., Монин В.Я., Беляков В.П. Способы очистки печного газа от фосфора и фосфина. М.: НИИТЭХИМ, 1986. 43 с.
3. Лынчак К.А., Черногоренко В.Б., Коверя В.М. // Получение, свойства и применение фосфидов. Киев: Наук.думка, 1977. С. 93.
4. Стрижевский И.И. Техника безопасности при производстве ацетилен. М.: Химия, 1978. 248 с.
5. Ерастов О.А., Никонов Г.Е. Функционально-замещенные фосфины и их производные. М: Наука, 1986. 306 с.
6. Кирби А., Уорренс С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971. 410 с.
7. Арбузов А.Е. Избранные труды по химии фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1977. 356 с.
8. Van Hooijdonk M.C.J.M., Gerritsen G., Brandsma L. // Phosphorus. Sulfur and Silicon. 2000. V.162. P.39-49.
9. Trofimov B.A., Brandsma L., Arbuzova S.N., Malysheva S.F., Gusarova N.K. // Tetrahedron Lett. 1994. Vol.35, № 41. P. 7647-7650.
10. Гусарова Н.К., Брандсма Л., Арбузова С.Н., Малышева С.Ф., Трофимов Б.А. // Журнал орг.хим. 1996. Т.32, вып.2. С.269.
11. Grayson M. // Pure and applied Chemistry. 1961, Vol.9, N 2, P.193-204.
12. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. – М.: Химия, 1972. – 740 с.

## REFERENCES

1. Technologiayafosfora / Belov V.N., Bolshakova A.P., Dancis Ya.B. u dr. L.: Khimia, 1979-336 (in Russ.).
2. Koverya V.M., Monin V.Ya., Belyakov V.P. Sposobyochistkipetchnogogasaotfosfora u fosfina. M.: NIITEHIM, 1986, 43 (in Russ.).
3. Lynchak K.A., Chernogorenko V.B., Koverya V.M. // Poluchenie, svoistva u primenieniefosfidov. Kiev: Nauk. Dumka, 1977, 93 (in Russ.).
4. Strizhevskiy I.I. Technicabezopasnostipriproizvodstveacetylena. M.: Khimia, 1978, 248 (in Russ.).
5. Erastov O.A., Nikonov G.E. funkcionalno-zameshennyefosfiny u ihproizvodnye. M.: Nauka, 1986, 306 (in Russ.).
6. Kirbi A., Uorrens S. Organicheskayakhimiafosfora. M.: Mir, 1971, 410 (in Russ.).
7. Arbuzov A.E. Izbrannyetrudypokhimiyyfosfororganicheskikhsoedineniy. M.: Nauka, 1977, 356 (in Russ.).
8. Van Hooijdonk M.C.J.M., Gerritsen G., Brandsma L. // Phosphorus. Sulfur and Silicon. 2000. V.162. P. 39-49.
9. Trofimov B.A., Brandsma L., Arbuzova S.N., Malysheva S.F., Gusarova N.K. // Tetrahedron Lett. 1994. Vol.35, № 41. P. 7647-7650.
10. Gusarova N.K., Brandsma L., Arbuzova C.N., Malysheva S.F., Trofimov B.A. // J. org. khim. 1996. Vol. 32, № 2. P.269 (in Russ.).
11. Grayson M. // Pure and applied Chemistry. 1961, Vol.9, N 2, P.193-204.
12. Purdela D., Vylchanu R. Khimiaorganicheskikhsoedineniyfosfora. Moskva:, 1972, 740 (in Russ.).

*Polymbetova G.S., Borangazieva A.K., Ibraimova Zh.U., Bugubaeva G.O.*

МЫС (II, I) ХЛОРИДТЕРІНІҢ ҚАТЫСУЫНДА  
ФОСФИНДІ ТОТЫҚТЫРЫП АЛКОКСИЛЕУ. I Хабарлама

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

Мыс қослоридінің спиртті ерітіндісінде фосфиннің фосфорлы және фосфор қышқылдары эфирлерін түзіп тотығуы зерттелді. Біріншілік спирттерден басым мөлшерде үшалкилфосфаттар, ал екіншілік спирттен – екіалкилфосфиттер алынады. Түзілген мыс(I) хлоридімен реакцияның автокатализі анықталды.

*Polimbetova G.S., Borangazieva A.K., Ibraimova Zh.U., Bugubaeva G.O.*

OXIDATIVE ALKOXYLATION OF PHOSPHINE IN THE PRESENCE  
OF COPPER (II, I) CHLORIDES. Communication 1.

JSC “D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry”, Almaty

The absorption of phosphine by alcoholic solution of copper dichloride yielding esters of phosphorous and phosphoric acids has been explored. Trialkylphosphates have been predominantly formed from primary alcohols while dialkylphosphites – from secondary ones. Autocatalysis of the reaction by generated copper(I) chloride has been established.

Г.С. ПОЛИМБЕТОВА, Р.Р. АБДРЕИМОВА,  
А.К. БОРАНГАЗИЕВА, Ж.У. ИБРАИМОВА

## МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛКОКСИЛИРОВАНИЯ ФОСФИНА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ МЕДИ (II,I). Сообщение 2.

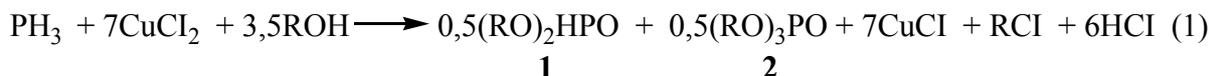
АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы

*Предложен координационный окислительно-восстановительный механизм реакции алкоксилирования фосфина в присутствии дихлорида меди. Рассмотрены стадии активации реагентов ионами меди (II, I).*

Фосфин может быть использован для получения разнообразных фосфорорганических соединений (ФОС), которые являются важными вспомогательными реагентами, строительными блоками, полупродуктами, а также лигандами для металлокомплексных катализаторов, экстрагентами и антипиренами. Высокая реакционная способность фосфина являются объективными предпосылками более широкого вовлечения его в фосфорорганический синтез, несмотря на многие очевидные преимущества по сравнению с хлоридами фосфора [1-6].

Комплексы меди(II) и меди(I) часто используют в катализе. Причем купри-ионы Cu(II) и купро-ионы Cu(I) ускоряют совершенно разные по природе реакции. Если комплексы Cu(I) активны в реакциях присоединения, то комплексы Cu(II) – в реакции окисления. Соединения Cu(II,I) проявляют полифункциональные свойства, активируя различные компоненты и стадии процессов [7,8].

Нами обнаружено, что фосфин в мягких условиях быстро поглощается спиртовым раствором дихлорида меди с образованием эфиров кислот фосфора – диалкилфосфитов, триалкилфосфатов:



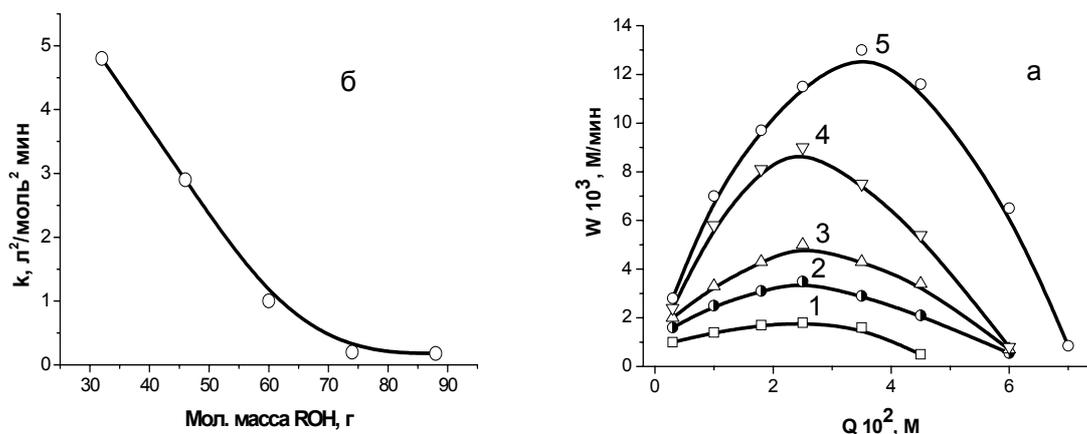
$R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{iPr}, \text{Bu}, \text{iBu}, \text{iAm}$

Установлены кинетические закономерности реакции (1), влияние температуры, природы спирта и концентрации компонентов реакционного раствора на выход ФОС. Обнаружено, что во вторичных спиртах формируются преимущественно диалкилфосфиты, в первичных – триалкилфосфаты. Конверсионные кривые поглощения  $\text{PH}_3$  спиртовым раствором  $\text{CuCl}_2$  проходят через максимум, свидетельствующий об автокатализе Cu(I), образующейся в ходе реакции (рисунок 1а). Установлено положительное влияние концентрации меди (II,I), фосфина, спирта, температуры на скорость и выход фосфорорганических продуктов. Примеси  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  в реакционной среде отрицательно влияют на скорость и выход ФОС. Кинетика поглощения  $\text{PH}_3$  спиртовым раствором  $\text{CuCl}_2$  описывается автокаталитическим уравнением:

где  $k$  – константа скорости,  $\text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$ ,  $[\text{PH}_3]$ ,  $[\text{Cu(II)}]$ ,  $[\text{Cu(I)}]$ ,  $[\text{ROH}]$  – концентрация фосфина,

$$W = k[\text{PH}_3][\text{Cu(II)}]^{0,5}[\text{Cu(I)}]^{0,5}[\text{ROH}], \quad (2)$$

$\text{Cu(II)}$  и  $\text{Cu(I)}$ , спирта, моль/л. Уравнение (2) хорошо соответствует экспериментальным данным. Значения  $k$  в широком диапазоне концентраций компонентов реакционного раствора остаются постоянными. В то же время  $k$  падает с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ . Из данных по влиянию температуры на скорость поглощения  $\text{PH}_3$  спиртовым раствором  $\text{CuCl}_2$  получены значения энергии ( $E^\ddagger$ ) и энтропии ( $\Delta S^\ddagger$ ) активаций, которые зависят от природы спирта следующим образом: в  $\text{iPrOH}$  –  $E^\ddagger = 46,0$  кДж/моль,  $\Delta S^\ddagger = -110,0$  Дж/моль К, в  $\text{PrOH}$  –  $E^\ddagger = 29,0$  кДж/моль,  $\Delta S^\ddagger = -160,0$  Дж/моль К, в  $\text{BuOH}$  –  $E^\ddagger = 33,0$  кДж/моль,  $\Delta S^\ddagger = -160,0$  Дж/моль К. От природы спирта зависят не только активационные параметры  $E^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$ , но и кинетические. Константа скорости  $k$  падает с увеличением длины молекулы спирта (рисунок 1б). Реакция окислительного алкоксилирования  $\text{PH}_3$  в спиртовых растворах  $\text{CuCl}_2$  весьма селективна.

