

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

I ISSN 2224-5286

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**

6 (402)

**ҚАРАША – ЖЕЛТОҚСАН 2013 ж.
НОЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2013 г.
NOVEMBER – DECEMBER 2013**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

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

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

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

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)
ҚР ҰҒА-ның академигері: **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**;
академик **В. Фарзалиев** (Әзірбайжан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Тәжікстан), академик
С.В. Волков (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); 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**;
академик **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Таджикистан),
академик **С.В. Волков** (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); кандидат химических наук **А.С. Жумаканова** (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)
academician 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**;
academician **V. Farzaliyev** (Azerbaijan); academician **K. Turte** (Moldova); academician **D. H. Halikov** (Tajikistan);
academician **S.V. Volkov** (Ukraine); academician **V.E. Agabekov** (Belarus); academician **A.A. Mantashyan** (Armenia);
д.х.н. **Zh. Zhorobekov Highway** (Kyrgyzstan); 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: 3000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18 <http://akademiyanauk.kz/>

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

ӘОЖ 547.834.3+541.69

Қ.Ж. ПИРӘЛИЕВ, Т.Қ. БІСҚАҚОВА, А.Е. МАЛМАҚОВА, Е.Б. ТОЛЫСБАЕВ

(«А.Б.Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты»АҚ, Алматы қ.,
Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық Қазақ-түрік университеті, Түркістан қ.)

3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАННЫҢ ЖАҢА ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН БОЛЖАУ

Аннотация

Синтезделген биспидин туындыларының фармакологиялық белсенділігін болжау үшін PASS бағдарламасы қолданылды.

Жаңа 3,7-диорынбасқан 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонандардың анальгетикалық, жергілікті жансыздандырғыш, иммунитетті ынталандыратын және иммунитетті қалпына келтіретін қасиеттерінің болуы ықтималдылығы өте жоғары екендігі көрсетілді.

Тірек сөздер: биологиялық белсенділік, «құрылым-белсенділік», 3-(3-этоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он туындылары.

Ключевые слова: биологическая активность, «структура – активность», производные 3-(3-этоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она.

Key words: biological activity, «structure–activity», derivatives of 3-(3-ethoxypropyl) -3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one.

Қазіргі кезде жаңа дәрілік заттарды іздестіру мен ойлап табу сияқты бағыттар қарқынды дамып жатыр: химиялық қосылыстар биологиялық белсенділіктің қажетті түрлерінің бірнешеуіне ғана тестіленіп, әрі олардың аналогтарын синтездеу мен зерттеу жолы арқылы анықталған негізгі құрылымдардың қасиеттері үйлесімделеді. Сонымен қатар зерттелуге таңдалған бағытқа қосымша зерттелетін затқа тән биологиялық белсенділіктің көптеген түрлері әлі де зерттелмеген болып табылады. Бірақ әрбір қосылыс биологиялық белсенділіктің бірнеше түрін көрсетуге қабілетті. Олардың кейбіреулері уыттылық сияқты кері әсерлер салдарынан анықталса, ал басқалары жаңа тағайындалған дәрілік препарат тіркеуіне негіз болады [1].

Дәрілік препараттарды іздестіру стратегиясы белгілі препараттар мен нысанаға әсер ету туралы жинақталған мәліметтерге байланысты болады. Максималды және арнайы биологиялық белсенділіктерге ие қосылыстар іздестіру стратегиясы (әсіресе, компьютерлік) бастапқы мәліметтердің болуына тәуелді [2–4].

Биологиялық белсенділік қосылыстың биологиялық нысанмен әсерлесуінің нәтижесі болып табылады. Ол заттың (молекулалық құрылымы мен физика-химиялық қасиеттері), биологиялық нысанның (түрі, жынысы, жасы) мен әсер ету тәсілінің (енгізу жолы, мөлшері) сипаттамаларына тәуелді болады. Белгілі эксперименттер ерекшеліктерін ескермеген кейбір жағдайларда заттың биологиялық нысанмен әсерлесуі кезінде пайда болатын жалпы биологиялық нәтижелер кешенін заттың биологиялық белсенділігінің аймағы деп атайды. Бұл –заттың молекулалар құрылымына ғана тәуелді затты сапалық сипаттайтын қасиеті.

Бастапқы зат белсенділігі әлсіз және таңдамалы емес болса да, ең алдымен қосылыс –көшбасшы қажетті биологиялық белсенділікті болуы керек, әрі бұл таңдаудың бастапқы критерийі болуы шарт [5].

Эксперименталды түрде нақты уақыт кезеңінде перспективті болашақ дәрілердің бір немесе бірнеше биологиялық нысандар әсеріне қатысты бағытталған қазіргі заманғы кең ауқымды скрининг мүмкіндіктерін ескергеннің өзінде бірде-бір химиялық қосылысты барлық белгілі белсенділік түрлеріне зерттеу мүмкін емес. Заттардың биологиялық белсенділігін кешенді

зерттеудің шынайы мүмкіндігін компьютерлік болжаудың жаңа технологияларының дамуы қамтамасыз етеді Олардың көмегімен химиялық қосылыстардың мүмкін болатын белсенділік түрлерін болжап, болжам нәтижелеріне сәйкес зерттелетін заттарды тестілеуден өткізеді. Қазіргі кезде молекулалық үлгілеу мен «құрылым-белсенділік» (Structure–Activity Relationships–SAR) компьютерлік әдістерінің үлкен бөлігі «лиганд-рецептор» (бір молекула-нысана) әсерлесуін зерттеу мен бір кішкене химиялық класс ішінде «құрылым-белсенділік» (Quantitative Structure–Activity Relationship–QSAR) арасындағы сандық қатынас негізінде негізгі құрылымдар қасиеттерін үйлесімділеу үшін қолданылады [6].

В.Н. Орехович атындағы Биомедицина химиясының ғылыми зерттеу институтында әртүрлі биологиялық белсенді көп көлемді химиялық заттарды жаттықтырушы іріктеуіш қолданып, «құрылым-белсенділік» арасындағы байланыс сараптамасына негізделген PASS (*Prediction of Activity Spectra for Substances — органикалық қосылыстардың биологиялық белсенділігі аймақтарын болжау*) компьютерлік жүйесі жасалып, дамытылуда.

PASS-тың негізгі міндеттері:

- биологиялық белсенділікті болжау;
- химиялық қосылыстар құрылымын сипаттау;
- «құрылым-белсенділік» - SARbase арасындағы байланыс туралы мәліметтер мен білім базасы;
- биологиялық белсенділік аймағын болжау алгоритмі.

PASS-та биологиялық белсенділік химиялық қосылыстардың биологиялық белсенділігі аймағы түрінде келтірілген. Әр қосылыс үшін әртүрлі жағдайларда көрсетуі мүмкін белсенділік түрлерінің тізімі бар. Осы кезде біз «кінәсіздік презумпциясы» қағидасына сүйенеміз: PASS-та зат өз аймағында көрсетілмеген биологиялық белсенділік түрлеріне ие болмайды деп қабылданады. Бірақ заттың кейбір белсенділігі туралы ақпараттар қол жетімді көздерден табылмаған немесе биологиялық белсенділікке ие, бірақ бұл белсенділікке сынап көрілмеген жағдайлар да болуы мүмкін. Бұл болжам PASS алгоритмі қолданылуының статистикалық тұрақтылығына байланысты «құрылым-белсенділік» арасындағы байланыс сараптама нәтижелері мен осының негізінде орындалатын болжамдарға қатты әсер етпейді.

Бір айта кетерлігі, PASS көмегімен органикалық қосылыстардың объективтік жіктелуінің кез келген әдісі қолданылуы мүмкін. Егер сәйкес кластар шынымен молекулалар құрылымының ерекшеліктерімен анықталса, онда осы кластарға санау болжамы толық сәтті болады. Мысалы, PASS бойынша кейбір сандық бірліктер мәндері «белсенділік» ретінде қарастырылады: егер бірлік мәні осы интервалда жатса, зат «белсенді» және басқа жағдайларда «белсенді емес» болады. Сондықтан PASS-тың қолданылу аумағы биологиялық белсенділік аймағы болжамы бойынша қолданылуынан да өте кең ауқымды.

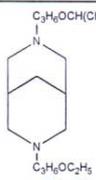
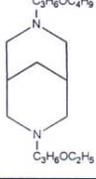
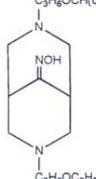
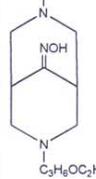
PASS-та биологиялық белсенділік аймағын болжау нәтижелері сәйкес белсенділіктер мен ықтималдылықтары P_a «белсенді болу» («to be active») мен P_i «белсенді болмау» («to be inactive») реттелген аттар тізімі ретінде ұсынылады. Реттелу P_a - P_i түрлілігінің азаюымен орындалып, белсенділіктің ықтимал түрлері болжанған аймақтың бас жағында орналасады. Болжанған белсенділік аймақ кез келген таңдаумен сарапталады, бірақ жасырын түрде белсенділіктер кіргізіледі, олар үшін $P_a > P_i$ болады. PASS бағдарламасы үшін орташа дәлдік 85%-ға жуық болғандықтан, оны практикада толықтай қолдануға болады [6].

PASS бағдарламасы бойынша биспидин туындыларының жаңа туындыларын болжау үшін, олардың мүмкін болатын, фармакологиялық белсенді түрлеріне іздестіру жүргізілді.

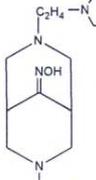
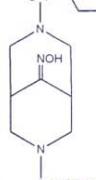
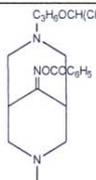
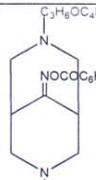
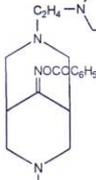
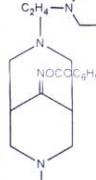
Кестеде PASS бағдарламасының синтезделген 3-(3-этоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он туындыларына қолданылу нәтижелері келтірілген.

Кестеден көрініп тұрғандай, жаңа 3-(3-этоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он туындыларының анальгетикалық және жергілікті жансыздандырғыш қасиеттерінің болу ықтималдылығы 19-63% құрайды, ал иммунитетті қалыпты жағдайға келтіретін және ынталандыратын белсенділігі 20-44% болады деп болжанылды. 3,7-диалкоксиялкіл орынбасқан биспидин қатарында анестезирлеуші белсенділік жоғары болады деп жорамалданады.

Кесте – 3-(3-Этоксипропил)-3,7-диазбицикло[3.3.1]нонан-9-он туындыларының ықтимал биологиялық белсенділігі

Қосылыс	P_a	P_i	Белсенділік	Қосылыс	P_a	P_i	Белсенділік
	0,629 0,510 0,444	0,005 0,004 0,018	Anesthetic Anesthetic local Immunomodulator		0,419 0,332 0,240 0,346	0,016 0,014 0,097 0,048	Anesthetic Anesthetic local Anesthetic general Immunomodulator
	0,625 0,554 0,477	0,005 0,004 0,024	Anesthetic Anesthetic local Immunomodulator		0,580 0,509 0,451 0,411 0,165	0,006 0,004 0,027 0,025 0,159	Anesthetic Anesthetic local Anesthetic general Immunomodulator Immunostimulant
	0,352 0,289 0,322 0,175	0,026 0,020 0,058 0,149	Anesthetic Anesthetic local Immunomodulator Immunostimulant		0,342 0,321 0,303 0,192	0,028 0,015 0,069 0,136	Anesthetic Anesthetic local Immunomodulator Immunostimulant

Кестенің жалғасы

	0,315 0,290 0,242 0,285	0,035 0,020 0,096 0,079	Anesthetic Anesthetic local Anesthetic general Immunomodulator		0,186 0,156 0,253 0,312	0,077 0,062 0,091 0,064	Anesthetic Anesthetic local Anesthetic general Immunomodulator
	0,609 0,523 0,173 0,347	0,005 0,004 0,167 0,047	Anesthetic Anesthetic local Anesthetic general Immunomodulator		0,595 0,571 0,280 0,328	0,006 0,004 0,079 0,056	Anesthetic Anesthetic local Anesthetic general Immunomodulator
	0,553 0,526 0,253 0,312	0,008 0,004 0,091 0,064	Anesthetic Anesthetic local Anesthetic general Immunomodulator		0,390 0,345 0,233	0,020 0,013 0,120	Anesthetic Anesthetic local Immunomodulator

ӘДЕБИЕТ

- 1 Филлимонов Д.А., Поройков В.В. Прогноз спектра биологической активности органических соединений// Рос. хим. ж. (Ж.рос.хим.об-ва им. Д.И.Менделеева).2006.Т.Л. № 2. С. 66-75.
- 2 Зефирова О.Н., Зефиров Н.С. Медицинская химия (Medicinal chemistry). II. Методологические основы создания лекарственных препаратов. Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2000. Т. 41. № 2. С. 103-108.
- 3 Зефирова О.Н., Зефиров О.Н. Рациональный дизайн лекарств// Химия и жизнь. 2004. № 11.С. 6-9.
- 4 Основы комбинаторного синтеза//<http://www.chem.isu.ru/leos/base/comb/comb01.html>
- 5 Кубиньи Г.В.В поисках новых соединений-лидеров для создания лекарств// Рос. хим. ж. (Ж.рос.хим.об-ва им. Д.И.Менделеева). 2006.Т.Л. № 2.С. 5-17.
- 6 Радченко Е.В., Палюлин В.А.,Зефиров Н.С. Локальные молекулярные характеристики в анализе количественной связи «структура - активность»// Рос. хим. ж. (Ж.рос.хим.об-ва им. Д.И.Менделеева). 2006. Т.Л. № 2.С. 76-85.

REFERENCES

- 1 Filimonov D.A., Porojkov V.V. *Ros. him. zh. (Zh.ros.him.ob-vaim. D.I.Mendeleeva)*, **2006**, 2, 66-75 (in Russ.).
- 2 Zefirova O.N., Zefirov N.S. *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser.2. Himija*, **2000**, 41, 103-108 (in Russ.).
- 3 Zefirov N.S., Zefirova O.N. *Himija i zhizn'*, **2004**, 11, 6-9 (in Russ.).
- 4 Osnovy kombinatornogo sinteza. <http://www.chem.isu.ru/leos/base/comb/comb01.html>
- 5 Kubin'i G. V. *Ros. him. zh. (Zh.ros.him.ob-vaim. D.I.Mendeleeva)*, **2006**, 2, 5-17. (in Russ.).
- 6 Radchenko E.V., Paljuln V.A., Zefirov N.S. *Ros. him. zh. (Zh.ros.him.ob-va im. D.I.Mendeleeva)*, **2006**, 2, 76-85 (in Russ.).