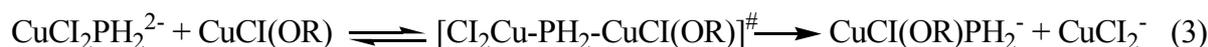


$\text{PH}_3$   $2 \cdot 10^3$  Па;  $50^\circ\text{C}$ ;  $\text{CuCl}_2$  0,37 моль/л;  
 1 – AmOH; 2 – BuOH; 3 – PrOH; 4 – EtOH; 5 – MeOH

**Рис. 1.** Конверсионные кривые поглощения  $\text{PH}_3$  спиртовыми растворами  $\text{CuCl}_2$  (а), зависимость константы скорости реакции от молекулярной массы спирта (б)

В спектрах ЯМР<sup>31</sup>P триалкилфосфат характеризуется химическим сдвигом в области (-1,0÷1,8) м.д., диалкилфосфит – в области (5,0÷6,0) м.д.

Экспериментальные результаты, физико-химические исследования, литературные данные по реакциям с участием комплексов меди (I, II), производных фосфора, спирта позволили предположить координационный механизм реакции фосфорилирования спиртов фосфином в растворах меди. Поскольку низковалентные ионы  $\text{Cu(I)}$   $d^{10}$  формируют достаточно прочные комплексы с фосфином, а высоковалентные ионы  $\text{Cu(II)}$   $d^8$  не образуют такие комплексы, то можно предположить, что процесс (1) начинается формированием хлорофосфидных комплексов меди (I) –  $\text{CuCl}_2\text{PH}_2^{2-}$  и хлоралкоксидных комплексов меди (II) –  $\text{CuCl(OR)}$ . Склонность P (III) – атома к формированию двух  $\sigma$ - или  $\sigma$ - и  $\pi$ - связей способствует образованию устойчивого биядерного комплекса  $[\text{Cu(I)-Cu(II)}]$ .



В результате внутрисферного переметаллирования выделяется  $\text{Cu(I)}$  и формируется продуктоопределяющий хлоралкоксифосфид  $\text{Cu(II)}$ . Реакция переметаллирования протекает быстро через мостиковый лиганд, осуществляющий обмен электронов между  $\pi$ -орбиталями комплексов  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$  и переходу  $\text{PH}_2^-$  – ионов к атому меди (II). Образующиеся  $\text{CuCl(OR)PH}_2^-$ , в отличие от хлорофосфидов  $\text{Cu(I)}$ , весьма склонны к деметаллированию посредством окислительного гетеролиза P –  $\text{Cu(II)}$  связи. В координационной сфере  $\text{Cu(II)}$  малополярная молекула  $\text{PH}_3$  за счет направленного ослабления P-H связи становится сильным акцептором, способным к электрофильному присоединению алкокси-ионов с образованием фосфинита  $\text{PH}_2(\text{OR})$  и элиминированием меди (0).



Окислительный гетеролиз облегчается в присутствии лигандов, образующих комплексы с металлом ( $\text{CuCl}$ ), или окислителей, препятствующих накоплению меди (0). Поэтому регенерация  $\text{CuCl}$  до  $\text{CuCl}_3^{2-}$  ионами  $\text{CuCl}_2$  помогает снизить термодинамические ограничения деметаллирования хлоралкоксифосфидов меди(II)



22. Okamoto Y., Kusano T., Takamuku S. // Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem. 1991. V.55. N1-4. P.195-200.  
23. Каслина Н. А., Криницкая Л. В., Кессених А. В., Балашова Т. В., Решетников Ю. П. // Ж. общ.хим. 1992. Т. 62. С. 1531.  
24. Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. 2004. V. 8. P. 401.

#### REFERENCES

1. Trofimov B.A., Rahmatulina T.N., Gusarova N.K., Malysheva S.F. // J. Uspehikhimiy. **1991**. Vol. 60, № 12. P.2619-2632 (in Russ.).
2. Arbuzova S.N., Brandsma L., Gusarova N.K., Trofimov B.A. // Rec. tran. chim. **1994**. Vol. 113, N 12. P. 575-576.
3. Trofimov B.A., Arbuzova C.N., Gusarova N.K. // Journal Uspehikhimiy. **1999**. Vol. 68, №3. P.240-253 (in Russ.).
4. Trofimov B.A., Verhoturova S.I., Mihaylenko V.L., Kazanceva T.I., Arbuzova S.N., Tatarinova A.A., Klyba L.V., Gusarova N.K. // Journal obsheikhimiy. **2008**. Vol. 78, №9. P.1578-1579 (in Russ.).
5. Trofimov B.A., Gusarova N.K., Verhoturova S.I., Mihaylenko V.L., Kazanceva T.I., Arbuzova S.N., Kazheva O.N., Aleksandrov G.G., Dyachenko O.A. // DAN. **2009**. Vol. 427, №2. P. 203-206 (in Russ.).
6. Trofimov B.A., Gusarova N.K., Verhoturova S.I., Mihaylenko V.L., Kazanceva T.I., Arbuzova S.N. // Jurnalobsheikhimiy. **2009**. Vol. 79, №11. P.1928-1929 (in Russ.).
7. Temkin O.N, Gomogennyimetalocomplecsnyicataliz. Kinetichescieaspecty. M.: IKS «Academkniga», **2008**, 918 (in Russ.).
8. Kukushkin Yu.N. Reakcionnayasposobnostkoordinacionnyhsoedineniy. L.: Khimia, **1987**. 288 (in Russ.).
9. Okamoto Y., Kusano T., Takamuku S. // Bull. Chem. Soc. Japan. **1988**. V. 61, N 9. P. 3359-3361.
10. Okamoto Y., Kusano T., Takamuku S. // Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem. **1991**. V.55. N1-4. P.195-200.
11. Kaslina N.A., Krinickaya L.V., Kessenih A.V., Balashova T.V., Reshetnikov Yu. P. // Jurnalobsheikhimiy. **1992**. Vol. 62. P.1531 (in Russ.).
12. Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. **2004**. V. 8. P. 401.

*Полымбетова Г.С., Әбдірейімова Р.Р., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У.*

#### МЫС (II,I) ХЛОРИДТЕРІНІҢ ҚАТЫСУЫНДА ФОСФИНДІ ТОТЫҚТЫРЫП АЛКОКСИЛДЕУ МЕХАНИЗМІ. 2. Хабарлама

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

Мыс қосхлоридінің қатысуында фосфиннің тотығып алкоксилдеу реакциясының координациялық тотығу-тотықсыздану механизмі ұсынылды. Мыс(II,I) иондарымен реагенттерді белсендендіру сатылары қарастырылды.

*Polimbetova G.S., Abdreimova R. R., Borangazieva A.K., Ibraimova Zh.U.*

#### MECHANISM OF THE OXIDATIVE ALKOXYLATION OF PHOSPHINE IN THE PRESENCE OF COPPER (II, I) CHLORIDES. Communication 2.

JSC “D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry”, Almaty

The coordinative redox mechanism of the oxidative alkoxylation of phosphine in the presence of copper dichloride has been suggested. The stages of reagents activation by copper(II, I) ions have been considered.

М.Б. ДЕРГАЧЕВА, К.А. МАЕВА,  
Н.Н.ГУДЕЛЕВА, К.А. УРАЗОВ, В.П. ГРИГОРЬЕВА

## ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СЕЛЕНА (IV)

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

*Вольтамперометрическим методом исследовано влияние освещения на электрохимическое восстановление ионов Se(IV) на стеклоуглеродном электроде в сернокислом электролите. Установлено, что при освещении электрода величина пиков тока восстановления и окисления селена возрастает. Величина тока восстановления увеличивается пропорционально концентрации ионов Se(IV) в электролите. Установлены оптимальные параметры процесса электроосаждения ионов селена из сернокислого электролита для получения пленочного селенового электрода.*

*Показано, что при освещении электрода осадки селена получают более равномерными и плотными, чем в темноте или рассеянном освещении. Оптимальный потенциал  $-0,6\text{В}(\text{Ag}/\text{AgCl})$  с использованием освещения электрода обеспечивает получение качественных осадков селена.*

*Пленки селена исследованы методами электронно-зондового, рентгенофазового анализа, сделаны микрофотографии поверхности. Гравиметрическим методом рассчитана толщина слоя селена, равная 0,5-1,2 мкм.*

Селен является компонентом двойных и тройных полупроводников, таких как CdSe, Cu<sub>2</sub>Se, ZnInSe<sub>4</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CuInGaSe<sub>2</sub> и других более сложных соединений. Перспективность использования селена для производства фотоэлементов связана с оптимальной шириной запрещенной зоны ( $E_g = 1,83$  эВ) с прямыми оптическими переходами и высоким коэффициентом поглощения в видимой части спектра. Фотоэлектрические свойства селена позволяют широко использовать его при изготовлении фотоэлементов, светодиодов, люминесцентных материалов, детекторов ионизирующего излучения, детекторов жесткого рентгеновского и  $\gamma$ -излучения, оптических фильтров, сенсоров, лазеров, преобразователей солнечной энергии в измерительной аппаратуре, телевидении, сигнализации [1 – 3].

Методы фотоэлектрохимического осаждения тонких пленок полупроводников являются малоисследованными: известно небольшое количество работ [4 – 9], посвященных исследованию электроосаждения полупроводников при освещении.

Целью данной работы являлось получение тонких покрытий селена на стеклоуглеродном электроде и изготовление пленочного селенового электрода.

### Экспериментальная часть

Электрохимические исследования выполнены при комнатной температуре с помощью прибора потенциостат–гальваностат GillAC с программным обеспечением ACM Instruments Version 5. Источником освещения служила галогеновая лампа марки Philips, Brilliant line Pro, 50 Вт, диаметром 51 мм.

Вольтамперометрические измерения проводили в трехэлектродной кварцевой ячейке, представляющей собой герметичный сосуд с разделенными анодным и катодным пространствами. Для снятия вольтамперных кривых при линейно меняющемся потенциале использовали стеклоуглеродный дисковый электрод, с видимой поверхностью 0,07 см<sup>2</sup>. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая спираль с поверхностью (1,5 см<sup>2</sup>). Хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl) служил электродом сравнения, относительно которого приведены все потенциалы. Рабочим электродом для получения плёнок селена служили стеклоуглеродные подложки прямоугольной формы с видимой поверхностью 1-1,5 см<sup>2</sup>. Перед проведением эксперимента поверхность рабочих электродов подвергалась механической обработке с помощью абразивной бумаги или порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, затем промывалась дистиллированной водой.

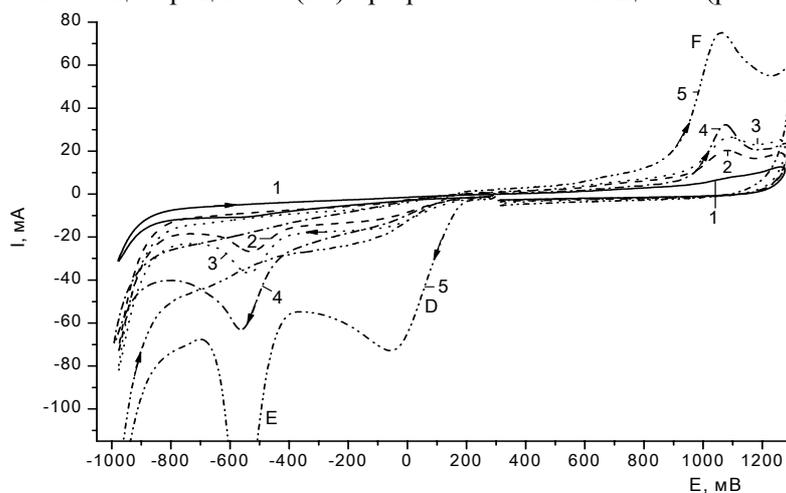
Фоновым электролитом служил раствор смеси 0,45 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с pH=2,2. Источником селена служил раствор соли NaHSeO<sub>3</sub> марки «ч.д.а.».

Элементный анализ пленок на содержание компонентов был выполнен с использованием электронного микроанализатора «Supergrope 733» фирмы JEOL (Япония) с компьютерной обработкой результатов.

### Результаты и обсуждение

Исследовано электрохимическое поведение Se(IV) на дисковом стеклоуглеродном электроде при различном освещении методом вольтамперометрии с линейной разверткой, а также поведение его осадков в темноте и при освещении. Фоновым электролитом служил раствор 0,45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Исследование проводилось при различных концентрациях ионов селена ( $C_{\text{Se(IV)}}=5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $6 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ).

С целью установления влияния концентрации Se(IV) в электролите на его электрохимическое поведение на стеклоуглеродном электроде в сернокислом электролите, сняты вольтамперные кривые при различных концентрациях Se(IV) при рассеянном освещении (рис. 1).



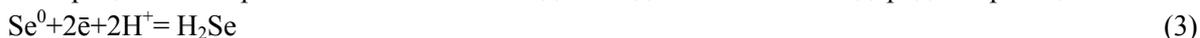
Эл-т: 0,45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 t=25 °C, V=20 мВ/с. Обозначения кривых: 1-5 – концентрации селена:  
 1)  $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ; 2)  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; 3)  $1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; 4)  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; 5)  $6 \cdot 10^{-3}\text{M}$

**Рис. 1.** Вольтамперные кривые восстановления-окисления Se (IV) в сернокислом электролите на дисковом стеклоуглеродном электроде при различных концентрациях селена

Выявлено, что типичная вольтамперная кривая электрохимического восстановления-окисления Se(IV) имеет две волны восстановления в катодной области и одну волну окисления в анодной части кривой. Первый пик (D) восстановления Se(IV) до Se(0) при потенциале (0 ÷ -80 мВ), малозаметный при низких концентрациях селена, увеличивается с увеличением концентрации Se(IV). Так как в сернокислых растворах при pH=1,5-2 наиболее устойчивыми формами селена (IV) являются молекулы H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> и ионы HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> [10], пику D соответствуют реакции 1 и 2:

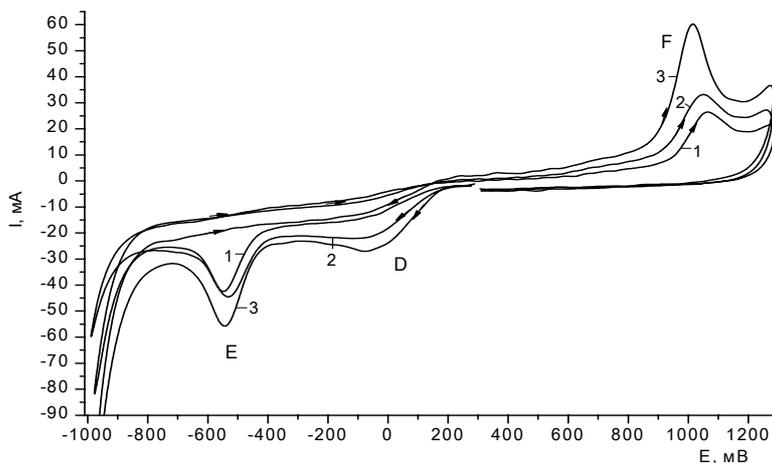


Накопление элементарного селена на электроде делает возможным его дальнейшее электрохимическое восстановление. При более отрицательных потенциалах наблюдается появление второго пика (E) восстановления селена при (E= -550 ÷ -600 мВ), который может быть связан с процессами образования ионов селенида и выделения селеноводорода по реакции 3:



При обратной развертке потенциала на анодной ветви кривой появляется пик (F) окисления селена при (E= +1000 ÷ +1100 мВ). Ток пика (F) восстановления Se(IV) при потенциале E= -550 ÷ -600 мВ, согласно рисунку 1, растет пропорционально концентрации ионов Se(IV). Катодный ток (D) в области потенциалов E= 0 ÷ -400 мВ также растет с ростом концентрации ионов Se(IV) и при высоких концентрациях селена выражается в виде пика. Пик (F) окисления на анодной ветви кривой также растёт пропорционально концентрации ионов селена в электролите.

С целью установления влияния освещения на процесс восстановления-окисления селена были сняты вольтамперные кривые при различном освещении электрода (рис. 2).



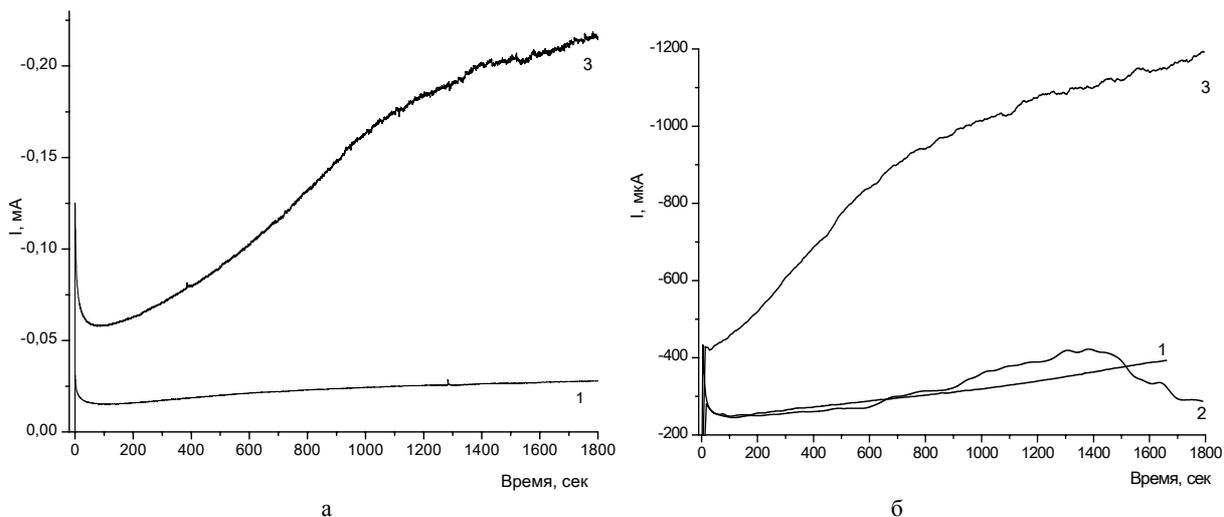
Эл-т:  $0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-3} \text{ M NaHSeO}_3$   
 $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 20 \text{ мВ/с}$ . Обозначения кривых:  
 1 – в темноте; 2 – при рассеянном освещении;  
 3 – при освещении

**Рис. 2.** Вольтамперные кривые восстановления-окисления Se (IV) в сернокислом электролите на дисковом стеклоуглеродном электроде при различном освещении

Как видно из рисунка 2, при освещении электрода величина пиков тока окисления и восстановления селена возрастает.