Резюме

К.Д. Пралиев, Т.К. Искакова, А.Е. Малмакова, Е.Б. Толысбаев

(АО «Институт химических наук им.А.Б.Бектурова», г.Алматы
Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық Қазақ-түрік университеті)

ПРОГНОЗ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА

Программа PASS была использована для прогнозирования фармакологической активности синтезированных производных биспидина.

Было показано, что вероятность появления анальгетических, местоанестезирующих, иммуностимулирующих и иммуномоделирующих свойств новых производных 3,7-дизабисцикло[3.3.1]нонан-9-она достаточно высока.

Ключевые слова: биологическая активность, «структура – активность», производные 3-(3-этоксипропил)-3,7-дизабисцикло[3.3.1]нонан-9-она.

Summary

K.D. Praliev, T.K. Iskakova, A.Ye. Malmakova, Ye.B. Tolysbaev

(JSC “A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences”, Almaty
International Kazakh-Turkish University named after Akhmet Yasawi, Turkistan)

PREDICTION OF THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF NEW DERIVATIVES OF 3,7-DIAZABICYCLO[3.3.1]NONANES

To predict of pharmacological activity of new synthesized bispidine derivatives the programme PASS was used.

It was shown that the possibility of appearance of an analgesic, local anesthetic, immunostimulator and immunomodulator properties among a new derivatives of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one is very high.

Key words: biological activity, «structure–activity», derivatives of 3-(3-ethoxypropyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one.

Поступила 06.11.2013 г.

УДК 541.13:546.19

Д.М. ДОСПАЕВ¹, И.В. ФИГУРИНЕНЕ², Н.Ю. ЛУ³, М.М. ДОСПАЕВ³

(¹Карагандинский государственный технический университет; ²Карагандинский государственный медицинский университет; ³Химико-металлургический институт им.Ж.Абишева;
³Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева)

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА В ХЛОРИДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕННОТОКОВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Аннотация

Производительность электрохимических методов получения оксида меди(I) на постоянном токе ограничивается низкой анодной плотностью тока (1500А/м^2). Увеличение плотности тока выше указанной приводит к пассивации анода. Целью данной работы является определение механизма образования оксида меди(I) в условиях поляризации медного электрода переменным током с увеличением плотности на растворимом электроде до 10000А/м^2 .

Анодное поведение меди в растворах хлорида и гидроксида натрия исследовали методом снятия циклических поляризационных кривых. Установлено что, в растворе гидроксида натрия медь окисляется с образованием соединений $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O и CuO . В нейтральном растворе NaCl медь окисляется с образованием CuCl .

Результаты потенциодинамических исследований были использованы для получения оксида меди(I) переменноточковым электролизом. Электролиз проводили с применением проволочных титановых и пластинчатых медных электродов. Методом Зейделя-Гаусса-Мальшева исследовано влияние плотности тока, концентрации смеси NaCl и NaOH , температуры электролита, частоты переменного тока на выход по току оксида меди(I).

В результате исследований получена математическая модель выхода по току оксида меди(I). С использованием полученной модели процесса были построены номограммы для выхода по току оксида меди и определены оптимальные области ведения процесса.

Ключевые слова: вольтамперометрия, электролиз, оксид меди(I).

Тірек сөздер: вольтамперометр, электролиз, мыс (I) тотыгы.

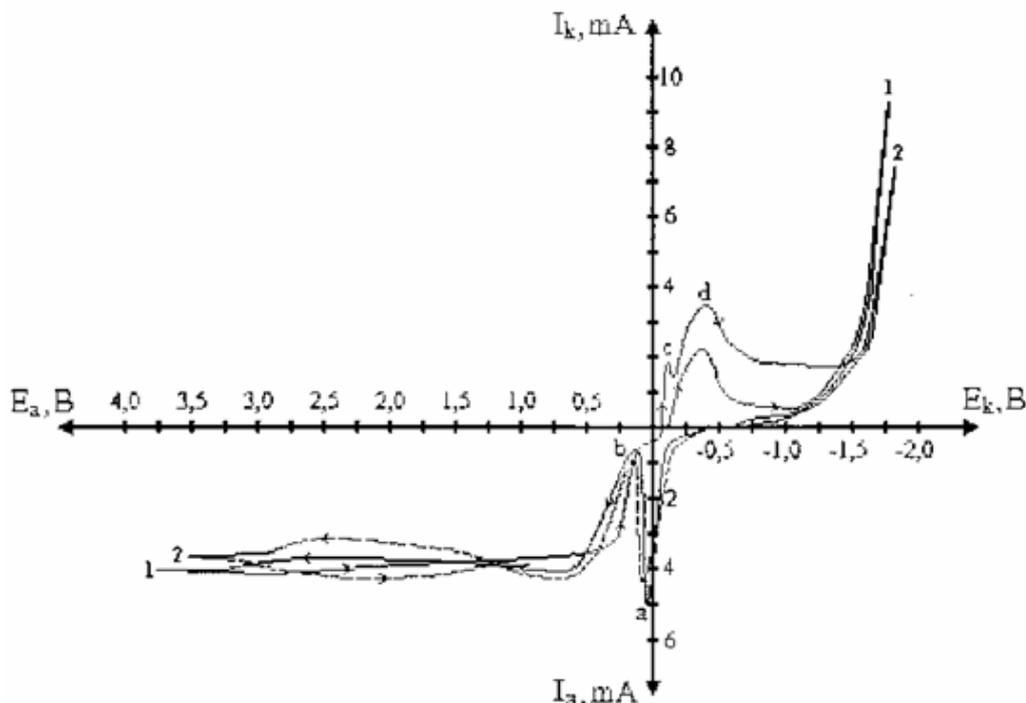
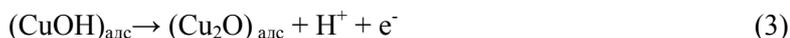
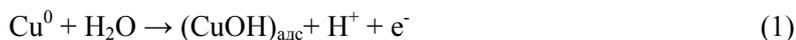
Keywords: voltamperometriya, electrolysis, copper (I) oxide.

Электрохимические методы получения оксида меди(I) базируются на анодном окислении металлической меди в щелочном хлоридсодержащем растворе при плотности тока $100\text{-}1500\text{А/м}^2$. Основным преимуществом электрохимического метода является возможность получения осадка высокого качества с меньшим размером частиц, что исключает дополнительную стадию его обработки – доизмельчение. Однако недостаточная изученность электрохимических процессов, протекающих на электродах, механизма образования, причин возникновения пассивирующих пленок оксида меди(II), ограничивающих анодную плотность тока, сдерживают промышленное развитие электрохимического метода получения оксида меди(I). Особое значение приобретает поиск режима процесса электролиза с применением различных форм тока, отличных от постоянного [1, 2], с лучшими показателями. Например, использование переменного тока позволяет значительно упростить аппаратное обеспечение процесса и снизить энергетические затраты на его проведение. Процессы, протекающие с использованием переменного тока, сложны и требуют дальнейшего изучения.

С целью определения механизма образования оксида меди(I) при поляризации медного электрода переменным током в потенциодинамических условиях сняты циклические анодно-

катодные и катодно-анодные поляризационные кривые меди в растворе хлорида и гидроксида натрия.

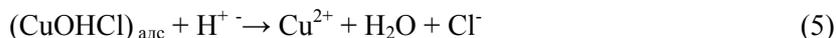
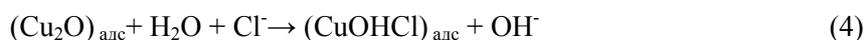
На анодно-катодных циклических вольтамперных кривых медного электрода в растворе хлорида натрия наблюдаются две волны (рисунок 1, максимумы а и b). Первый подъем соответствует формированию соединений одновалентной меди:



NaCl – 250 г/л; t – 20⁰С, V = 10 мВ/с

Рисунок 1 – Анодно-катодные (1) и катодно-анодные (2) циклические потенциодинамические поляризационные кривые медного электрода в растворе хлорида натрия

При анодной поляризации оксид меди (I), как и медный электрод, частично растворяется по реакции [3]:



Вторая анодная волна указывает на протекание следующей реакции:



Катодно-анодная циклическая поляризационная кривая повторяет направление основных электродных процессов, протекающих на медном электроде.

При смещении потенциала меди в обратном катодном направлении, в области потенциалов -0,1 - -1,15В регистрируется несколько токов восстановления в виде максимумов. В области катодного потенциала -0,1... -0,3В наблюдается восстановление оксидов двухвалентной меди до оксида меди (I) (максимум с). При потенциалах -0,3... 0,75 В идет восстановление оксида меди (I) до металлической меди (рисунок 1, кривая 1 максимум d).

С увеличением концентрации хлорида натрия возрастает величина тока окисления меди [4], что связано с образованием одновалентной меди. Увеличение скорости анодного процесса свидетельствует о протекании электродного процесса с участием хлорид-ионов. Зависимость

предельного тока анодной волны образования ионов меди (I) от концентрации NaCl имеет линейный характер. Порядок реакции определен по методике, предложенной И.Феттером [5], и составляет 0,60.

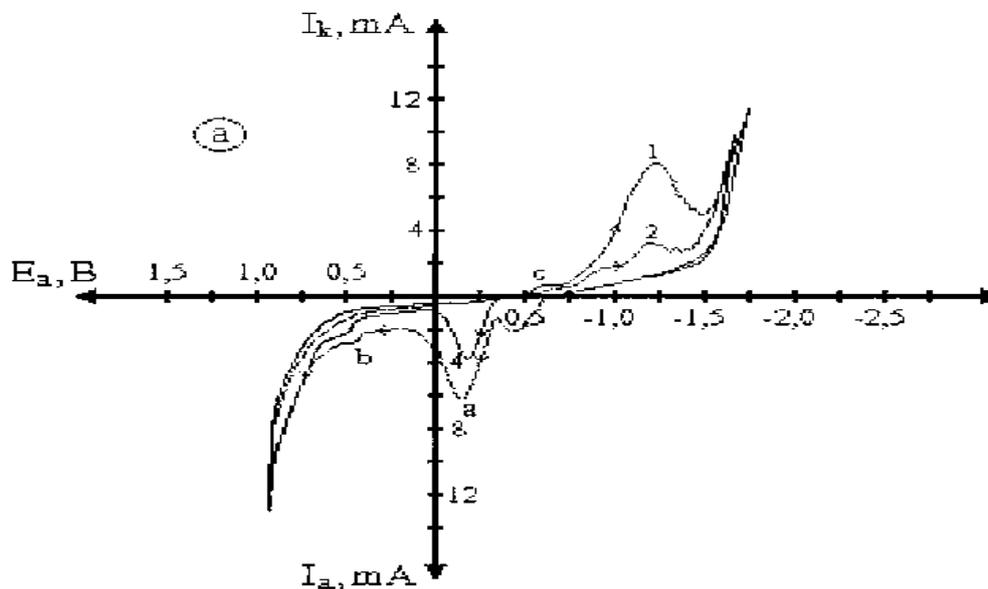
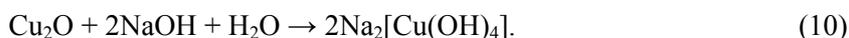
При повышении скорости развертки потенциала происходит соответствующее увеличение высоты максимума тока окисления меди в связи с тем, что потенциал электрода быстрее меняется, диффузионный слой становится меньше, градиент концентрации становится больше.

Нами исследовано анодное окисление меди в интервале температур 20-70⁰С. По методу, предложенному в работе [6], проведен температурно-кинетический анализ экспериментальных данных. На основании полученной температурной зависимости lgI от 1/T по углу наклона первого максимума тока рассчитана величина кажущейся энергии активации окисления оксида меди(I), равная 21,7кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионно-кинетическом режиме.

Закономерности электрохимического растворения медного электрода были исследованы путем снятия анодно-катодных и катодно-анодных поляризационных кривых в растворе гидроксида натрия. Ход кривых вольтамперограммы (рисунок 2) медного электрода указывает на сложный характер электродного процесса, протекающего при окислении меди в вышеуказанном растворе.

При смещении потенциала в анодную область при потенциалах -0,3...0,1В наблюдается ток образования оксида меди(I) (рисунок 2, кривая 1, максимум а), а вторую волну (максимум б) при потенциале +0,25...0,35В можно отнести к образованию оксида меди(II). Следует отметить, что в щелочной среде оксид меди(I) окисляется до оксида меди(II) [7, 8].

Из литературных данных также известно [9], что продуктами анодного окисления меди в растворах щелочей могут быть гидроксиды и купраты:



V = 10мВ/с; NaOH – 5г/л; t = 20⁰С

Рисунок 2 – Анодно-катодные (1) и катодно-анодные (2) циклические потенциодинамические поляризационные кривые медного электрода в растворе гидроксида натрия

Далее происходит выделение кислорода, при этом поверхность электрода покрывается рыхлой черной пленкой. После выделения кислорода при смещении потенциала обратно в катодном направлении в области потенциалов +0,45...+0,25В регистрируется аномальный анодный максимум тока (максимум с).

На катодно-анодной циклической поляризационной кривой, в катодной области потенциалов наблюдается только выделение водорода, а в обратном анодном направлении наблюдается повторение основных анодных процессов.

Анодные потенциодинамические поляризационные кривые меди, снятые при различных скоростях развертки потенциала в интервале 5-100мВ/с показали, что с увеличением скорости развертки потенциала высота максимума тока окисления ионов меди повышаются. Зависимость величины максимумов токов, соответствующих окислению меди от скорости развертки потенциала имеет линейный характер.

Исследован процесс анодного окисления меди в интервале температур 20-70°C. С повышением температуры раствора высота максимума тока на вольтамперной кривой увеличивается. Из зависимости $\lg I - \lg[\text{NaOH}]$ при высоких значениях концентрации определен порядок реакции окисления ионов меди, который соответствует значению 1,28.