Электрохимическое осаждение селена на стеклоуглеродном электроде с площадью поверхности  $1-1,5 \text{ см}^2$  осуществляли в потенциостатическом режиме из электролита состава  $0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-3} \text{ M NaHSeO}_3$  в темноте, при рассеянном дневном свете и при освещении галогеновой лампой при  $I = 100 \text{ мВт/см}^2$  (рис. 3). Потенциалы осаждения изменяли от  $E = -300 \text{ мВ}$  до  $-700 \text{ мВ}$ .

В темноте электроосаждение селена при потенциалах  $E = -300 \div -400 \text{ мВ}$  приводит к получению тонкого осадка, неравномерно распределенного на поверхности электрода. При потенциалах  $E = -500 \div -600 \text{ мВ}$  и выше, в условиях затемнения пленки также получают неоднородные, осадок рыхлый. В темновых условиях процесс электрохимического осаждения селена характеризуется низким током восстановления (рис. 3, кривая 1). В условиях рассеянного дневного света наблюдаются закономерности электроосаждения селена, близкие к темновым (рис.3, кривая 2).

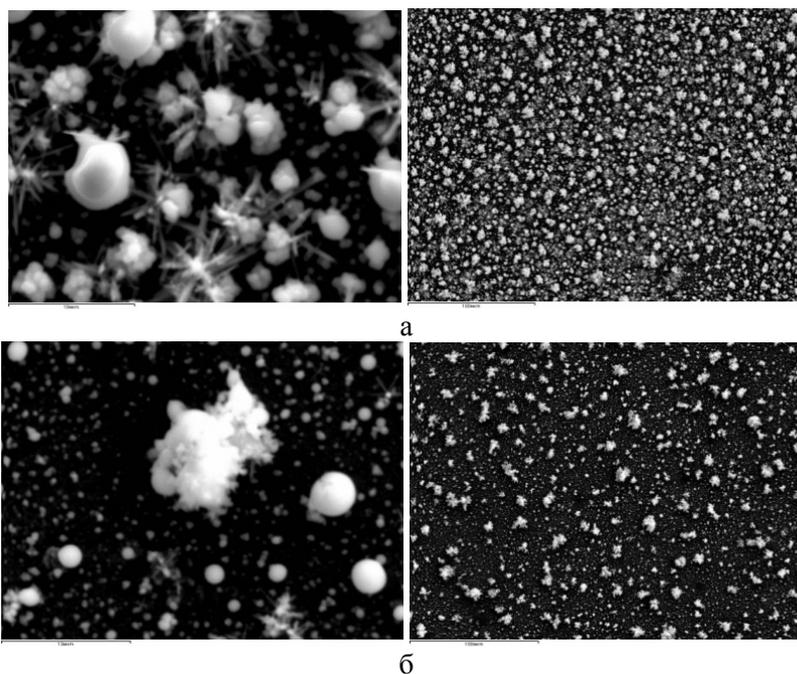


Эл-т:  $0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-3} \text{ M NaHSeO}_3$   
 А)  $E = -400 \text{ мВ}$ ; б)  $E = -600 \text{ мВ}$ . Обозначения кривых: 1 – в темноте; 2 – рассеянный свет;  
 3 – при освещении галогеновой лампой

**Рис.3.** Потенциостатическое осаждение селена на стеклоуглеродный электрод при (а)  $E = -400 \text{ мВ}$ , (б)  $E = -600 \text{ мВ}$

При освещении электрода квантами света с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны селена ( $E_g=2,7$  эВ) электровосстановление Se (IV) происходит за счёт фотоэлектронов зоны проводимости селена. Происходит заметное увеличение катодного тока во времени (почти в 3 раза) (рис. 3, кривая 3). Улучшается внешний вид осажденной плёнки. В течение 30 минут при потенциале  $E= -600$  мВ получены плотные покрытия красного цвета с хорошей адгезией к стеклоуглеродной подложке.

Освещение электрода положительно влияет на качество осадков, что подтверждается микрофотографиями поверхности свежесозаженных пленок селена, представленных на рисунке 4. Микрофотографии показывают наличие достаточно равномерного и плотного покрытия осаждаемой пленкой при потенциале  $E= -600$  мВ при освещении электрода (рис. 4,а). При более низких потенциалах ( $E= -400$  мВ) пленки получаются рыхлые, неудовлетворительного качества (рис. 4, б).



Обозначения: а)  $E= -600$  мВ, 30 мин, б)  $E= -400$  мВ, 30 мин.

**Рис. 4.** Микрофотографии поверхности свежесозаженных пленок селена на стеклоуглеродном электроде при различных потенциалах при освещении

Оптимальным временем осаждения выбрано 30 и 45 минут при освещении электрода при потенциале  $E= -600$  мВ, что подтверждается результатами электронно-зондового анализа свежесозаженных пленок селена (табл. 1).

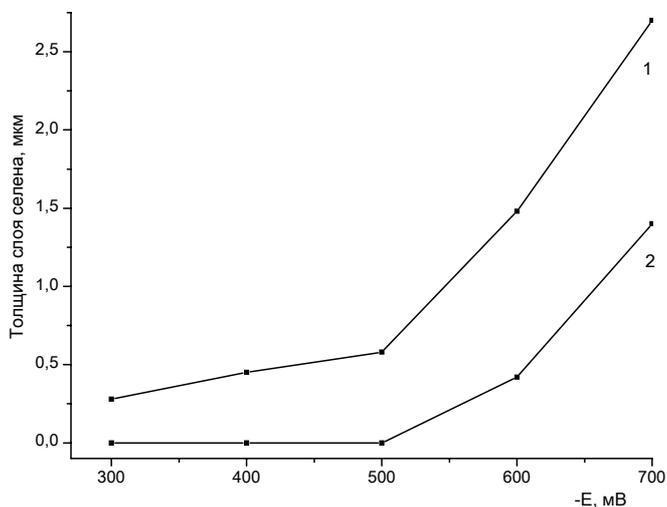
**Таблица 1.** Содержание элементов в осадке (ат%) по данным электронно-зондового анализа поверхности свежесозаженной пленки селена при  $E= -600$  мВ, 30 минут

Спектр	S	Se
Спектр 1	0,75	99,25
Спектр 2	0,42	99,58
Спектр 3	0,15	99,85
Среднее	0,44	99,56
Станд. отклонение	0,30	0,30
Макс.	0,75	99,85
Мин.	0,15	99,25

Увеличение времени осаждения до 60 минут и больше приводит к ухудшению состояния осадка, наблюдается накопление ряда примесей ( $O_2, S, Na$ ) на электроде. Наличие примесей и

рыхлая пленка селена также наблюдается при проведении фотоэлектроосаждения при низких потенциалах ( $E = -400$  мВ).

Исследование влияния потенциала электроосаждения на толщину плёнки селена, показано на рисунке 5. Исследования проводились при потенциалах  $E = -300 \div -700$  мВ. Толщину пленки рассчитывали гравиметрическим методом по увеличению веса электрода после осаждения.



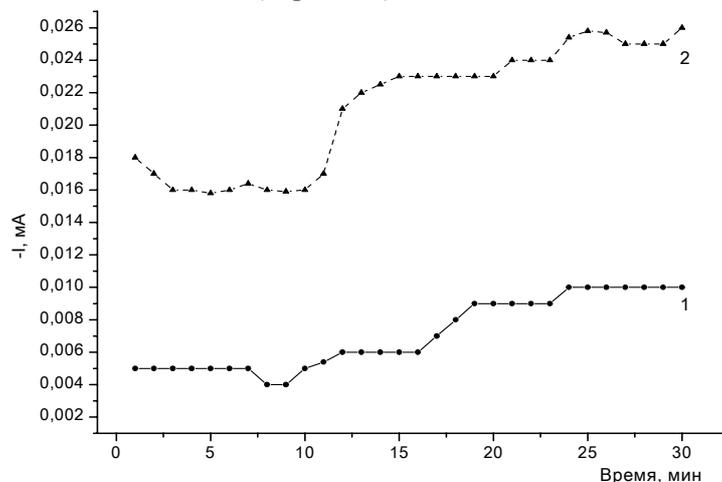
Эл-т:  $0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-3} \text{ M NaHSeO}_3$

$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , при освещении, при перемешивании. Обозначение кривых: 1 – при освещении; 2 – в темноте

**Рис. 5.** Зависимость толщины плёнки (мкм) селена на стеклоуглеродном электроде от потенциала электроосаждения

Как видно из рисунка 5, толщина плёнки селена, полученного при освещении, больше, чем селена, полученного в темноте. С увеличением отрицательного потенциала улучшается качество осаждённых пленок и увеличивается толщина слоя осадка. Установлено, что оптимальным потенциалом электроосаждения является  $E = -600$  мВ. Было отмечено, что освещение положительно влияет на качество осадков.

Проведено исследование по влиянию освещения на поведение селеновых электродов в сернокислом электролите (рис. 6). Селеновые электроды на стеклоуглероде были помещены в фоновый электролит  $0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , не содержащий ионы селена, поляризовались при постоянном потенциале  $E = -300$  мВ с перемешиванием в течение 30 минут в темноте (образец 1) и при освещении галогеновой лампой (образец 2).



Эл-т:  $0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

$E = -300 \text{ мВ}$ ,  $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Обозначение кривых: 1 – в темноте; 2 – при освещении

**Рис. 6.** Влияние освещения на катодный ток электродов Se/CU при постоянном потенциале

В первом случае (рис. 6, кривая 1) при проведении реакции в темноте плёнка не изменилась (красного цвета). Во втором случае (рис. 6, кривая 2) при проведении реакции с освещением, плёнка растворилась с подложки. Это позволило сделать вывод, что при низких отрицательных потенциалах (-0,300мВ) и освещении поверхности селенового электрода происходит реакция генерации селенид ионов (реакция 3).