Зависимость $\lg I$ от $1/T$, полученная при обработке анодных поляризационных кривых меди в растворе гидроксида натрия по методу С.В.Горбачева [10], имеет линейный характер с переломом, что предполагает зависимость изменения механизма окисления меди от температуры. Рассчитана величина кажущейся энергии активации для первого (E_1) и второго (E_2) процессов, соответственно равные 76,9 и 15,2кДж/моль, что также свидетельствует о протекании первого процесса в кинетическом режиме, второго – в диффузионно-кинетическом режиме.

Изучено образование оксида меди(I) в определенных условиях при электролизе переменным током промышленной частоты. Электролиз проводили с применением проволочных титановых и пластинчатых медных электродов. Титановый электрод был использован исходя из способности титана образовывать вентильные оксидные пленки.

Методом Зейделя-Гаусса-Малышева исследовано влияние плотности тока на титановом, медном электродах, концентрации смеси хлорида и гидроксида натрия, температуры электролита, частоты переменного тока на выход по току оксида меди(I). Были построены точечные графики частных зависимостей, которые приведены на рисунке 3.

На рисунке 3а показаны данные, характеризующие влияние плотности тока на титановом электроде на выход по току оксида меди(I). По мере увеличения плотности тока в интервале 5000-16000А/м² выход по току оксида меди(I) растет с 68,62 до 93,51% соответственно. Незначительное повышение плотности тока выше 16000А/м² приводит к резкому снижению выхода по току оксида меди(I). По-видимому, при относительно высоких плотностях тока на титановом электроде образуется более рыхлая оксидная пленка, обладающая более низкими полупроводниковыми свойствами. Общий вид подобных зависимостей предлагается в форме с фиксированным положением максимума, x_0, y_0 [11]:

$$y = y_0 (x^{e/\ln x_0} e^{-x^{1/\ln x_0}})^n, \quad (11)$$

где остается неизвестным показатель n .

При $n=1$ это уравнение приобретает некоторую каноническую форму, однако она не может быть универсальной для различного распределения экспериментальных данных – плавного с пологим максимумом при $0 < n \leq 1$ и резкого с острым максимумом при $n \gg 1$. Поэтому рекомендуется обработка экспериментальных данных x_i, y_i путем линеаризации зависимости с обозначением:

$$X_i = x_i^{e/\ln x_0} e^{-x_i^{1/\ln x_0}} \quad (12)$$

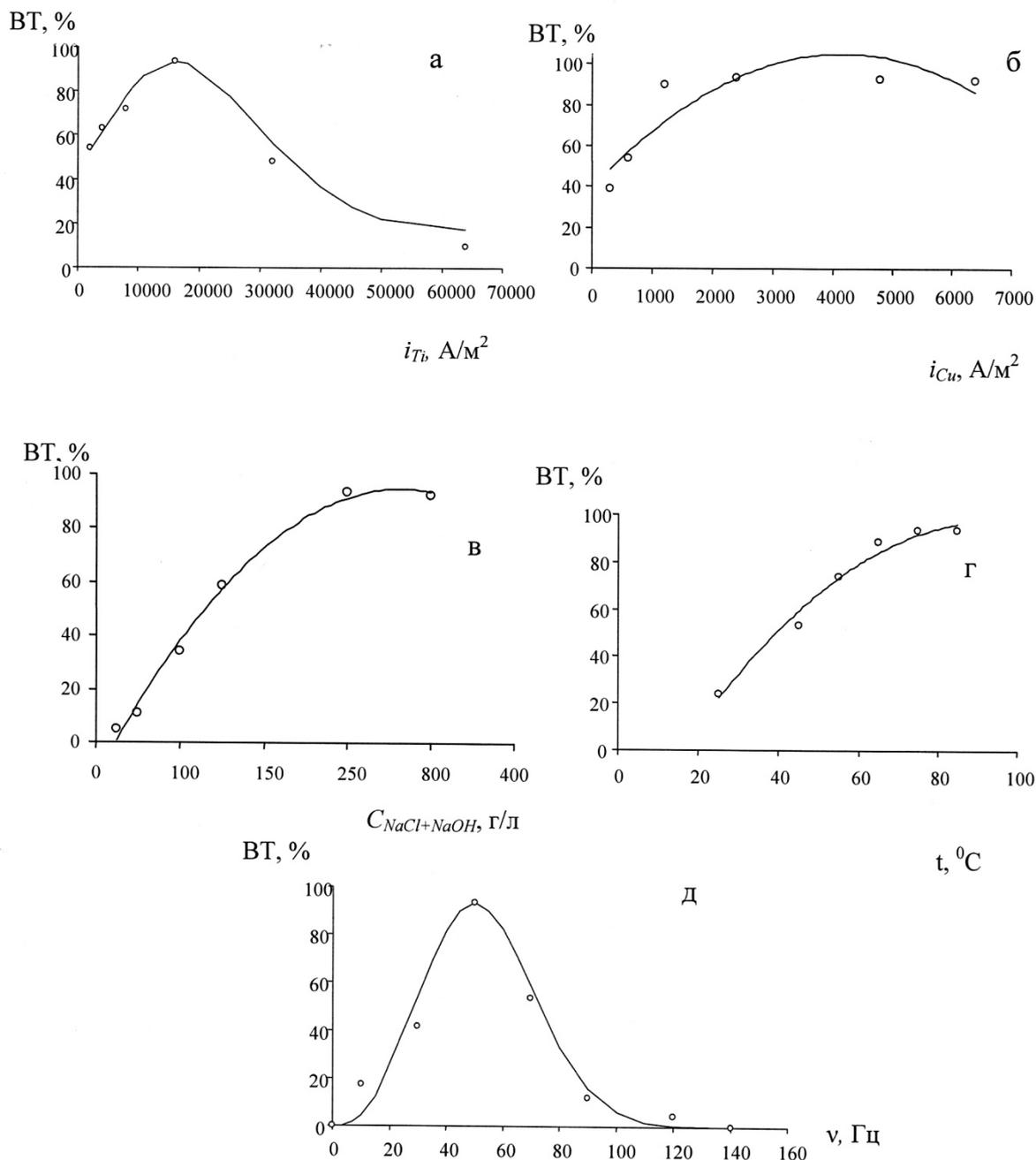
и ее логарифмированием:

$$\ln y_i = \ln y_0 + n \ln X_i, \quad (13)$$

откуда находятся значения n_i для всех точек, кроме $x=0, y=0$ и x_0, y_0 . В результате получена зависимость ВТ от i_{Ti} .

Исследовано влияние плотности тока на медном электроде на выход по току оксида меди(I) (рисунок 3, б), при этом плотность тока на титановом электроде при получении оксида меди(I) поддерживалась на уровне 16000А/м² [12-14]. Результаты проведенных исследований показывают, что в интервале плотностей тока на медном электроде 500-2400А/м² выход по току оксида

одновалентной меди повышается примерно на 60%, составляя при плотности тока 2400 A/m^2 – 93,51%. Увеличение плотности тока до 6000 A/m^2 практически не влияет на выход по току.



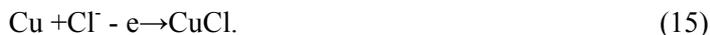
Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям (см. таблица 2);
 а – влияние плотности тока на титановом электроде; б – влияние плотности тока на медном электроде; в – влияние концентрации; г – влияние температуры; д – влияние частоты переменного тока

Рисунок 3 – Зависимости выхода по току оксида меди(I) от заданных факторов

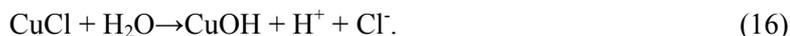
Образование оксида меди(I) при пропускании синусоидального переменного тока через медный и титановый электроды можно объяснить следующим образом. В анодном полупериоде на титановом электроде образуется оксидная пленка, препятствующая протеканию электрохимического процесса. В катодном полупериоде на титановом электроде выделяется газообразный водород:



а также частично восстанавливается оксидная пленка титана. При этом медный электрод будет находиться в анодном полупериоде, т.е. происходит его растворение с образованием ионов одновалентной меди:



Возможно образование комплексов меди(I) типа CuCl_4^{3-} и CuCl_3^{2-} , в водном растворе хлорид меди гидролизуетя:



Кроме того, хлорид меди(I) в объеме раствора взаимодействует с OH^- ионами, образовавшимися в катодном полупериоде на титановом электроде:



В твердой фазе CuOH неустойчив и переходит в оксид одновалентной меди:



На выход по току существенное влияние оказывает исходная концентрация раствора хлорида натрия (рисунок 3, в). Невысокий выход по току оксида меди(I) в интервале концентрации C_{NaCl} от 25 до 100 г/л, по-видимому, можно объяснить одновременным образованием на поверхности электрода, наряду с оксидом меди(II) также и труднорастворимых соединений меди с хлором, которые приводят к частичной пассивации электрода. При высоких концентрациях хлорида натрия в приэлектродном слое образуются комплексы типа CuCl_3^{2-} и CuCl_2^- , поэтому пассивация медного электрода исключена. Выход по току оксида меди(I) при этом увеличивается до 93,51%. Повышение концентрации гидроксида натрия выше оптимальных значений (5 г/л) приводит к некоторому снижению выхода по току. Это, вероятно, связано с тем, что при увеличении концентрации гидроксида натрия в растворе образуется избыточное количество гидроксид-ионов, возрастает устойчивость гидроксокомплексов двухвалентной меди и происходит частичное образование оксида меди(II).

Температура раствора (рисунок 3, г) смеси хлорида и гидроксида натрия существенно влияет на выход по току оксида меди(I). Так, при температурах до 40 °С скорости реакций (18) и (19) сравнительно низки, поэтому выход по току оксида меди(I) составляет лишь 49,85%. При температуре выше 75 °С выход по току достигает 93,8%. Таким образом, повышение температуры раствора хлорида и гидроксида натрия приводит к значительному ускорению реакции перехода неустойчивых хлоридных комплексов меди в оксид меди(I).

Характер зависимости от частоты переменного тока на выход по току оксида меди(I) описывается уравнением (11). Как показали исследования, самые высокие значения выхода по току достигаются при частоте переменного тока 50 Гц (рисунок 3, д). При низкой частоте переменного тока (от 0 до 30 Гц) выход по току составляет всего лишь 17,3-41,7%. По-видимому, при низких частотах на поверхности титанового электрода образуются оксидные пленки рыхлой структуры, которые не обеспечивают вентильные свойства титанового электрода. Это обеспечение реализуется при 50 Гц. При более высоких частотах (выше 50 Гц) выход по току уменьшается, что связано со снижением растворимости медного электрода в анодном полупериоде. Кроме того, низкий выход по току при высоких значениях частоты объясняется образованием оксидных пленок на титане, толщина которых значительно ниже тех, которые образуются в оптимальных условиях, что также приводит к ухудшению вентильных свойств электрода.

Адекватность частных зависимостей определяли по коэффициенту корреляции R и его значимости t_R (таблица 1).

Полученные уравнения для выхода по току оксида меди(I) (таблица 1) с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов обобщаются [15] аналогично описанному, для общих по всем функциям условий (i_{Tb} -16000 А/м², i_{Cw} -2400 А/м², $C_{\text{NaCl}+\text{NaOH}}$ - 60 г/л, t - 75 °С, τ - 60 мин, ν -50 Гц) значение $ВТ_{ц} = 92,25\%$. При этом обобщенное уравнение выразится как:

$$ВТ = \frac{93,51(i_{Tb}^{e/\ln 16000} e^{-i_{Tb}^{1/\ln 16000}})^{-4,0 \cdot 10^{-8} i_{Tb}^2 + 0,0034 i_{Tb} + 3,148} (-4,0 \cdot 10^{-6} i_{Cu}^2 + 0,0317 i_{Cu} + 39,248)}{92,25^4 [2,9753 C - 0,0204 C^2 - 13,651] (-0,016 t^2 + 2,9893 t - 42,683) 93,51 (\nu^{e/\ln 50} e^{-\nu^{1/\ln 50}})^{10+0,5\nu} \Gamma^{-1}}. \quad (19)$$

Таблица 1 – Коэффициент корреляции R и его значимость t_R для частных функций выхода по току оксида меди(I)

Функция выхода по току, %	R	Условие $t_R > 2$	Значимость
$BT = 93,51(i_{Ti}^{e/\ln 16000} e^{-i_{Ti}^{1/\ln 16000}})^{-4,0 \cdot 10^{-8} i_{Ti}^2 + 0,0034 i_{Ti} + 3,148}$	0,973	36,50 > 2	значима
$BT = -4,0 \cdot 10^{-6} i_{Cu}^2 + 0,0317 i_{Cu} + 39,248$	0,830	5,347 > 2	значима
$BT = -0,0204 C^2 + 2,9753 C - 13,651$	0,9937	9,597 > 2	значима
$BT = -0,016 t^2 + 2,9893 t - 42,683$	0,9815	23,46 > 2	значима
$BT = 93,51(v^{e/\ln 50} e^{-v^{1/\ln 50}})^{10+0,5v}$	0,972	43,08 > 2	значима

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета определили значения $R = 0,8185$ и $t_R = 13,58 > 2$, что подтверждает адекватность описания данных эксперимента. Доверительный интервал составляет $\pm 7,3\%$.

С использованием полученной модели процесса (уравнение 19) была построена номограмма для выхода по току оксида одновалентной меди (таблица 2), с помощью которой определены оптимальные области ведения процесса.

Таблица 2 – Номограмма выхода по току оксида одновалентной меди от заданных факторов

i_{Tv} , А/М ²	5000				16000				30000				50000				
t , °С	i_{Cu} , А/М ²	v , Гц				v , Гц				v , Гц				v , Гц			
		800	1500	2400	5500	800	1500	2400	5500	800	1500	2400	5500	800	1500	2400	5500
45	40	24,77	31,1	36,84	37	35,5	44,6	52,9	53,04	23,7	29,72	35,3	35,38	8,48	10,6	12,6	12,7
	50	28,38	35,6	42,21	42,3	40,7	51,1	60,6	60,77	27,2	34,05	40,4	40,53	9,72	12,2	14,5	14,5
	60	24,95	31,3	37,12	37,2	35,8	44,9	53,3	53,44	23,9	29,95	35,5	35,64	8,54	10,7	12,7	12,7
	90	4,795	6,01	7,132	7,16	6,88	8,63	10,2	10,27	4,59	5,754	6,83	6,849	1,64	2,06	2,44	2,45
60	40	32,95	41,3	49,01	49,2	47,3	59,3	70,3	70,57	31,5	39,55	46,9	47,07	11,3	14,1	16,8	16,8
	50	37,75	47,3	56,15	56,3	54,2	67,9	80,6	80,85	36,1	45,31	53,7	53,93	12,9	16,2	19,2	19,3
	60	33,2	41,6	49,38	49,5	47,6	59,7	70,9	71,1	31,8	39,84	47,3	47,42	11,4	14,3	16,9	17
	90	6,379	8	9,488	9,52	9,15	11,5	13,6	13,66	6,11	7,655	9,08	9,112	2,18	2,74	3,25	3,26
75	40	38,14	47,8	56,72	56,9	54,7	68,6	81,4	81,67	36,5	45,77	54,3	54,47	13,1	16,4	19,4	19,5
	50	43,69	54,8	64,99	65,2	62,7	78,6	93,3	93,57	41,8	52,43	62,2	62,41	15	18,8	22,2	22,3
	60	38,42	48,2	57,15	57,3	55,1	69,1	82	82,28	36,8	46,11	54,7	54,88	13,2	16,5	19,6	19,6
	90	7,383	9,26	10,98	11	10,6	13,3	15,8	15,81	7,07	8,86	10,5	10,54	2,53	3,17	3,76	3,77

Продолжение таблицы 2

i_{Tb} , А/М ²		5000				16000				30000				50000			
t , °С	i_{Cu} , А/М ²	800	1500	2400	5500	800	1500	2400	5500	800	1500	2400	5500	800	1500	2400	5500
	v , Гц																
85	40	39,93	50,1	59,38	59,6	57,3	71,8	85,2	85,5	38,2	47,91	56,8	57,03	13,7	17,1	20,3	20,4
	50	45,74	57,4	68,04	68,3	65,6	82,3	97,6	97,96	43,8	54,89	65,1	65,34	15,7	19,6	23,3	23,4
	60	40,22	50,4	59,83	60	57,7	72,4	85,9	86,14	38,5	48,27	57,3	57,45	13,8	17,3	20,5	20,6
	90	7,729	9,69	11,5	11,5	11,1	13,9	16,5	16,55	7,4	9,275	11	11,04	2,65	3,32	3,94	3,95

Таким образом, нами впервые изучено электрохимическое поведение меди в растворе хлорида и гидроксида натрия методом снятия циклических потенциодинамических поляризационных кривых.

В нейтральном растворе NaCl (250г/л) при 0,1В медь окисляется с образованием CuCl. Повышение анодного потенциала от 0,1 до 0,8В не приводит к качественному изменению состава продуктов окисления.

Установлено, что в растворе гидроксида натрия медь окисляется с образованием одно- и двухвалентных соединений Cu(OH)₂, Cu₂O и CuO. Повышение анодного потенциала от 0,1 до 0,8 В приводит лишь к некоторому количественному изменению состава продуктов окисления.

В щелочном растворе NaCl окисление меди приводит к образованию на поверхности электрода CuCl, Cu(OH)₂, Cu₂O и CuO, причем хлорид меди(I) образуется при +0,1В, но в небольшом количестве. Следует обратить внимание на тот факт, что увеличение анодного потенциала от 0,1 до 0,8В приводит, в основном, к количественному изменению состава фазовой пленки на поверхности анода. Кроме того, в щелочном хлоридном растворе величина катодного пика, соответствующая потенциалу восстановления Cu₂O, значительно увеличивается, что свидетельствует о возрастании массовой доли оксида меди(I), образующегося при окислении медного анода.

Установлена возможность получения оксида меди(I) электролизом с использованием переменного тока промышленной частоты. Методом Зейделя-Гаусса-Малышева изучены зависимости выхода по току от плотности тока на титановом и медном электродах, концентрации электролита, температуры раствора и продолжительности электролиза. В результате исследований получена математическая модель выхода по току оксида меди(I) и построена номограмма для выхода по току оксида меди. С использованием номограммы определены оптимальные области ведения процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Львов А.А., Фортунатов А.В. Электрохимическое окисление меди и ее сплавов. Сообщение о механизме электрохимического образования окиси меди в горячих концентрированных растворах гидроксида натрия // Ученые записки Саратовского университета. – 1962. – Т. 75. – № 2. – С. 122-124.
- 2 Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А. Нестационарный электролиз. – Волгоград: Нижневолжская, 1972. – 159 с.
- 3 Крейзер И.В., Тутукина Н.М., Зарцын И.Д., Маршаков И.К. Растворение меди при катодной поляризации в кислых хлоридных средах // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – № 3. – С. 261-267.
- 4 Черная С.С., Мецеевский Е.В. Потенциометрическое исследование комплексообразования ионов меди (I) и меди (II) в хлоридных водных растворах // Известия АН ЛитССР, сер. хим. – 1963. – № 3. – С. 336-340.
- 5 Феттер И. Электрохимическая кинетика. –М.: Химия. -1967. -221с.

- 6 Кобжанов А., Курбатов А., Романов Г. Рост слоев рыхлого медного осадка в гальваностатических условиях // Промышленность Казахстана. – 2005. – № 5(32). – С. 78-79.
- 7 Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В. Электрохимическое растворение сплавов Ре-Си в хлоридных щелочных растворах // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 7. – С. 850-852.
- 8 Бяллозор С.Г. К вопросу о влиянии хлоридных ионов на электровыделение меди на твердых электродах // Электрохимия. – 1968. – Т. 4. – № 5. – С. 581.
- 9 Самойлов Е.А., Шаповалов С.А. и др. Термодинамика электрохимического равновесия металлической меди и хлорсодержащего раствора // Вестник Харьковского национального университета, сер. хим. – 2001. – № 33. – С. 115-118.
- 10 Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Труды 4-го совещания по электрохимии. – М.: АН СССР, 1959. – С. 61-71.
- 11 Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 263 с.
- 12 Малышев В.П. Детерминация экстремальной зависимости при аппроксимации экспериментальных данных // Новости науки Казахстана. – 2010. – № 1. – С. 21-26.
- 13 Доспаев М.М. Получение оксида двухвалентной меди переменноточковым электролизом // КИМС. – 2008. – № 3 (258). – С. 73-78.
- 14 Доспаев М.М. Синтез оксида меди(I) с применением переменноточкового электролиза // Технология производства металлов и вторичных материалов. – 2008. – № 1(13). – С. 190-195.
- 15 Малышев В.П. Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя-Гаусса // Вестник АН Каз ССР. – 1978. – № 4. – С. 31-38.

REFERENCES

- 1 L'vov A.A., Fortunatov A.V. *Uchenye zapiski Saratovskogo universiteta*. **1962**. Т. 75. № 2. S. 122-124. (in Russ.).
- 2 Ozerov A.M., Krivcov A.K., Namaev V.A. Nestacionarnyj jelektroliz. – Volgograd.: Nizhnevolzhskaja, **1972**. 159 s. (in Russ.).
- 3 Krejzer I.V., Tutukina N.M., Zarcyn I.D., Marshakov I.K. *Zashhita metallov*. – **2002**. Т. 38. № 3. S. 261-267. (in Russ.).
- 4 Chernaja S.S., Meceevskij E.V. *Izvestija AN LitSSR, ser. him*. **1963**. № 3. S. 336-340. (in Russ.).
- 5 Fetter I. *Jelektrohimičeskaja kinetika*. – М.: Himija. **1967**. 221s. (in Russ.).
- 6 Kobzhanov A., Kurbatov A., Romanov G. *Promyshlennost' Kazahstana*. **2005**. № 5(32). S. 78-79. (in Russ.).
- 7 Hobotova Je.B., Larin V.I., Dacenko V.V. *Jelektrohimiija*. **2003**. Т. 39. № 7. S. 850-852. (in Russ.).
- 8 Bjallozor S.G. *Jelektrohimiija*. **1968**. Т. 4. № 5. S. 581. (in Russ.).
- 9 Samojlov E.A., Shapovalov S.A. i dr. *Vestnik Har'kovskogo nacional'nogo universiteta, ser. him*. **2001**. № 33. S. 115-118. (in Russ.).
- 10 Gorbachev S.V. *Trudy 4-go soveshhanija po jelektrohimii*. – М.: AN SSSR, **1959**. S. 61-71. (in Russ.).
- 11 Jakimenko L.M. *Jelektrodnye materialy v prikladnoj jelektrohimii*. – М.: Himija, **1977**. – 263 s. (in Russ.).
- 12 Malyshev V.P. *Novosti nauki Kazahstana*. **2010**. № 1. S. 21-26. (in Russ.).
- 13 Dospaev M.M. *KIMS*. **2008**. № 3 (258). S. 73-78. (in Russ.).
- 14 Dospaev M.M. *Tehnologija proizvodstva metallov i vtorichnyh materialov*. **2008**. № 1(13). S. 190-195. (in Russ.).
- 15 Malyshev V.P. *Vestnik AN Kaz SSR*. **1978**. № 4. S. 31-38. (in Russ.).

Резюме

Доспаев Д.М., Фигуринене И.В., Лу Н.Ю., Доспаев М.М.

¹Карағанды мемлекеттік техникалық университеті; ²Карағанды мемлекеттік медициналық университеті; ³Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институты; ³Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институты)

АЙНЫМАЛЫ ТОҚТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗ ЖАҒДАЙЫНДА СІЛТІЛІ-ХЛОРИДТІК ОРТАДАҒЫ МЫС ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ АНОДТЫҚ ЕРУІ

Натрий хлориді мен гидроксиді ерітінділеріндегі анодты мыстың іс-әрекеті циклды поляризациялық кысықтар түсіру әдісімен зерттелді. Мыстың натрий гидроксиді ерітіндісінде $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O және CuO қосылыстарын түзе тотығағыны анықталды. NaCl бейтарап ерітіндісінде мыс CuCl түзе тотығады.

Потенциал-динамикалық зерттеулердің нәтижелері ауыспалы токты электролиздеумен мыс (I) тотығын алуға қолданылды. Электролиздеу титанды сым және пластинкалы мыс электродтарды қолданумен жүргізілді. Ток тығыздығының, NaCl және NaOH қоспасының концентрациясының, электролит температура-сының, мыс (I) тотығының ток бойынша шығымына ауыспалы токтың жиілігінің әсері Зейдель-Гаусс-Малышев әдісімен зерттелді.

Зерттеулер нәтижесінде мыс(I) тотығының ток бойынша шығымының математикалық үлгісі алынды. Үрдістің алынған үлгісін қолдану арқылы мыс тотығының ток бойынша шығымы үшін номограммалар тұрғызылды және үрдісті жүргізудің тиімді аймақтары анықталды.

Тірек сөздер: вольтамперометр, электролиз, мыс (I) тотығы.

Summary

Dospaev D.M., Figurinene I.V., Lu N.J., Dospaev M.M.

(¹Karaganda State Technical University; ²Karaganda State Medical University; ³Chemistry and Metallurgy Institute of name Zh.Abisheva; ³Chemistry and Metallurgy Institute of name Zh.Abisheva)

ANODIC DISSOLUTION OF COPPER CHLORIDE ELECTRODE
IN AN ALKALINE MEDIUM IN AC-ELECTROLYSIS

Anodic behavior of copper chloride solution and sodium hydroxide was registered with the cyclic polarization curves. Found that in a solution of sodium hydroxide is oxidized to form a copper compound $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O and CuO . In neutral solution NaCl copper is oxidized to form CuCl .

The results of the potentiodynamic studies were used to obtain copper oxide (I) ac-electrolysis. Electrolysis was carried out using titanium wire and the copper plate electrodes. Gauss-Seidel-Malyshv-method the effect of current density, concentration of mixture of NaCl and NaOH , the temperature of the electrolyte, the frequency of the AC output current of copper oxide (I). As a result of researches the mathematical model of the current efficiency of copper oxide (I). With the use of the resulting process models were constructed a nomogramms for the current efficiency of copper oxide and the optimal management of the process.

Keywords: voltamperometriya, electrolysis, copper (I) oxide.

Поступила 06.11.2013 г.

УДК 541.138.3

Д.М. ДОСПАЕВ¹, И.В. ФИГУРИНЕНЕ², М.М. ДОСПАЕВ³, С.С. КВОН¹

(¹Карагандинский государственный технический университет; ²Карагандинский государственный медицинский университет; ³Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева;
¹Карагандинский государственный технический университет)

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И СИНТЕЗ ОКСИДА МЕДИ(II)
ПЕРЕМЕННОТОКОВЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ
В НЕЙТРАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Аннотация

Целью данной работы является определение механизма образования оксида меди(II) в нейтральной среде в условиях поляризации медного электрода переменным током для получения порошка оксида меди нужной дисперсности.

Анодное поведение меди в растворах сульфата натрия исследовали методом снятия циклических поляризационных кривых. В результате исследований установлен механизм электроокисления-восстановления меди и показано, что эффективное воздействие на процесс ионизации меди оказывают скорость развертки потенциала и температура электролита. При низких температурах медь растворяется с образованием гидроксида меди, а при более высоких температурах с образованием оксидов металла. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации которые свидетельствует о протекании процесса при низкой температуре в кинетическом, при более высокой - в диффузионном режимах.

Результаты потенциодинамических исследований были использованы для получения оксида меди(II) переменнотоквым электролизом. Электролиз проводили с применением проволочных титановых и пластинчатых медных электродов. Методом Зейделя-Гаусса-Мальшева исследовано влияние плотности тока, концентрации Na_2SO_4 , температуры электролита, частоты переменного тока на выход по току оксида меди(II).

В результате исследований получена математическая модель выхода по току оксида меди(II). С использованием полученной модели процесса были построены номограммы для выхода по току оксида меди и определены оптимальные области ведения процесса.

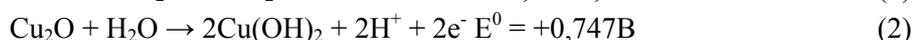
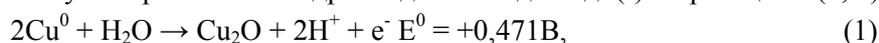
Ключевые слова: вольтамперометрия, электролиз, оксид меди (II).

Тірек сөздер: вольтамперометр, электролиз, мыс (I) тотығы.