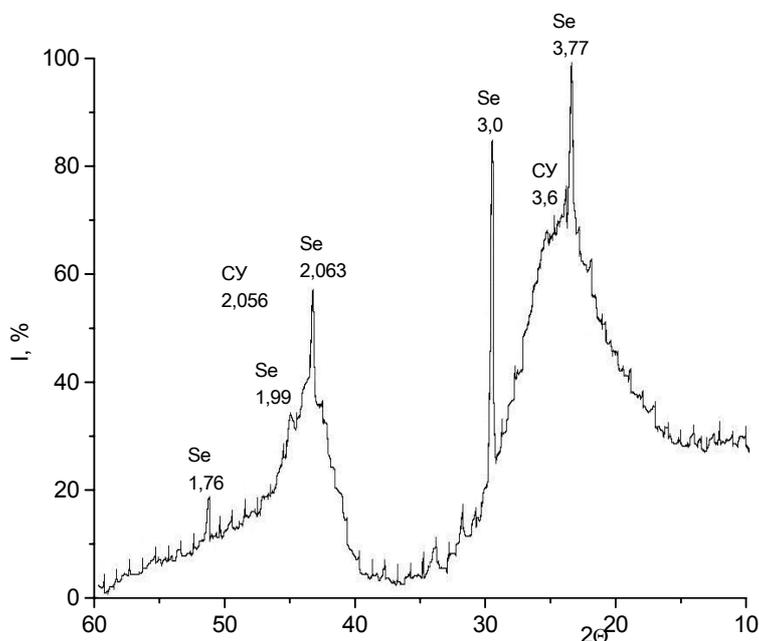
Если в электролите присутствуют ионы Se(IV), происходит химическая реакция

$$\text{Se(IV)} + 2\text{Se}(-2) = 3\text{Se}(0) \quad (4)$$

Элементарный селен, полученный по реакции (4), плотно покрывает поверхность электрода.

С целью установления влияния температуры на структуру осадков селена проведен рентгенофазовый анализ серых осадков селена, осажденных при  $E = -0,600$  мВ и температуре  $70^\circ\text{C}$  (в темноте и при освещении) и красного осадка селена, полученного при освещении при комнатной температуре.

На рентгенограммах осадка, полученного электроосаждением селена при освещении и температуре  $70^\circ\text{C}$ , обнаружена фаза свободного селена (рис. 7). Основные рефлексии при плоскостных расстояниях 3,77; 3,00; 2,06; 1,99; 1,76 (для Se) соответствуют табличным данным ASTM для гексагональной кристаллической фазы селена. Рефлексии подложки (стеклоуглерод) выражены в виде двух широких максимумов при  $2\theta = 25$  и  $50$ .



$E = -600$  мВ, 30 мин,  $t = 70^\circ\text{C}$ , при освещении

Рис. 7. Спектр РФА пленки Se на стеклоуглеродном электроде

В темновых условиях пленка селена слишком тонкая и не обнаруживает четких рефлексив. При освещении и температуре  $70^\circ\text{C}$  получена гексагональная кристаллическая фаза селена и пленка толщиной 1,2 мкм. При низких температурах и освещении селен осаждается в виде аморфной красной модификации.

На основании выполненных исследований установлено, что оптимальными условиями получения пленок селена с толщиной  $1,2 \pm 0,2$  мкм на стеклоуглероде путем электроосаждения является: потенциал  $E = -600$  мВ, время 30 минут,  $t = 25^\circ\text{C}$ , при освещении рабочего электрода галогеновой лампой и перемешивании раствора электролита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ethenakis V., Fuhrmann M., Heiswer J., Lanzirotti A., Fitts J., Wang W // Progr. Photovolt.: Res. Appl. – 2005. – V. 13 – P. 713.
2. Ковалев А.А., Жвавий С.П., Зыков Г.Л. Динамика лазерно-индуцированных фазовых переходов в теллуриде кадмия // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 11. – С. 1345-1349.

3. *Birkmire R.W., Eser E.* // Ann. Rev. Mater. Sci. – 1997. – V. 27. – P. 625.
4. *Rabchynski S. M., Ivanou D. K., Streltsov E. A.* Photoelectrochemical formation of indium and cadmium selenide nanoparticles through Se electrode precursor // *Electrochemistry Communications*. 2004. V. 6. P. 1051–1056.
5. *Vi Nu Hoai Nguyen, Rose Amal, Donia Beydoun.* Photodeposition of CdSe using Se-TiO<sub>2</sub> suspensions as photocatalysts // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2006. V. 179. P. 57–65.
6. *Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar.* Photoinduced cathodic deposition of CdTe nanoparticles on polycrystalline gold substrate // *Electrochemistry Communications*. 2007. V. 9. P. 1293–1297.
7. *Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K.* Cadmium cathodic deposition on polycrystalline p-selenium: Dark and photoelectrochemical processes // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. P. 3562–3566.
8. *Дергачева М.Б., Пенькова Н.В., Уразов К.А., Маева К.А.* Фотоэлектрохимические реакции теллура и селена при синтезе тонких плёнок CdTe и CdSe // Международная научная конференция, посвященная 110-летию известного ученого, педагога, отличника образования, академика АН КазССР Бектурова Абикена Бектуровича. Вестник КазНУ им аль-Фараби, Серия химическая, Алматы.- № 3(63). – 2011г. – С. 101-104.
9. *Дергачева М.Б., Пенькова Н.В., Уразов К.А., Маева К.А.* Электрохимические и фотоэлектрохимические реакции теллура и селена при восстановлении на стеклоглеродном электроде. VII Международная научно-практическая конференция “Актуальные достижения европейской науки”. – Болгария, 17-25 июня 2011 г. – С. 6-21.
10. *Trasatti S.* Поверхности и межфазные границы // *Электрохимия*. 2005, – Т.41.- С.1411-1422.

## REFERENCES

1. *Ethenakis V., Fuhrmann M., Heiswer J., Lanzirotti A., Fitts J., Wang W* // *Progr. Photovolt.: Res. Appl.* **2005**. V. 13, P. 713.
2. *Kovalev A.A., Zhvavyi S.P., Zykov G.L.* *Fizika i tehnika poluprovodnikov (Physics and techniques of semiconductors)*, **2005**, 39, 1345-1349 (in Russ).
3. *Birkmire R.W., Eser E.* // Ann. Rev. Mater. Sci. **1997**. V. 27. P. 625.
4. *Rabchynski S. M., Ivanou D. K., Streltsov E. A.* // *Electrochemistry Communications*. **2004**. V. 6. P. 1051–1056.
5. *Vi Nu Hoai Nguyen, Rose Amal, Donia Beydoun.* // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2006**. V. 179. P. 57–65.
6. *Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar.* // *Electrochemistry Communications*. **2007**. V. 9. P. 1293–1297.
7. *Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K.* // *Electrochimica Acta*. **2011**. V. 56. P. 3562–3566.
8. *Dergacheva M.B., Penkova N.V., Urazov K.A., Maeva K.A.* *Vestn. Kaz NU im Al-Farabi. Ser Him. (Herald KazNU named after Al-Farabi, Chem. Bull.)*, **2011**. 63. 101-104 (in Russ).
9. *Dergacheva M.B., Penkova N.V., Urazov K.A., Maeva K.A.* VII Mezhdun. Nauhn-prakt. Konf. (International Scientific and Practical Conference) " Aktualnie dostizenija evropeiskoi nauki (Actual achievements of European science), Bulgaria, **2011**. 6-21 (in Russ).
10. *Trasatti S.* *Elektrohimiya (Electrochemistry)*, **2005**. 41. 1411-1422 (in Russ).

*Дергачева М.Б., Маева К.А., Гуделева Н.Н., Уразов К.А., П.Григорьева В.*

## СЕЛЕНДІ(IV) ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТҰНДЫРУ КЕЗІНДЕ ЖАРЫҚТЫҢ ӘСЕР ЕТУІ

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

Se(IV) иондырының шыныкөміртегі электродының бетінде күкірт қышқылды электролитте электрохимиялық тотықсыздануына жарықтың әсер етуі вольтамперометриялық әдіспен зерттелді. Электродка жарық түсіргенде селеннің тотықсыздану және тотығу тоғының шындалы өсетіні анықталды. Тотықсыздану тоғының мөлшері электролиттегі Se(IV) иондарының концентрациясына байланысты пропорционалды өседі. Селен иондарын күкірт қышқылды электролиттен электротұндыру арқылы қабықты селен электродын алу үдерісінің оңтайлы параметрлері анықталды.

Қараңғыда немесе шашыранды жарыққа қарағанда, жарықтандыру кезінде алынған селен тұнбалары бірқалыпты және тығыз болып келетіні көрсетілді. Селеннің сапалы тұнбаларын алу үшін жарықтандыру үдерісін қолдану арқылы, оңтайлы әлеует – 0,6В(Ag/AgCl) болып табылады.

Селеннің қабытары электронды-зондалы, рентгенфазалық талдау әдістерімен зерттелді, беткі қабатының микросуреттері жасалды. Гравиметриялық әдіспен алынған селен қабығының қалыңдығы есептелді, шамамен – 0,5-1,2 мкм.

*Dergacheva M.B., Mayeva K.A., Gudeleva N.N., Urazov K.A., Grigorieva V.P.*

INFLUENCE OF ILLUMINATION ON THE ELECTROCHEMICAL  
DEPOSITION OF SELENIUM (IV)

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

The effect of illumination on the electrochemical reduction of the ions Se (IV) on the glassy carbon electrode in sulfuric acid electrolyte using voltammetric method was investigated. It was found that under illumination of the electrode current reduction and oxidation peaks of selenium increases. The cathode current increases in proportion to ion concentration Se (IV) in the electrolyte. The optimal process parameters of electrodeposition of selenium ions from sulfate electrolyte for selenium film electrode was found.

It is shown that under illumination precipitation of selenium are more uniform and dense than in the dark or diffused light. Optimum potential to -0.6 (Ag / AgCl) with using illumination of the electrode allows to obtain qualitative precipitation of selenium.

Selenium films were studied by electron microprobe and X-ray analysis, made micrographs of the surface. The thickness of selenium, which is equal to 0.5-1.2 microns, was calculated by gravimetric method.