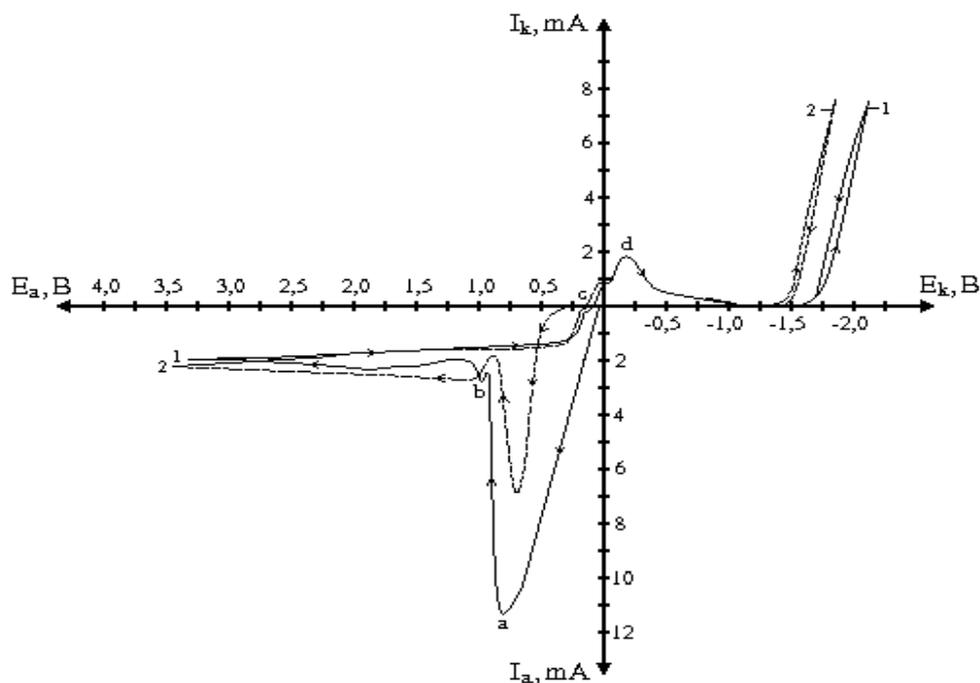
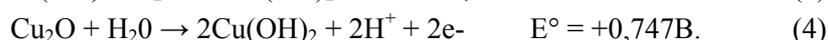
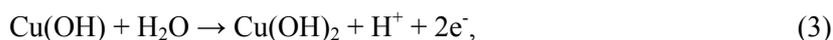
Keywords: voltamperometriya, electrolysis, copper (I) oxide.

Существует большое количество методов получения оксидов металлов, базирующихся на газофазном, плазмохимическом, термическом и других процессах [1]. Развиваются детонационный синтез и электровзрыв. Наиболее хорошо изученными являются методы, основанные на осаждении из растворов солей и последующего гидролиза, позволяющие получать гидратированные оксиды металлов в виде гелей, обладающие высокой дисперсностью и развитой пористой структурой. В последнее время получили развитие новые перспективные направления синтеза порошков оксидов металлов, одним из которых является электрохимический способ. Основное преимущество данного способа - возможность получения очень чистых оксидов, а регулирование электрических параметров процесса электролиза позволяет формировать порошки с заданной дисперсностью, что еще более повышает его практическую ценность.

Для выяснения механизма образования оксида двухвалентной меди была снята циклическая вольтамперограмма медного электрода в растворе сульфата натрия, представленная на рисунке 1. При анодной развертке потенциала наблюдаются ярко выраженные и малозаметные токи окисления в виде максимумов при потенциалах +0,05 и +0,95В соответственно. Согласно значениям стандартных электродных потенциалов первый анодный максимум тока (рисунок 1, кривая 1, максимум а) соответствует образованию гидроксида и оксида меди(I) по реакциям (1, 2).



Вторая волна при потенциале + 0,95В (рисунок 1, кривая 1, максимум b) соответствует окислению гидроксидов и оксидов меди(I) до оксида меди(II) (так как оксид меди(I) неустойчив в сульфатном растворе) по реакции (3) или реакции превращения оксида меди(I) в гидроксид меди(II) по реакции (4):

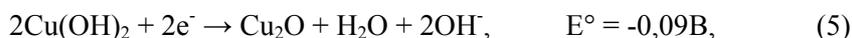


$\text{Na}_2\text{SO}_4 - 100\text{г/л}; t = 20^\circ\text{C}, V = 10\text{мВ/с}$

Рисунок 1 – Анодно-катодные (1) и катодно-анодные (2) циклические потенциодинамические поляризационные кривые медного электрода в растворе сульфата натрия

Следует отметить, что при смещении анодного потенциала в более положительную область, в результате образовавшихся оксидных или гидроксидных пленок, выделение кислорода на электроде не наблюдается.

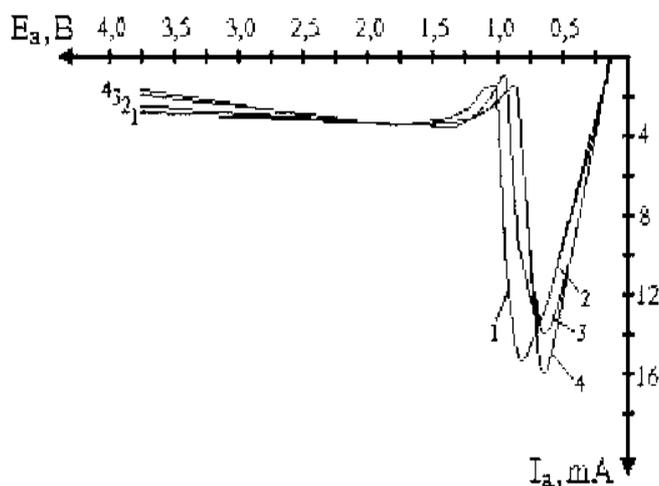
При обратной катодной поляризации на циклической полярограмме наблюдаются волны восстановления $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до Cu_2O (5) и далее оксида меди(I) до металлической меди (6) соответственно в области потенциалов +0,05 и -0,4В (рисунок 1, кривая 1, максимумы с, d), а затем ток восстановления водорода:



При катодно-анодной развертке потенциала в катодной области поляризационной кривой (рисунок 1, кривая 2) наблюдается ток восстановления ионов водорода, в обратном анодном направлении фиксируется повторение основных анодных процессов. При этом полная пассивация электрода не происходит.

Как показывает вольтамперограмма, при анодно-катодной развертке потенциала водород выделяется с более высоким перенапряжением. Это объясняется тем, что после анодной поляризации на поверхности меди остается кислородсодержащий слой.

С повышением концентрации электролита (рисунок 2) потенциал максимума тока окисления меди смещается в более отрицательную сторону и максимальный ток окисления практически не меняется.



Na_2SO_4 , г/л: 1 - 50; 2- 75; 3 -100; 4-150 г/л; $V=10$ мВ/с; $t=20$ °С

Рисунок 2 – Анодные поляризационные кривые медного электрода при различных концентрациях сульфата натрия

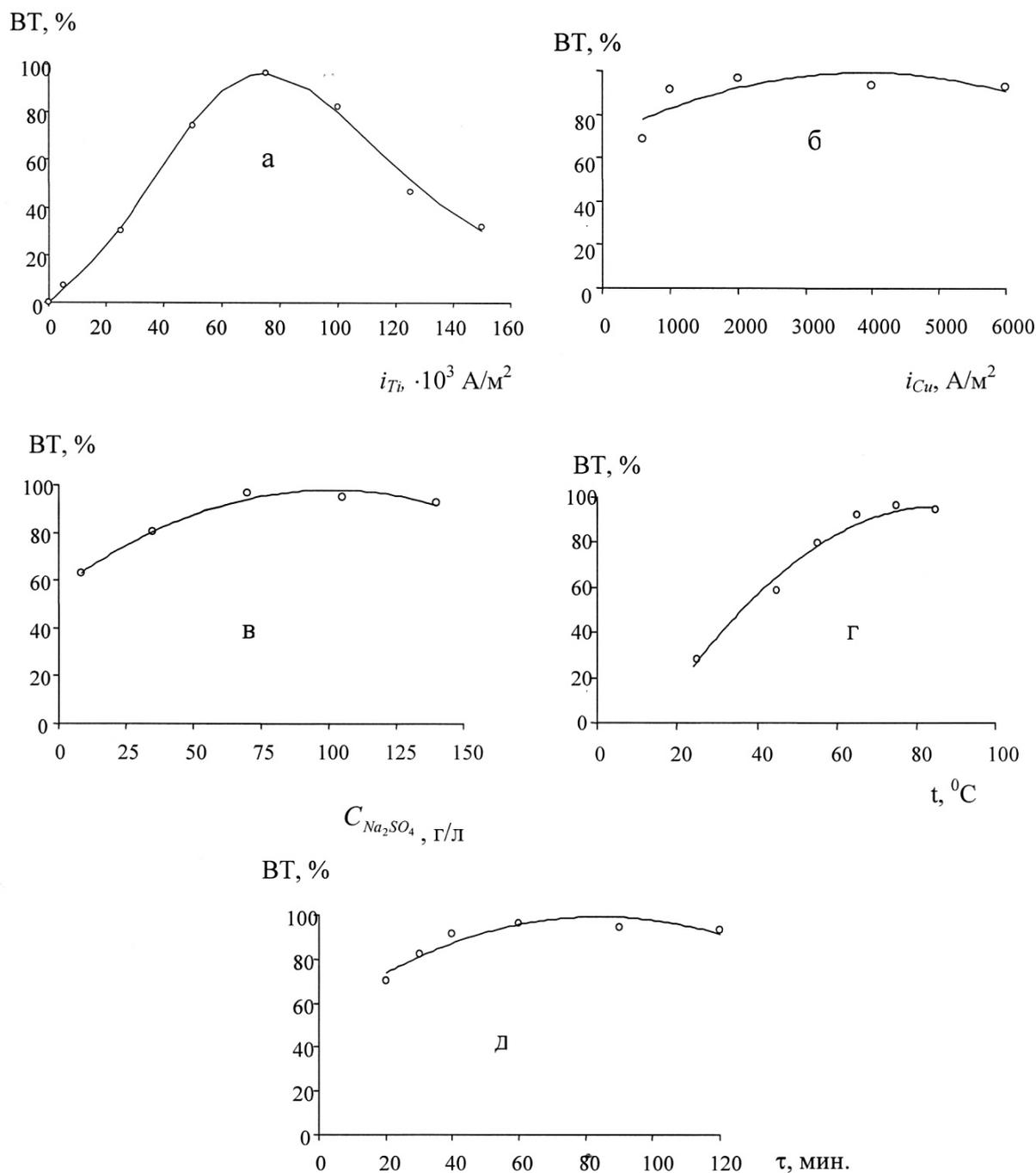
Полученная зависимость $\lg I - 1/\Gamma$ имеет перелом, что свидетельствует об изменении механизма электродных процессов в зависимости от температуры электролита. При низких температурах медь растворяется с образованием гидроксида меди, а при более высоких температурах (выше 40°С) с образованием оксидов металла. Рассчитанная величина кажущейся энергии активации для ионов Cu^{2+} составляет соответственно 27,7 и 9,5кДж/моль и свидетельствует о протекании процесса при низких температурах в кинетическом, далее в диффузионном режимах [2].

Как известно, оксид меди(II) может быть получен пропусканием постоянного тока между вертикально расположенными медными электродами в растворе сульфата натрия при плотности тока 200-350А/м² [3]. Основным недостатком электрохимических методов является относительно низкая плотность тока на растворимом медном аноде, которая ограничивается из-за образования на поверхности электрода пассивирующих пленок, приводящих к прекращению процесса электролиза.

В данной работе изучены условия образования оксида меди(II) при электролизе переменным током промышленной частоты [4]. Электролиз проводили в нейтральной среде в растворе сульфата натрия с применением проволочных титановых и пластинчатых медных электродов. Титановый электрод был использован нами, исходя из способности титана образовывать вентильные оксидные пленки.

После окончания опыта полученный порошок оксида двухвалентной меди фильтровали, тщательно отмывали от электролита дистиллированной водой и для предотвращения окисления обрабатывали 0,5%-ным раствором мыла.

При последовательном изучении факторов методом Зейделя-Гаусса-Мальшева изучено влияние плотности тока на титановом и медном электродах, концентрации сульфата натрия, температуры электролита, продолжительности электролиза на выход по току оксида меди(II). Полученные экспериментальные данные приведены на рисунке 3.



Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям (см. таблица 2);
а – влияние плотности тока на титановом электроде; б – влияние плотности тока на медном электроде; в – влияние концентрации сульфата натрия; г – влияние температуры; д – продолжительности электролиза

Рисунок 3 – Зависимости выхода по току оксида меди(II) от заданных факторов

Повышение плотности тока на титановом электроде (рисунок 3, а) способствует увеличению выхода по току оксида меди(II), особенно в интервале плотностей тока 5000-75000А/м², что объясняется параллельным возрастанием скорости формирования полупроводниковых оксидных пленок на поверхности титанового электрода в анодном полупериоде.

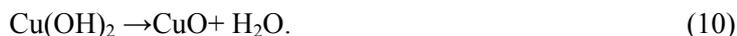
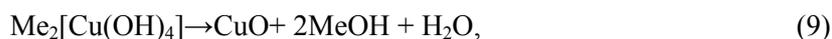
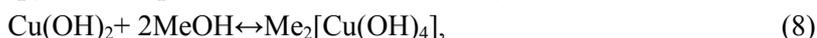
При плотности тока на титановом электроде 75000А/м² выход по току достигает максимального значения 96,5%. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к снижению выхода по току оксида меди(II).

Результаты проведенных исследований показывают, что в интервале плотностей тока на медном электроде 500-2000 А/м² (рисунок 3, б) выход по току оксида меди(II) повышается примерно на 25%, составляя при плотности тока 2000 А/м² 96,5%. Увеличение плотности тока выше 2000 А/м² практически не влияет на выход по току. Незначительное снижение выхода по току при 4000 А/м² объясняется частичной пассивацией медного электрода [5].

Образование оксида меди(II) при пропускании синусоидального переменного тока через медный и титановый электроды можно объяснить следующим образом [6]. В анодном полупериоде на титановом электроде образуется оксидная пленка, препятствующая протеканию электрохимического процесса. В катодном полупериоде на титановом электроде выделяется газообразный водород:



а также частично восстанавливается оксидная пленка титана, при этом медный электрод будет находиться в анодном полупериоде, т.е. происходит его растворение. В объеме раствора гидроксид-ион взаимодействует с ионами меди(II) с образованием гидроксида меди, который в зависимости от условий дегидратируется с образованием оксида меди(II):



Существенное влияние на выход по току оказывает концентрация раствора – электролита сульфата натрия (рисунок 3, в). С увеличением концентрации электролита до 70г/л выход по току оксида меди(II) растет, дальнейшее повышение концентрации практически не влияет на выход по току.