Ш.С. ИТКУЛОВА, Г.Д. ЗАКУМБАЕВА,  
А.К. ЕРМАГАНБЕТОВА, А.А. МУКАЖАНОВА, Е.Е. НУРМАКАНОВ

## КОНВЕРСИЯ БИОГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ И ДРУГИЕ ПРОДУКТЫ НА Mo-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

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

*В работе рассмотрено превращение биогаза, содержащего метан и диоксид углерода в соотношении  $CH_4:CO_2=53.5/46.5$ , на 1-2%Mo/ $Al_2O_3$ -HZSM катализаторах. Определены влияние температуры, введения паров воды в исходную смесь и добавок минеральной кислоты в катализатор на конверсию биогаза. Показано, что при углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана на данных катализаторах образуется преимущественно синтез-газ с высоким отношением  $H_2/CO (>1)$ . В определенных условиях образуются углеводороды  $C_2$ - $C_8$  и оксигенаты.*

В последние годы в мире в связи с ограниченностью и неизбежным истощением нефтяных запасов интенсифицировались работы по поиску возобновляемых источников энергии, разработке новых или усовершенствованию имеющихся энергосберегающих технологий, направленных на использование в качестве сырья широко распространенных, малоиспользуемых и/или требующих утилизации экологически вредных продуктов.

Метан можно отнести к возобновляемым источникам энергии и сырья, поскольку значительные его количества образуются при бактериальном брожении биомассы растительного и животного происхождения, а также в процессах переработки органического сырья. Образующийся биогаз состоит из 50–87 % метана, 13–50 % диоксида углерода ( $CO_2$ ), незначительных количеств  $H_2$  и примесей  $H_2S$ . Перечень органических отходов, пригодных для производства биогаза, очень широк. Кроме отходов, биогаз можно производить из специально выращенных энергетических культур. Выход биогаза зависит от содержания сухого вещества и вида используемого сырья и может достигать 300 м<sup>3</sup> из 1 тонны. Из тонны навоза крупного рогатого скота получается 50–65 м<sup>3</sup> биогаза с содержанием метана 60% и 150–500 м<sup>3</sup> биогаза из различных видов растений с содержанием метана до 70 %. Максимальное количество биогаза – 1300 м<sup>3</sup> с содержанием метана до 87 % можно получить из жира. Сегодня применение энзимов, бустеров для искусственной деградации сырья и других приспособлений позволяет увеличивать выход биогаза на обычной установке с выходом от 60% до 95%.

Уже в настоящее время экономически выгодной альтернативой магистральному природному газу и электроэнергии представляется так называемая биогазовая энергетика. Расширение производства биогаза в мире, практически неисчерпаемые источники его получения позволяют предполагать, что биогаз может быть использован как альтернативное сырье не только для энергетики, но и для переработки с целью получения нефтехимических продуктов, таких как жидкое моторное топливо, кислородсодержащие соединения и др. Например, авторами [1] сообщается, что в результате конверсии биогаза, полученного из отходов крупного рогатого скота, образуется формальдегид на  $V_2O_5/SiO_2$ -катализаторе. Запатентован каталитический способ получения жидкого топлива из биогаза [2]. Но наиболее перспективным представляется углекислотная конверсия биогаза, поскольку биогаз содержит в своем составе в достаточном количестве метан и диоксид углерода. Надо отметить, что в мире разрабатываются процессы с использованием смеси метан + диоксид углерода путем так называемого углекислотного риформинга метана [3-8 и др.]. Актуальность данного направления обусловлена вовлечением метана и диоксида углерода – двух парниковых газов в процесс получения синтез-газа. Синтез-газ является, в свою очередь, сырьем для получения ряда товарных продуктов посредством промышленно-применяемой GTL-технологии [9-11 и др.].

Исследования в области способов производства синтез-газа, отличными от паровой конверсии метана, находятся на стадии пилотных полупромышленных испытаний. Работ по каталитической переработке биогаза практически нет. Имеются сведения о том, что украинская инжиниринговая

компания Теплосоюз разрабатывает плазмохимический способ получения синтез-газа из биогаза [12]. По мнению авторов настоящей статьи, наличие обоих исходных продуктов ( $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ ) в биогазе позволяет использовать его как готовое реакционное сырье для процесса углекислотного риформинга метана. В работе [13] авторами на основе сравнения эксплуатационных затрат способы получения синтез-газа располагаются в следующей последовательности: паровая конверсия > гомогенное окисление > автотермическая конверсия ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) > углекислотная конверсия > комбинированная конверсия > парциальное окисление. По мнению авторов [13], для повышения энергетического потенциала биогаза, получаемого сбраживанием органических отходов, наиболее интересной является углекислотная конверсия метана (УКМ). Наибольшей проблемой, препятствующей широкому внедрению процесса УКМ в производство, является науглероживание поверхности существующих катализаторов. Данная проблема может быть решена с помощью создания новых катализаторов, устойчивых к науглероживанию, либо же введением паров воды, предотвращающей коксообразование.

В настоящей работе были исследованы новые катализаторы на основе Mo, нанесенные на матрицу, состоящую из оксида алюминия и цеолита, подвергнутые кислотной обработке, в процессах УКМ и комбинированной – пароуглекислотной конверсии метана (иначе бирифформинг метана) [14-15].

### Экспериментальная часть

В работе была использована модельная биогазовая смесь  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=53.5/46.5$  с добавлением или без паров воды (до 20 об.%) для осуществления пароуглекислотного и соответственно углекислотного превращения биогаза. Для проведения процессов использовались новые катализаторы на основе Mo, нанесенных на матрицу, состоящую из оксида алюминия, промотированную цеолитом – HZSM и обработанную добавками минеральной кислоты: 1-2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-катализаторы.

Процесс проводился в лабораторной проточной установке при атмосферном давлении и варьировании объемной скорости в пределах 500-1000 ч<sup>-1</sup> и температуры процесса от 500-1100°C. Анализ исходных и конечных продуктов реакции проводился в режиме on-line с использованием газовой хроматографии.

### Результаты и их обсуждение

#### 1.1 Углекислотная конверсия

Риформинг биогаза на Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-катализаторе проводился при варьировании температуры от 775 до 1000°C. Влияние температуры на степень конверсии метана и диоксида углерода графически представлено на рисунке 1.

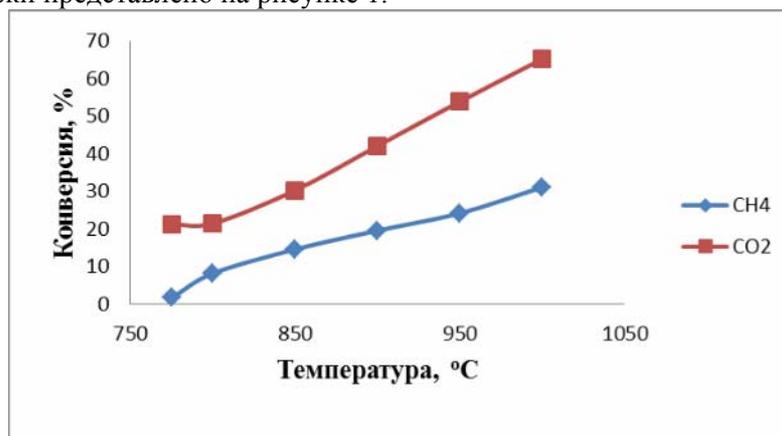


Рис. 1. Влияние температуры на конверсию  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  при углекислотной переработке биогаза на Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM катализаторе ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2=53,5:46,5$ ,  $P=0,1\text{МПа}$ ,  $V_0=1000\text{ч}^{-1}$ )

С повышением температуры степени конверсии метана и диоксида углерода возрастают. Так, степень конверсии метана растет от 1,7 до 31,1% с увеличением температуры от 775 до 1000°C, а степень конверсии диоксида углерода повышается от 21,3 до 65,2% в том же температурном интервале.

Во всем изученном интервале температур продуктом углекислотного риформинга биогаза на 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM катализаторе является синтез-газ. Также образуются следы C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub> углеводородов и следы оксигенатов. Соотношение H<sub>2</sub>/CO в синтез-газе при температуре 1000<sup>o</sup>C составляет 1,2 (таблица 1). Надо отметить, что с повышением температуры содержание водорода в синтез-газе повышается. Так, рост температуры от 775 до 1000<sup>o</sup>C вызывает повышение соотношения H<sub>2</sub>/CO от 0,5 до 1,2. При высоких температурах 900-1000<sup>o</sup>C образуются следы оксигенатов. В температурном интервале от 800 до 900<sup>o</sup>C образуются следы C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub> углеводородов, а при 1000<sup>o</sup>C образуется этилен в количестве 0,2%.

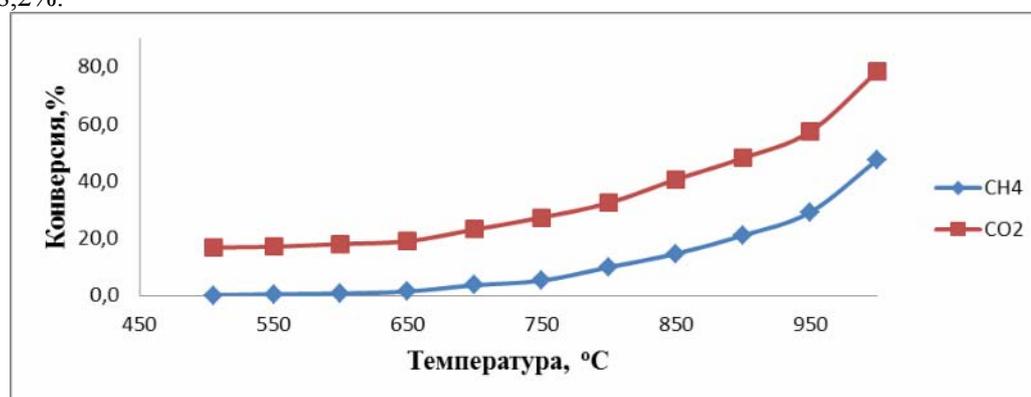
**Таблица 1.** Углекислотная конверсия биогаза на 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-катализаторе (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=53,5:46,5 P=0,1МПа, V<sub>0</sub>=1000ч<sup>-1</sup>)

t, °C	Степень конверсии, %		H <sub>2</sub> /CO	Выход продуктов	
	X <sub>CH<sub>4</sub></sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>		у/в	Оксигенаты
800	8,2	21,5	0,5	сл. C <sub>6</sub>	-
900	19,6	42,1	0,8	сл. C <sub>2</sub>	сл.
1000	31,1	65,2	1,2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 0,2%	сл.