В исследуемом интервале температура раствора электролита значительно влияет на выход по току оксида меди(II) (рисунок 3, г). В условиях электролиза при температурах 25-60⁰С формируется осадок голубого цвета, то есть основной сульфат меди CuSO₄ · 3Cu(OH)₂, который при 70⁰С переходит в оксид меди(II) и окрашивается в темно-коричневый цвет. Эти данные подтверждаются результатами химического и рентгенофазового анализов.

Продолжительность электролиза в интервале 20-60 минут соответствует выходу по току CuO 68,6-96,5 % (рисунок 3, д). Снижение выхода по току можно объяснить низкой скоростью процесса дегидратации соединений основных сульфатов меди, то есть перехода их в оксид меди(II). Увеличение продолжительности выше 60 минут не приводит к изменению выхода по току [7].

Таблица 1 – Коэффициент корреляции *R* и его значимость *t_R* для частных функций выхода по току оксида меди(II)

Функция выхода по току, %	<i>R</i>	Условие <i>t_R</i> >2	Значимость
$BT = 96,50(i_{Ti}^{e/\ln 75000} e^{-i_{Ti}^{1/\ln 75000}})^{-1,0 \cdot 10^{-8} i_{Ti}^2 + 0,0028 i_{Ti} + 25,259}$	0,997	458,50>2	значима
$BT = -2,0 \cdot 10^{-6} i_{Cu}^2 + 0,0154 i_{Cu} + 69,36$	0,670	2,108>2	значима
$BT = -0,0041 C_{Na_2SO_4}^2 + 0,8195 C_{Na_2SO_4} + 56,637$	0,986	61,670>2	значима
$BT = -0,0187 t^2 + 3,2454 t - 43,221$	0,988	85,45>2	значима
$BT = -0,0062 \tau^2 + 1,0499 \tau + 55,196$	0,921	12,12>2	значима

Адекватность частных зависимостей определяли по коэффициенту корреляции *R* и его значимости *t_R* (таблица 1). Полученные уравнения для выхода по току оксида меди(II) (таблица 1) с

учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов обобщаются [8, 9] для общих по всем функциям условий ($i_{Ti} - 75000 \text{ A/m}^2$, $i_{Cu} - 2000 \text{ A/m}^2$, $C_{Na_2SO_4} - 70 \text{ г/л}$, $t - 75 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau - 60 \text{ мин.}$) значение $BT_{\Pi} = 94,688\%$. При этом обобщенное уравнение выразится как:

$$BT = \frac{96,5(i_{Ti}^{e/\ln 75000} e^{-i_{Ti}^{1/\ln 75000}})^{-1,0 \cdot 10^{-8} i_{Ti}^2 + 0,0028 i_{Ti} + 25,259} (-2,0 \cdot 10^{-6} i_{Cu}^2 + 0,0154 i_{Cu} + 69,36)}{94,688^4 [0,8195C - 0,0041C^2 + 56,637](3,2454t - 0,0187t^2 - 43,221)(1,0499\tau - 0,0062\tau^2 + 55,196)^{-1}} \quad (11)$$

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета определим значения $R=0,6479$ и $t_R=5,909 > 2$, доверительный интервал, вычисленный через t_R [10], равен 16,33%, что подтверждает адекватность описания данных эксперимента настоящим уравнением.

С использованием полученной модели процесса (11) была построена номограмма для выхода по току оксида меди(II) (таблица 2). С использованием номограммы можно определить оптимальные области ведения процесса.

Таблица 2 – Номограмма выхода по току оксида меди(II)

$i_{Ti}, \text{ A/m}^2$		5000				25000				75000				125000						
$C_{Na_2SO_4}$ г/л	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$i_{Cu}, \text{ A/m}^2$		$\tau, \text{ мин}$	700	1500	2000	5000	700	1500	2000	5000	700	1500	2000	5000	700	1500	2000	5000
30	35	30		30	1,64	1,82	1,91	1,99	9,24	10,3	10,8	11,3	28,4	31,5	33	34,5	15,2	16,9	17,7	18,5
		60		1,94	2,15	2,26	2,36	10,9	12,1	12,7	13,3	33,5	37,3	39,1	40,8	42,4	17,9	19,9	20,9	21,8
		90		2,01	2,23	2,34	2,45	11,3	12,6	13,2	13,8	34,8	38,7	40,5	42,4	44,1	18,6	20,7	21,7	22,6
		120		1,86	2,06	2,16	2,26	10,5	11,6	12,2	12,7	32,2	35,7	37,4	39,1	40,8	17,2	19,1	20	20,9
	45	30		2,24	2,49	2,61	2,73	12,6	14,1	14,7	15,4	38,8	43,2	45,2	47,3	20,8	23,1	24,2	25,3	
		60		2,65	2,95	3,09	3,23	15	16,6	17,4	18,2	45,9	51	53,5	55,9	24,5	27,3	28,6	29,9	
		90		2,75	3,06	3,2	3,35	15,5	17,2	18,1	18,9	47,6	52,9	55,5	58	25,5	28,3	29,6	31	
		120		2,54	2,82	2,96	3,09	14,3	15,9	16,7	17,4	44	48,9	51,2	53,6	23,5	26,1	27,4	28,6	
	30	65	30		3,06	3,4	3,57	3,73	17,3	19,2	20,1	21	53,1	59	61,8	64,6	28,4	31,5	33	34,5
			60		3,62	4,02	4,22	4,41	20,4	22,7	23,8	24,9	62,7	69,7	73	76,3	33,5	37,3	39	40,8
			90		3,76	4,17	4,37	4,57	21,2	23,5	24,7	25,8	65,1	72,3	75,7	79,2	34,8	38,7	40,5	42,3
			120		3,47	3,86	4,04	4,23	19,6	21,8	22,8	23,8	60,1	66,8	70	73,2	32,1	35,7	37,4	39,1
75		30		3,28	3,64	3,82	3,99	18,5	20,6	21,5	22,5	56,8	63,1	66,1	69,2	30,4	33,7	35,4	37	
		60		3,88	4,31	4,51	4,72	21,9	24,3	25,5	26,6	67,1	74,6	78,2	81,7	35,9	39,9	41,8	43,7	
		90		4,02	4,47	4,68	4,9	22,7	25,2	26,4	27,6	69,7	77,4	81,1	84,8	37,2	41,4	43,4	45,3	
		120		3,72	4,13	4,33	4,52	21	23,3	24,4	25,5	64,4	71,5	74,9	78,4	34,4	38,2	40,1	41,9	

Методами циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение меди в водном растворе сульфата натрия. В результате исследований установлен механизм электроокисления-восстановления меди и показано, что эффективное воздействие на процесс

ионизации меди оказывает температура электролита. При низких температурах медь растворяется с образованием гидроксида меди, а при более высоких температурах с образованием оксидов металла. Рассчитана величина кажущейся энергии активации, которая свидетельствует о протекании процесса при низкой температуре в кинетическом, при более высокой - в диффузионном режимах.

Установлена возможность получения оксида меди(II) электролизом с использованием переменного тока промышленной частоты. Методом Зейделя-Гаусса-Малышева изучены зависимости выхода по току от плотности тока на титановом и медном электродах, концентрации электролита, температуры раствора и продолжительности электролиза. В результате исследований получена математическая модель выхода по току оксида меди(II). С использованием полученной модели процесса были построены номограммы для выхода по току оксида меди(II). С использованием номограммы определены оптимальные области ведения процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Коробочкин В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: автореф. дисс. ... докт.хим.наук. –Томск, 2004. –45с.
- 2 Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Труды 4-го совещания по электрохимии. – М.: АН СССР, 1959. – С. 61-71.
- 3 Доспаев М.М., Малышев В.П., Каримова Л.М. Образование оксида меди(I) при электролизе переменным током промышленной частоты // Вестник Карагандинского университета (КарГУ), сер. хим. – 2009. – №4(56). – С. 4-11.
- 4 А.с. № 1060707 (СССР). Способ получения оксида меди // Бакеев М.И., Милицин В.В., Букетов Е.А. и др. Оpubл. в Б.И., 1983. – № 46.
- 5 Пред. патент РК № 20739 от 25.11.2006 г. Способ получения оксида одновалентной меди // Доспаев М.М.
- 6 Доспаев М.М., Каримова Л.М., Баешов А. Осаждение оксида меди(II) из основных сульфатов меди в условиях переменноточкового электролиза // Тез. докл. II Межд. научно-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Плес, Ивановская обл., 2010. – С. 129.
- 7 Доспаев М.М., Лисова И.В., Лу Н.Ю. Исследование влияния переменного тока на процессы образования оксидов меди // Сб. тр. Межд. научной конф. «Наука и образование – ведущий фактор стратегии Казахстан-2030». – Караганда, 1998. – С. 97-99.
- 8 Доспаев М.М., Баешов А., Малышев В.П., Ибишев К.С. Электрохимический способ получения ультрадисперсного медного порошка // Международная школа семинар «Проблемы электрохимии XXI века». – Алматы, 2007. – С. 131.
- 9 Малышев В.П. Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя-Гаусса // Вестник АН Каз ССР. – 1978. – № 4. – С. 31-38.
- 10 Доспаев М.М., Каримова Л.М., Малышев В.П., Баешов А. Электролитическое образование наноразмерных частиц меди с участием каталитических систем // Тез. докл. II Межд. научно-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Плес, Ивановская обл., 2010. – С. 130.

REFERENCES

- 1 Korobochkin V.V. Processy poluchenija nanodispersnyh oksidov s ispol'zovaniem jelektrohimicheskogo okislenija metallov pri dejstvii peremennogo toka: avtoref. diss. ... dokt.him.nauk. Tomsk, **2004**. 45s. (in Russ.).
- 2 Gorbachev S.V. *Trudy 4-go soveshhanija po jelektrohimii*. – M.: AN SSSR, **1959**. S. 61-71. (in Russ.).
- 3 Dospaev M.M., Malyshev V.P., Karimova L.M. *Vestnik Karagandinskogo universiteta (KarGU), ser. him.* **2009**. №4(56). S. 4-11. (in Russ.).
- 4 A.s. № 1060707 (SSSR). Sposob poluchenija oksida medi // Bakeev M.I., Milicin V.V., Buketov E.A. i dr. Opubl. v B.I., **1983**. № 46. (in Russ.).
- 5 Pred. patent RK № 20739 ot 25.11.**2006**. Sposob poluchenija oksida odnovalentnoj medi // Dospaev M.M. (in Russ.).
- 6 Dospaev M.M., Karimova L.M., Baeshov A. *Tez. dokl. II Mezhd. nauchno-tehn. konf. «Sovremennye metody v teoreticheskoj i jeksperimental'noj jelektrohimii»*. – Ples, Ivanovskaja obl., **2010**. S. 129. (in Russ.).
- 7 Dospaev M.M., Lisova I.V., Lu N.Ju. *Sb. tr. Mezhd. nauchnoj konf. «Nauka i obrazovanie – vedushhij faktor strategii Kazahstan-2030»*. – Karaganda, **1998**. S. 97-99. (in Russ.).
- 8 Dospaev M.M., Baeshov A., Malyshev V.P., Ibishev K.S. *Mezhdunarodnaja shkola seminar «Problemy jelektrohimii XXI veka»*. – Almaty, **2007**. S. 131. (in Russ.).
- 9 Malyshev V.P. *Vestnik AN Kaz SSR*. 1978. № 4. S. 31-38. (in Russ.).
- 10 Dospaev M.M., Karimova L.M., Malyshev V.P., Baeshov A. *Tez. dokl. II Mezhd. nauchno-tehn. konf. «Sovremennye metody v teoreticheskoj i jeksperimental'noj jelektrohimii»*. Ples, Ivanovskaja obl. **2010**. S. 130. (in Russ.).

Резюме

Доспаев Д.М., Фигуринене И.В., Доспаев М.М., Квон С.С.

(¹Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті; ² Қарағанды мемлекеттік медициналық университеті;
³ Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институты; ¹Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті)

МЫС ТОТЫҒУЫН ЦИКЛДЫ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТР ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ БЕЙТАРАП
ЭЛЕКТРОЛИТТЕ АЙНЫМАЛЫ ТОҚТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗБЕН ЕКІВАЛЕНТТІ
МЫС ТОТЫҒЫН СИНТЕЗДЕУ

Натрий сульфаты ерітінділеріндегі мыстың анодтағы іс- әрекеті циклды поляризациялық кисықтар түсіру әдісімен зерттелді. Зерттеулер нәтижелерінде мыстың электрлі тотығу – тотықсыздануының механизмі анықталды және мыстың иондану үрдісіне электролиттің температурасы мен әлеуеттің (потенциалдың) өрістеу жылдамдығының тиімді әсер беретіні көрсетілді.

Потенциал-динамикалық зерттеулердің нәтижелері ауыспалы токпен электролиздеу арқылы мыс (II) тотығын алу үшін қолданылды. Электролиздеу титанды сым және пластинкалы мыс электродтарды қолданумен жүргізілді.

Зерттеулер нәтижесінде мыс(II) тотығының ток бойынша шығымының математикалық үлгісі алынды. Үрдістің алынған үлгісін қолдану арқылы мыс тотығының ток бойынша шығымы үшін номограммалар тұрғызылды және үрдісті жүргізудің тиімді аймақтары анықталды.

Тірек сөздер: вольтамперометр, электролиз, мыс (I) тотығы.

Summary

Dospaev D.M., Figurinene I.V., Dospaev M.M., Kwon S.S.

(¹Karaganda State Technical University; ²Karaganda State Medical University;
³Chemistry and Metallurgy Institute of name Zh.Abisheva; ¹Karaganda State Technical University)

STUDY OF COPPER OXIDATION USING CYCLIC VOLTAMMETRY AND SYNTHESIS
OF COPPER OXIDE (II) AC-ELECTROLYSIS IN NEUTRAL ELECTROLYTE

Anodic behavior of copper in solutions of sodium sulfate was studied by removing the cyclic polarization curves. The studies established the mechanism of electro-reduction of copper and it is shown that the effective impact on the process of ionization of copper have a potential sweep rate and temperature of the electrolyte.