Таким образом, катализатор 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM проявляет активность не только по выходу синтез-газа, но и по образованию таких углеводородов, как C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>. Выход этих углеводородов свидетельствует о протекании процессов димеризации и тримеризации при высоких температурах процесса образующихся CH<sub>2</sub>алс промежуточных соединений.

## 1.2. Пароуглекислотная конверсия

Изменение степени конверсии CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в зависимости от температуры в процессе пароуглекислотной конверсии метана графически показано на рисунке 2. При температуре 1000<sup>o</sup>C степень конверсии метана и диоксида углерода достигают максимального значения и составляют 43,7 и 78,2%.



**Рис. 2.** Влияние температуры на конверсию CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> при пароуглекислотном риформинге биогаза на 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM катализаторе (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1,15:1:0,2, P=0,1 МПа, V<sub>0</sub>=1000ч<sup>-1</sup>)

При пароуглекислотной конверсии метана на 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-катализаторе продуктом реакции является синтез-газ. При максимальной степени превращения метана при температуре процесса 1000<sup>o</sup>C образующийся синтез-газ имеет состав H<sub>2</sub>/CO=2,4 (таблица 2). На этом катализаторе при пароуглекислотной конверсии также происходит повышение отношения H<sub>2</sub>/CO. С повышением температуры от 800 до 1000<sup>o</sup>C отношение H<sub>2</sub>/CO возрастает от 0,7 до 2,4. Надо отметить, что при пароуглекислотном риформинге происходит большее образование водорода, чем при углекислотном во всем температурном интервале (таблицы 1 и 2). При пароуглекислотном риформинге также образуются следовые количества оксигенатов и при 900 °C образуется C<sub>6</sub> углеводородная фракция в количестве 0,2% (таблица 2).

**Таблица 2.** Пароуглекислотная конверсия биогаза на Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-катализаторе (CH<sub>4</sub>: CO<sub>2</sub>= 1,15 : 1: 0,2, P=0,1МПа, V<sub>0</sub>=1000ч<sup>-1</sup>)

t, °C	Степень конверсии, %		H <sub>2</sub> /CO	Выход продуктов	
	X <sub>CH<sub>4</sub></sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>		у/в	оксигенаты
800	9,8	32,3	0,7	-	-
900	20,9	48,0	2,1	C <sub>6</sub> = 0.2%	сл.
1000	47,3	78,2	2,4	-	сл.

Сравнительная характеристика углекислотной и пароуглекислотной конверсии биогаза на Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM приведена в таблице 3. Вода оказывает положительное влияние на Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-катализатор, так как возрастают степени конверсии как метана, так и диоксида углерода, также в составе синтез-газа увеличивается содержание водорода в два раза. Вода не оказывает существенного влияния на выходы углеводов и оксигенатов.

**Таблица 3.** Влияние воды на риформинг биогаза на Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-катализаторе при t=1000°C, P=0,1МПа, V<sub>0</sub>=1000 ч<sup>-1</sup>

Процесс	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , об.%	Конверсия, %		H <sub>2</sub> /CO	Выход продуктов	
		X <sub>CH<sub>4</sub></sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>		у/в	оксигенаты
CO <sub>2</sub> риформинг	0	31,1	65,2	1,2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> – 0.2%	сл.
Бириформинг	20	47,3	78,2	2,4	-	сл.

Данные по влиянию количества второго металла в составе катализатора на процесс конверсии биогаза приведены в таблице 4. Повышение количества металла в активной фазе от 1 до 2 мас.% оказывает различное влияние на конверсию метана и диоксида углерода. С повышением количества активной металлической фазы от 1 до 2% степень конверсии метана увеличивается от 9,8-47,3% до 15,4-51,2% в температурном интервале 800-1000°C, в то время как степень конверсии диоксида углерода снижается от 32,3-78,2 до 12,1-69,3% в том же температурном интервале. Необходимо отметить также, что количество второго металла влияет на соотношение H<sub>2</sub>/CO. При повышении количества второго металла от 1 до 2 % наблюдается увеличение содержания водорода в синтез-газе (таблица 4).

**Таблица 4.** Влияние количества второго металла в составе катализатора на процесс бириформинга биогаза (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>= 53.5:46.5, V<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=20 об.%, P=0,1МПа, V<sub>0</sub>=1000ч<sup>-1</sup>)

Катализатор	t, °C	Степень конверсии, %		H <sub>2</sub> /CO
		X <sub>CH<sub>4</sub></sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	
1% Mo/HZSM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	9,8	32,3	0,7
	900	20,9	48,0	2,1
	1000	47,3	78,2	2,4
2% Mo/HZSM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	15,4	12,1	0,6
	900	29,3	35,6	1,2
	1000	51,2	69,3	1,7

Данные по влиянию скорости подачи сырья на активность Mo/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора при риформинге биогаза приведены в таблице 5.

**Таблица 5.** Влияние объемной скорости подачи сырья на активность Mo/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора при риформинге биогаза (CH<sub>4</sub>: CO<sub>2</sub>: Ar: H<sub>2</sub>= 1,5: 1 : 4,75: следы H<sub>2</sub>, P=0,1МПа, t=950°C)

V <sub>об.с.</sub> , ч <sup>-1</sup>	Степень конверсии, %	
	X <sub>CH<sub>4</sub></sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>
600	45	84,8
1100	50,4	75,8

При увеличении объемной скорости от 600 до 1100 ч<sup>-1</sup> и t=950 °С степень конверсии метана увеличивается незначительно – от 45 до 50,4%, а степень конверсии диоксида углерода уменьшается незначительно – от 84,4 до 75,8%.

### Выводы

Синтезированные катализаторы проявляют активность в углекислотном и пароуглекислотном превращении биогаза. Основным продуктом конверсии является синтез-газ с соотношением H<sub>2</sub>/CO=0.7-2.4 в зависимости от типа катализатора и условий процессов. Кроме синтез-газа образуются следовые количества кислородсодержащих соединений (спирты), а также образуются при определенных условиях этилен, C<sub>4</sub> и C<sub>6</sub> углеводороды, включая ароматические углеводороды, что свидетельствует о протекании процессов димеризации и тримеризации образующихся C<sub>2</sub> промежуточных соединений. Таким образом, можно заключить, что:

➤ синтезированные катализаторы позволяют осуществить конверсию биогаза с образованием синтез-газа с соотношением  $1 < \text{H}_2/\text{CO} > 2$ , что приемлемо для дальнейшего превращения посредством синтеза Фишера-Тропша в компоненты моторных топлив.

➤ выявлено положительное влияние воды на процесс образования синтез-газа. Это дает возможность использовать реальный биогаз, а также реальные отходящие газы производства, в состав которых всегда входят пары воды без проведения стадии осушки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Singh D., Pratap D., Vashishtha M., Mathur A. K. Direct Catalytic Conversion of Biogas Methane to Formaldehyde. *International Journal of ChemTech Research*. 2010, Vol.2, No.1, P. 476-482.
2. Gunnerman R.W., Gunnerman P.W. Conversion of biogas to liquid fuels. *US Pat.* 2009|0250330 A1, Oct. 8, 2009.
3. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ. *Российский химический журнал*. 2000, № 1, С. 19-33.
4. Лapidус А.Л. и др. Изучение каталитического процесса углекислотной конверсии природного газа. *Газохимия*, 2009, № 1, С.14
5. Wang S., Lu C.Q., and Millar G.J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. *Energy and Fuels*, 1996, V. 10 P. 896-904.
6. Solymosi F., Kutsan Gy, and Erdohelyi A. Catalytic reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over alumina-supported Pt metals. *Catalysis Letters*, 1991, V. 11, P. 149-156.
7. Bitter J.H., Seshan K., and Lercher J.A. Mono and bifunctional pathways of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> reforming over Pt and Rh based catalysts. *J. Catal.*, 1998, V. 176, P. 93-101
8. Zhang Z. L. and Verykios X. E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Appl. Catal. A: General*, 1996, V. 138, P. 109-133.
9. Tsang S.C., J.B. Claridge, Green M.L.H., Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis Today*, 1995, Vol. 23, N 1, P.3.
10. Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Processing Technology*, 2001, V. 71, P. 139–148.
11. Ферера А., Конверсия природного газа в химические продукты через синтез-газ: альтернативные варианты и возможности. *Газохимия*, 2009, № 1, С. 68.
12. Плазменная конверсия биогаза в синтез газ. [www.ru/technology](http://www.ru/technology).
13. Седнин В.А., Краецкая О.Ф., Прокопеня И.Н. Повышение энергетического потенциала биогаза. *Энергетика. Журнал БНТУ*, январь-февраль 2012, С. 73-77.
14. Itkulova Sh.S., Zakumbaeva G. D. Carbon Dioxide Conversion Of Real Associated Gases In Presence And Absence Of Water Over The KMR-8 Catalyst. *Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Химия*. 2010, Т.3, № 2, С.104-108
15. Иткулова Ш.С. Влияние воды на углекислотную конверсию метана на Ni-, Co-, Fe-содержащих биметаллических катализаторах. *Известия НАН РК. Серия химическая*. 2010, – №4. – С.55-57.

Иткулова Ш.С., Зақұмбаева, Г.Д.

Ермаганбетова А.К., Мұқажанова А.А., Нұрмақанов Е.Е.

### ҚҰРАМЫНДА Мо БАР СИНТЕЗ-ГАЗҒА ЖӘНЕ БАСҚА ӨНІМДЕРГЕ БИОГАЗ КОНВЕРСИЯСЫНЫҢ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

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

Жұмыста 1-2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM катализаторларындағы биогаздың, метан мен көміртек қостотығының арақатынасы CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=53.5/46.5, өзгерістері қарастырылған. Биогаз конверсиясына температураның, су буларының және минералдық қышқылдың қосымшаларының әсері анықталған. Метанның құрғақ және бу

қосылған риформинг кезіндегі жоғары арақатынасты синтез-газды  $H_2/CO$  ( $>1$ ) шығуы көрсетілген. Белгілі бір жағдайларда  $C_2-C_8$  көмірсутектердің және оттегі қосындылары пайда болады.

*Itkulova S.S., Zakumbaeva G.D., Yermaganbetova A.K.,  
Mukazhanova A.A., Nurmakonov Y.Y.*

BIOGAS CONVERSION INTO SYNGAS AND OTHER PRODUCTS  
OVER Mo-CONTAINING CATALYSTS

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

The paper deals with biogas conversion containing methane and carbon dioxide in the ratio of  $CH_4:CO_2=53.5/46.5$  over the 1-2%Mo/ $Al_2O_3$ -HZSM catalyst. The effect of temperature, water steam, and additives of mineral acid in the catalyst composition on biogas conversion have been determined. It has been found that basically syngas with the high ratio of  $H_2/CO$  ( $>1$ ) is formed at carbon dioxide and combined carbon dioxide-steam reforming of methane over the catalysts. Under certain conditions the  $C_2-C_8$  hydrocarbons and oxygenates are produced.

## МАЗМҰНЫ

<i>Түктин Б., Шаповалова Л.Б.</i> Түрлендірілген ПФК-9 катализаторында көмірсутектерді сутексіз өндеу.....	3
<i>Шаповалова Л.Б., Түктин Б., Комашко Л.В., Шаповалов А.А.</i> Метан мен көміртегі қостотығының өзара әрекеттесуі реакциясында Cu-La қосметалдық катализаторының қасиетіне тасымалдағыштың әсері.....	8
<i>Баешов Ә., Баешова А.К., Қоңырбаев А., Дәулетбаев А.</i> “Темір-графит” гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күштің түзілуі.....	12
<i>Баешов Ә.Б., Мырзабеков Б.Ә.</i> Сулы ерітінділерде селен (IV) иондарының әртүрлі электродтардағы катодты тотықсыздануы.....	17
<i>Жармағамбетова А.Қ., Әуезханова Ә.С., Сейітқалиева Қ.С., Қасымханов Б.Н.</i> Гидрлеудің полисахаридтермен тұрақтандырылған наноөлшемді палладий катализаторлары .....	22
<i>Жұмағалиев С. Ж., Дүйсенғалиев К. И., Қуанышев Б. И., Мәлікова Д. М., Сағынаев А.Т., Серіков Т.П.</i> Кейбір алкилмеркаптандардың және қосалкилдисульфидтердің қатарларын салыстырмалы масс-спектрлік зерттеу.....	28
<i>Әбілдаева Ә.Ж., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Дәуренбеков С.Ж., Қуанышбеков Е.Е., Қасенов Б.Қ.</i> $\text{LaMe}_3^{\text{I}}\text{CrMnO}_6$ ( $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$ ) хромит-манганиттердің жылу сыйымдылығы және термодинамикалық функциялары... 36	36
<i>Әбілдаева Ә.Ж., Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б., Дәуренбеков С.Ж., Қуанышбеков Е.Е., Қасенов Б.Қ.</i> $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_{7,5}$ ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$ ) жаңа хромит-манганиттердің рентгенографиялық сипаттамалары.....	41
<i>Полымбетова Г.С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Бұғыбаева Г.О.</i> Мыс (II,I) хлоридтерінің қатысуында фосфинді тотықтырып алкоксилдеу. 1 Хабарлама.....	44
<i>Полымбетова Г.С., Әбдірейімова Р.Р., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У.</i> Мыс (II,I) хлоридтерінің қатысуында фосфинді тотықтырып алкоксилеу механизмі. 2 Хабарлама.....	50
<i>Дергачева М.Б., Маева К.А., Гуделева Н.Н., Уразов К.А., Григорьева В.П.</i> Селенді(IV) электрохимиялық тұндыру кезінде жарықтың әсер етуі.....	54
<i>Итқұлова Ш.С., Зақұмбаева Г.Д., Ермағанбетова А.К., Мұқажанова А.А., Нұрмақанов Е.Е.</i> Құрамында Мо бар синтез-газға және басқа өнімдерге биогаз конверсиясының катализаторлары.....	62

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Туктин Б., Шаповалова Л.Б.</i> Безводородная переработка углеводородов на модифицированном катализаторе ПФК-9.....	3
<i>Шаповалова Л.Б., Туктин Б.Т., Комашко Л.В., Шаповалов А.А.</i> Влияние носителя на свойства биметаллического Cu-La –катализатора в реакции взаимодействия диоксида углерода и метана.....	8
<i>Баешов А., Баешова А.К., Конурбаев А., Даулетбаев А.</i> Формирование электродвижущей силы в гальванической паре “Железо-графит”.....	12
<i>Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э.</i> Катодное восстановление Se(IV) на разных электродах в водных средах.....	17
<i>Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Сейткалиева К.С., Касымханов Б.Н.</i> Стабилизированные полисахаридами наноразмерные палладиевые катализаторы гидрирования .....	22
<i>Жумагалшев С. Ж., Дюсенгалиев К. И., Куанышев Б. И., Маликова Д. М., Сагинаев А. Т., Сериков Т. П.</i> Сравнительное масс-спектрометрическое изучение некоторых алкилмеркаптанов и диалкилдисульфидов.....	28
<i>Абильдаева А.Ж., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Давренбеков С.Ж., Куанышбеков Е.Е., Касенов Б.К.</i> Теплоемкость и термодинамические функции хромито – манганитов $LaM^I_3CrMnO_6$ ( $M^I=Li, Na, K$ ) в интервале 298,15 – 673 К.....	36
<i>Абильдаева А.Ж., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б. Давренбеков С.Ж., Куанышбеков Е.Е., Касенов Б.К.</i> Рентгенографические характеристики новых хромито-манганитов $LaM^{II}_3CrMnO_{7,5}$ ( $M^{II} - Sr, Ba$ ).....	41
<i>Полимбетова Г.С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О.</i> Окислительное алкоксилирование фосфина в присутствии хлоридов меди (II, I). Сообщение 1. ....	44
<i>Полимбетова Г.С., Абдреймова Р.Р., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У.</i> Механизм окислительного алкоксилирования фосфина в присутствии хлоридов меди (II,I). Сообщение 2.....	50
<i>Дергачева М.Б., Маева К.А., Гуделева Н.Н., Уразов К.А., Григорьева В.П.</i> Влияние освещения на электрохимическое осаждение селена (IV).....	54
<i>Иткулова Ш.С., Закумбаева Г.Д., Ермаганбетова А.К., Мукажанова А.А., Нурмаканов Е.Е.</i> Конверсия биогаза в синтез-газ и другие продукты на мо-содержащих катализаторах.....	62

## CONTENTS

<i>Tuktin B.T., Shapovalova L.B.</i> The anhydrogenous processing of the hydrocarbons over modified catalyst ПФК-9.....	3
<i>Shapovalova, L.B. Tuktin B.T., Komashko L.V., Shapovalov A.A.</i> The influence of support of bimetallic Cu-La – catalysts in reaction between carbon dioxide and methane.....	8
<i>Bayeshov A., Bayeshova A.K., Konurbayev A., Dauletbayev A.</i> Formation of the electromotive power in galvanic “Iron-graphite” couple.....	12
<i>Baeshov A.B., Myrzabekov B. E.</i> Cathodic reduction of Se (IV) on different electrodes in water environments.....	17
<i>Zharmagambetova A. Auyezkhanova A., Seitkalyeva K., Kasymhanov B.</i> Nanosized palladium catalysts stabilized with polysaccharides for hydrogenation.....	22
<i>Zhumagaliev S.Zh., Dyusengaliev K.I., Kuanyshev B. I., Malikova D. M., Saginayev A.T., Serikov T. P.</i> Comparative mass-spectrometric study of some alkyl-mercaptans and dialkyldisulphides.....	28
<i>Abildaeva A.Zh., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Davrenbekov S. Zh., Kuanishbekov E.E., Kasenov B.K.</i> Capacity and thermodynamic functions of chromite-manganites $LaMe_3^I CrMnO_6$ ( $M^{II} - Li, Na, K$ ).....	36
<i>Abildaeva A.Zh., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Davrenbekov S. Zh., Kuanishbekov E.E., Kasenov B.K.</i> X-Ray characteristics of new chromite-manganites $LaM^{II}_3 CrMnO_{7.5}$ ( $M^{II} - Sr, Ba$ ).....	41
<i>Polimbetova G. S., Borangazieva A.K., Ibraimova Zh.U., Bugubaeva G.O.</i> Oxidative alkoxylation of phosphine in the presence of copper (II, I) chlorides. Communication 1.....	44
<i>Polimbetova G. S., Abdreimova R. R., Borangazieva A.K., Ibraimova Zh.U.</i> Mechanism of theoxidative alkoxylation of phosphine in the presence of copper (II, I) chlorides. Communication 2.....	50
<i>Dergacheva, M.B. Mayeva K.A., Gudeleva N.N., Urazov K.A., Grigorieva V.P.</i> Influence of illumination on the electrochemical deposition of selenium (IV).....	54
<i>Itkulova S.S., Zakumbaeva G.D., Yermaganbetova A.K., Mukazhanova A.A., Nurmakhanov Y.Y.</i> biogas conversion into syngas and other products over mo-containing catalysts .....	62

Редакторы: *Ж.М. Нургожина, М.С. Ахметова,*  
Верстка *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 06.11.2012 г.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
4,5 п. л. Тираж 300. Заказ 5.  
*Национальная академия наук РК*  
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19