The results of the potentiodynamic studies were used to obtain copper oxide (II) ac-electrolysis. Electrolysis was carried out using titanium wire and the copper plate electrodes.

As a result of researches the mathematical model of the current efficiency of cupric oxide (II). With the use of the resulting process models were constructed a nomogram for the current efficiency of copper oxide and the optimal management of the process.

Keywords: voltamperometriya, electrolysis, copper (I) oxide.

Поступила 7.11.2013 г.

Ә.Б.БАЕШОВ, М.Т.САРБАЕВА, Г.Т. САРБАЕВА, М.Ж. ЖҰРЫНОВ

(Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан)

ТЕМІР ЭЛЕКТРОДТАРЫН ӨНДІРІСТІК ҮШ ФАЗАЛЫ АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ ТЕМІР СУЛЬФАТЫН АЛУ

Аннотация

Бұл ғылыми еңбекте күкірт қышқылы ерітіндісінде темір электродының жиілігі 50Гц өндірістік үш фазалы айнымалы ток қатысындағы еру заңдылықтары зерттелінді. Темір электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісінде темір (II) сульфатын FeSO_4 түзе электрохимиялық еру ерекшеліктері анықталып, оларға әртүрлі факторлардың әсері қарастырылды.

Тірек сөздер: үш фазалы айнымалы ток, стационарлы емес ток, темір, темір (II) сульфаты, поляризация.

Ключевые слова: трехфазный ток, нестационарный ток, железо, сульфат железа, поляризация.

Keywords: three-phase current, not stationary current, iron, sulfate iron, polarization.

Қазіргі кезеңде Қазақстан Республикасындағы су бассейндерінің ластануы мен ауыз су сапасының талапқа сай келмеуі бүгінгі күннің басты және өткір экологиялық проблемалардың бірі болып отыр. Қоршаған ортаны қорғау қазіргі кезеңдегі ең басты мәселелердің бірі. Қоршаған ортаның әртүрлі заттармен ластануы ең алдымен шаруашылық - ауыз сумен қамтамасыз етудегі жер беті және жерасты суының сапасына әсер етеді. Түрлі өнеркәсіп орындарынан және күнделікті тұрмыстан шыққан, ішуге жарамсыз ағызынды сулар жауын-шашын, жер асты ағынды сулармен араласуына байланысты судың органолептикалық, химиялық қасиеттері өзгерді. Өндірістік қалдықтармен бірге суға ауыр металдардың тұздары мен әртүрлі органикалық заттар да түседі [1-3]. Суды түрлі дисперсті және еріген ластаушы заттардан флокуляция мен коагуляция арқылы тазалау технологиясын біртіндеп жетілдіріп келеді. Флокулянттар мен коагулянттардың сулы ерітінділерінің қасиеттері жан-жақты зерттеліп, оларды қолданудың технологиялық параметрлері жетілдірілуде. Сондықтан бұл мақалада коагулянт болып табылатын темір сульфатын алудың жаңа әрі тиімді әдісі ұсынылып отыр.

Темір сульфаты – темір құрылымына негізделген өте тиімді біріншілік коагулянт. Жарамсыз ағынды құбыр суларын тазалауда және ауыз су дайындығында аса тиімді коагулянт, сол себепті кеңінен қолданыс тауып келеді.

Ричардс және Бер [4] алғаш рет өте ұсақталған темірді қолдану арқылы әртүрлі термодинамикалық нәтижелер алған. Рендалл және Франдсен [5] Fe^{2+} иондарының түзілуінің еркін энергиясы 20310 кал тең екендігін есептеп тапқан .

Қышқылды ортада темірдің сутегі ионымен тотығу стандартты әлеуеті -0.44В , ал сілті ертінділерінде -0.05В тең. Сондықтан темір қышқылды ортада тез тотығады. Темір тотықтарының түзілуі, оттегінің әсер етуі арқылы ғана мүмкін. Даркен және Гарри [6] еңбектерінде FeO және темірдің басқа тотықтарының түзілуінің термодинамикалық мәндері келтірілген.

Темірдің және оның қосылыстарының қышқылдық, негіздік және нейтрал орталарындағы оттекті қосылыстарға айналу мүмкіндіктері және олардың стандартты тотығу-тотықсыздану әлеуеттері төмендегі 1-кестеде келтірілген.

Темірдің еруі кезінде ертінді қышқылдылығы ерекше рөл атқарады. Бұл, металл гидрокешендерінің электродтық реакцияға қатысуымен байланысты.

Темір сұйытылған қышқылдарда оңай еріп, сутекті ығыстырып шығарады. Концентрленген күкірт қышқылы салқын күйде темірге әсер етпейді, себебі бұл кезде ол алюминий және хром сияқты пассивтенеді.

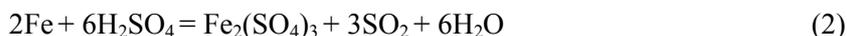
Кәдімгі температурада темір сұйытылған күкірт қышқылымен төмендегі реакция арқылы әрекеттеседі:



1-кесте – Темір электродындағы кейбір электрохимиялық реакциялардың стандартты электродтық әлеуеттері

Электродтық реакциялар	Электродтық потенциал, В
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$	-0,440
$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8e$	-0,085
$2\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e$	-0,057
$2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e$	-0,051
$\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	-0,047
$\text{Fe} - 3e = \text{Fe}^{3+}$	-0,037
$\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e$	-0,059
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$	-0,271
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$	-0,771
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + e$	+0,914
$3\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e$	+0,980
$\text{HFe}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 4e$	+1,001
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e$	+1,70

Бөлме температурасында темір концентрлі күкірт қышқылымен әрекеттеспейді, пассивтеледі, ал жоғары температурада темір күкірт қышқылымен әрекеттесіп, үш валентті металл тұздарын түзеді:



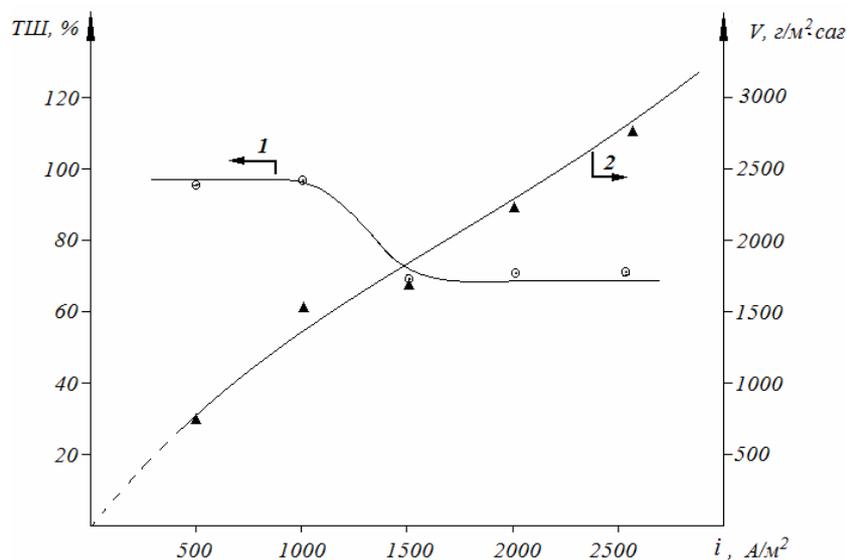
Бұл ғылыми-зерттеу жұмысында алғаш рет жиілігі 50 Гц өндірістік үш фазалы айнымалы ток қатысында темір электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық еру заңдылықтары зерттелінді. Өндірістік айнымалы токпен поляризациялау - қиын еритін металдардың да қосылыстарын алуда және бұл кезде бұл процестің сапалылығы мен тиімділігі жоғары екендігі бұрынғы мәліметтерде келтірілген [3, 7, 8].

Су тазарту станцияларында коагулянт ретінде маңызы бар темір сульфатын синтездеуді жетілдіру – күкірт қышқылы ерітіндісінде темір электродтарын өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау процесін жете зерттеуді қажет етеді. Электролиз кезінде күкірт қышқылы ерітіндіде темір (II) иондарының түзілуіне ток тығыздығының әсері 500-2500 А/м² аралығында зерттелінді.

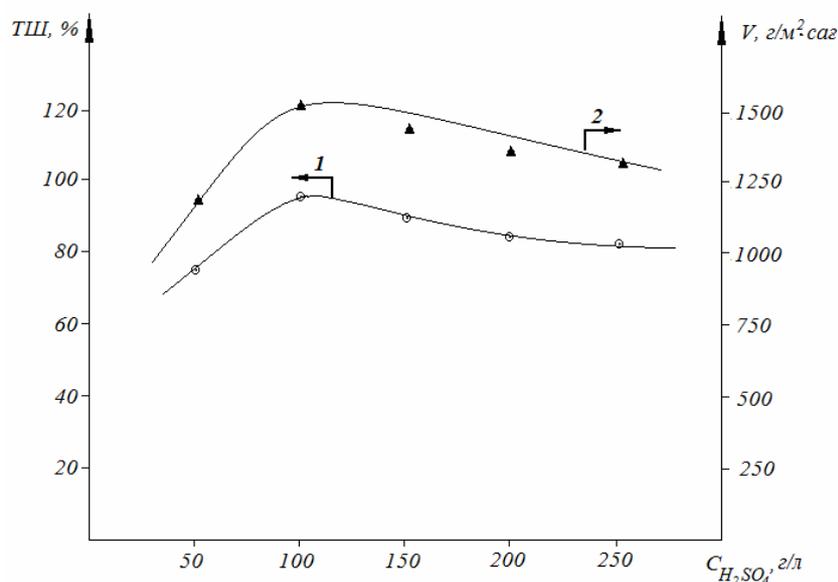
Темір электродтарын үш фазалы айнымалы ток пен поляризациялаған кезінде, темір иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы ток тығыздығының өсуіне байланысты күрт біршама төмендеп, 1500 А/м² кейін өзгеріссіз бір қалыпты деңгейдегі көрсеткішті көрсетті (1-сурет, 1-қисық). Мұны тотықтық қабаттан арылған темір электродтарының қышқыл ерітіндіде бір қалыпты еруімен түсіндіруге болады. Себебі бұл кезде айнымалы токтың жартылай периодында электрод әлеуеті оң бағытқа қарай ығысады, осының нәтижесінде Тафель теңдеуіне сәйкес металдың еру жылдамдығы да біршама арта түседі (1-сурет, 2-қисық).

Электродтарды үш фазалы токпен поляризациялау кезінде, күкірт қышқылы концентрациясы өзгеруінің электродтардың еруінің ток бойынша шығымына және темірдің еру жылдамдығына әсері зерттелінді. Күкірт қышқылының концентрациясы 100 г/л дейін жоғарылағанда ток бойынша шығымның шамасы өсіп жоғары мәндерге (97,0%) тең болады. Осы кезде тізбектегі токты тоқтатқан жағдайда да темір электродтарының өздігінен қорқынды химиялық қарқынды еруі

жалғаса береді. Осыған орай темірдің, концентрациясы жоғары күкірт қышқылы ерітіндісінде электрохимиялық еруімен қатар, химиялық еруі де орын алатындықтан, Fe (II) иондары түзілуінің ток бойынша түзілу шығымы мен металдың еру жылдамдығының оңтайлы жағдайы 100г/л екенін байқадық (2-сурет).



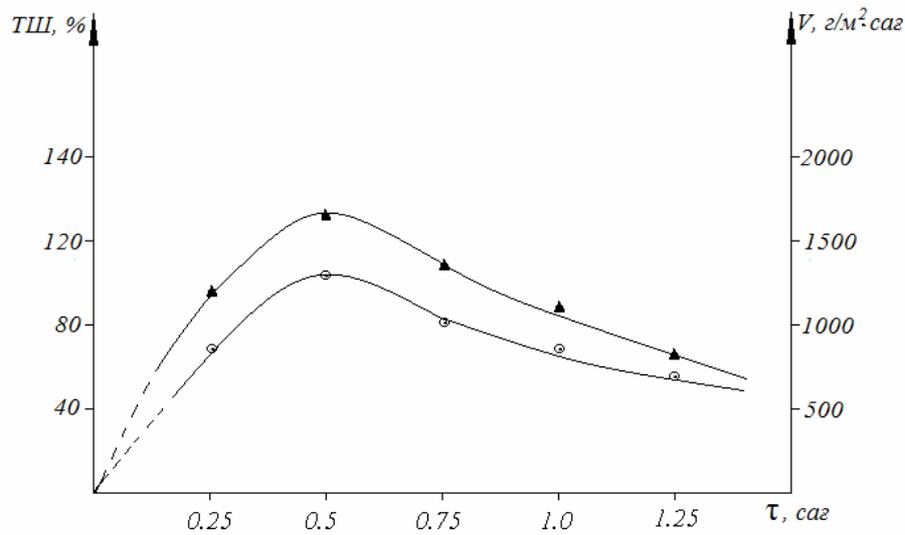
1-сурет – Темір (II) иондары түзілуінің ток бойынша шығымына (1) және металдың еру жылдамдығына (2) электродтардағы ток тығыздығының әсері ($H_2SO_4=100$ г/л; $\tau=0,5$ сағ);



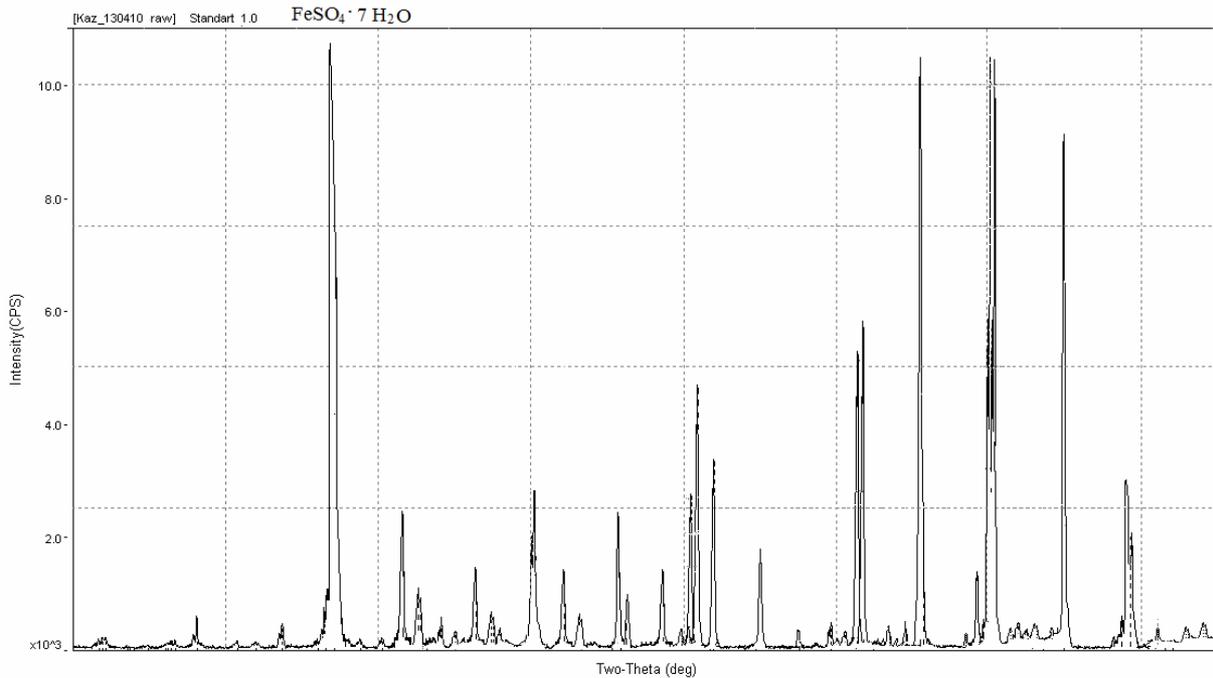
2-сурет – Темір электродтары еруінің ток бойынша шығымына (1) және металдың еру жылдамдығына (2) күкірт қышқылы концентрациясының әсері ($i=1000$ A/m^2 , $\tau=0,5$ сағ)

Темір электродтарын күкірт қышқылы ерітіндісінде үш фазалы айнымалы токпен поляризациялағанда электролит температурасының өзгерісі электродтық процестерге айтарлықтай әсерін тигізбейді.

Үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау кезінде, темір (II) ионы түзілуінің ток бойынша шығымы мен электродтардың еру жылдамдығы электролиз уақытының артуымен алғашқыда жоғарылап, 0,5 сағаттан кейін төмендей бастайды. Бұл құбылысты концентрациялық поляризацияның туындауымен түсіндіруге болады.



3-сурет – Темірдің еруінің ток бойынша шығымына (1) және металдың еру жылдамдығына (2) электролиз уақытының әсері ($i = 1000 \text{ A/m}^2$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 100 \text{ г/л}$)



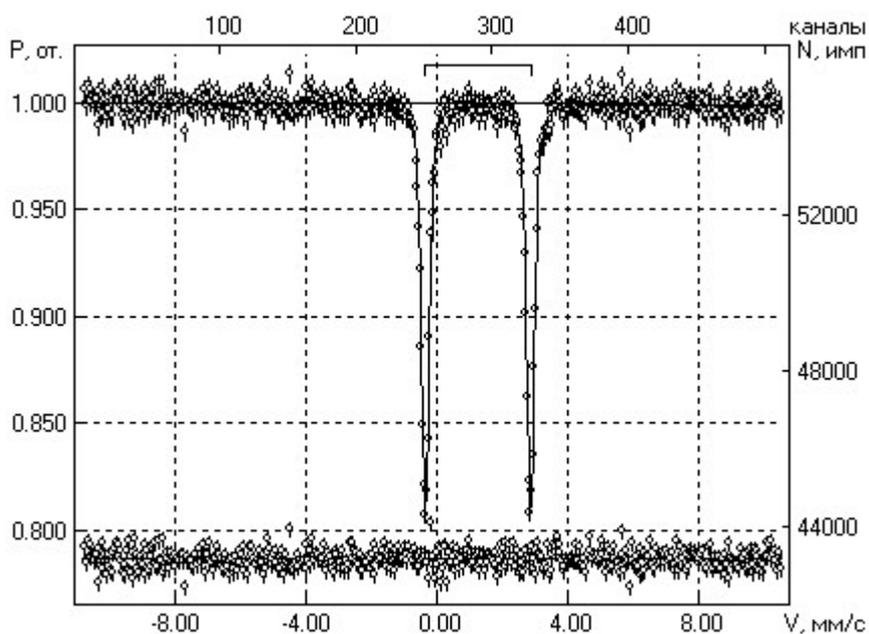
4-сурет – Электролиз нәтижесінде алынған қосылыстың рентген-фазалық талдау (РФТ) нәтижесі – FeSO₄ · 7H₂O

Ерітіндіні буландырып, темір сульфаты тұзының кристалдары алынды. Рентген-фазалық талдау нәтижелері FeSO₄ · 7H₂O қосылысы, яғни темір сульфатының гептагидратының түзілетіндігін көрсетті (4-сурет), тривиальды аталуы темір купаросы.

Барлық рефлекстер темірдің (II) сульфатының фазаларына сәйкес: $6,9\text{A}^0$; $5,48\text{A}^0$; $5,4\text{A}^0$; $4,5\text{A}^0$; $4,0\text{A}^0$; $3,61\text{A}^0$; $3,40\text{A}^0$; $3,28\text{A}^0$; $3,23\text{A}^0$ және т.б FeSO₄ · 4H₂O қосылысына тән (ASTM 19-632). $4,92\text{A}^0$; $4,88\text{A}^0$ рефлекстері FeSO₄ · 7H₂O қосылысының фазасына тән (ASTM 22-633).

2-кесте – Алынған қосылысты мессбауэрлік спектроскопия әдісімен анықтау нәтижесі

Үлгі 1	Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	S* отн., %	
	1.26	3.22		100	FeSO ₄ *7H ₂ O



5-сурет – Электролиз нәтижесінде алынған қосылыстың мессбауэрлік спектроскопия талдауы ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Қорытындылай келе, жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері бойынша өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған темірдің электрохимиялық еру заңдылықтары туралы жаңа мәліметтерге қол жеткізілді.

Темір электродтарын күкірт қышқылы ерітіндісінде үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау арқылы оның маңызы бар бейорганикалық тұзы темір (II) сульфатын ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) синтездеуге болатын тиімді әдіс жасалды. Алынған металл тұздарының тазалығы жоғары және құрамы оның химиялық формуласына сәйкес келетіндіктен, химиялық реактив ретінде пайдалануға болады.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Прокурязев В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977.
- 2 Баешов А. Экология және таза су проблемалары. Алматы: Дәнекер, 2003
- 3 Баешов А.Б., Баешова А.Қ., Сарбаева Г.Т. и др. Инновационный патент РК № 20681 от 26.06.2007.Способ получения хлорида железа (II). Оpubл.в бюлл № 1, 2009
- 4 Richards T.W., Behr G.E., Z. Physik. Chem., 58,301 (1907)
- 5 Randall M., Frandsen M., J. Am.Chem. Soc. 54,40,47 (1932)
- 6 Darken L.S., Gurry R.W., Am. Chem. Soc. 68,798 90 (1946)
- 7 Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата, Наука, 1979. С.315
- 8 Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами. Известия НАН РК, 2011, №2, С. 3 –23.

REFERENCES

- 1 Proskuryaev V.A. Schmidt L.I. L. : Chemistry, 1977(in Russ).
- 2 Bayeshov A. Almaty: Daneker, 2003 (in Kaz).
- 3 Bayeshov A.B. Bayeshova A. K. Sarbayeva G. T. etc. Innovative patent RK No. 20681 of 26.06.2007. 1, 2009 (in Russ).
- 4 Richards T.W. Behr G.E. Z. Physik. Chem. 58,301, 1907 (in Engl).
- 5 Randall M. Frandsen M. J. Am.Chem. Soc. 54,40,47, 1932 (in Engl).
- 6 Darken L.S. Gurry R.W. Am. Chem. Soc. 68,798 90, 1946 (in Engl).
- 7 Dunaev of YU.D, Alma-Ata, Science, 315, 1979 (in Russ).
- 8 Bayeshov A.B. Izvestya NAN RK, 2, 3 –23, 2011 (in Russ).

Резюме

Баешов А.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т., Журинов М.Ж.

(Институт Органического катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского, Казахстан г. Алматы)

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ТРЕХФАЗНЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Исследованы закономерности растворения железных электродов в растворе серной кислоты при поляризации промышленным трехфазным током. Установлено, что железные электроды растворяются с образованием сульфата железа (II) с высокими выходами по току. Исследовано влияние различных факторов на растворения железных электродов.

Ключевые слова: Трехфазный ток, нестационарный ток, железо, сульфат железа, поляризация.

Summary

Bayeshov A.B., Sarbayeva M.T., Sarbayeva G.T., Zhurinov M.Zh.

(JSC “D.V.Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry” Almaty, Republic of Kazakhstan)

THE PRODUCTION FeSO₄ BY POLARISATION OF THE TREE-PHAS INDUSTRIAL CURRENT

In this scientific article was studied the regularities of iron electrode dissolution in sulfuric acid by the tree-phees. It was shown the electrochemical dissolution of iron electrodes in sulfuric acid with formation of sulfate of iron (II). It was investigated the influence of different factors of iron electrodes dissolution.

Keywords: Three-phase current, not stationary current, iron, sulfate iron, polarization.

Поступила 11.11.2013 г.

УДК 541.13

А.Б. БАЕШОВ, Б.Э. МЫРЗАБЕКОВ, Н.С. ИВАНОВ

(АО “Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского”, Казахстан)

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Te(VI)
НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ**

Аннотация

Рассмотрен процесс электровосстановления Te(VI) на свинцовом и платиновом электродах в сернокислой среде. Исследовано влияние скорости развертки потенциала, концентрации ионов Te(VI). Показано, что в сернокислых растворах Te(VI) проявляет электрохимическую активность только на свинцовом электроде.

Ключевые слова: теллур (VI), электровосстановление, теллулат-ион, поляризационная кривая.

Тірек сөздер: теллур (VI), теллулат-ионы, электрототықсыздану, поляризациялық қисық.

Keywords: tellurium (VI), electroreduction, tellurate ion, the polarization curve.

Известно два способа химического восстановления шестивалентного теллура из кислых растворов. Первый из них заключается в цементации медным порошком в сернокислых растворах при высоких температурах [1], а второй – в восстановлении двухлористым оловом в солянокислых растворах при кипячении [2]. Электрохимическое восстановление теллура (VI) в кислых средах мало изучено. В работе [3] указывается, что на ртутном капаящем электроде, на фоне 4,0М H₂SO₄

теллуриат-ион электрохимически неактивен. Представляет интерес изучить катодное поведение шестивалентного теллура на твердых электродах.

Методика эксперимента

Для исследования электрохимического поведения шестивалентного теллура в кислых средах применялся метод регистрации потенциодинамических поляризационных кривых на потенциостате «Р8». Вольтамперометрические измерения проводили в термостатируемой трехэлектродной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Измерения проводились относительно хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном KCl ($E=+203$ мВ). В качестве противоиода использовали платиновую проволоку с большой поверхностью. В качестве катода использовали торцовые части свинцового и платинового электродов диаметром – 4мм. Электроды перед каждым опытом полировали на абразивном материале с зернистостью 2000, обезжировали, затем промывали водой и тщательно протирали фильтровальной бумагой. В качестве фона использовали 1,5 М раствор серной кислоты.

Результаты и обсуждение

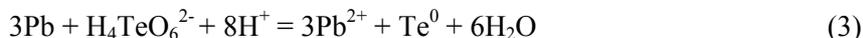
В соответствии с рисунком 1, шестивалентный теллур проявляет электрохимическую активность только на свинцовом электроде. По-видимому, это связано с высоким перенапряжением водорода на свинцовом электроде. На поляризационной кривой теллура (VI) на свинцовом электроде в сернокислой среде наблюдаются две волны (рис. 1 кривая 2а). Первая волна присутствует также на поляризационной кривой в фоновом электролите и соответствует восстановлению сульфата свинца [4], образующегося в момент погружения свинцового электрода в сернокислый раствор:



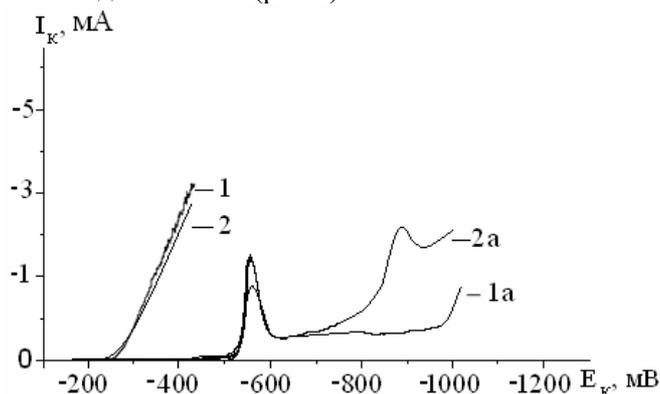
Вторая волна при потенциале -900 мВ соответствует восстановлению Te(VI) по реакции:



Также при восстановлении свинца возможно образование элементарного теллура в результате цементации:



Исследовано влияние концентрации Te(VI) на процесс его восстановления. В соответствии с рисунком 2, с увеличением концентрации теллуриат-ионов в растворе прямо пропорционально возрастает высота второй катодной волны (рис.2).

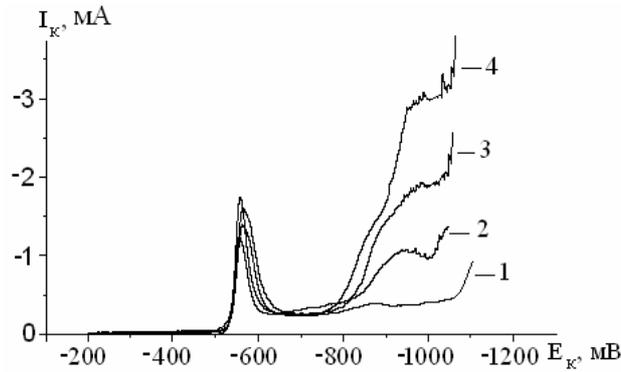


фон 1,5М H₂SO₄, t=25 °С, V=10 мВ/с рабочий раствор 1,5М H₂SO₄+H₄TeO₆= 3*10⁻³М

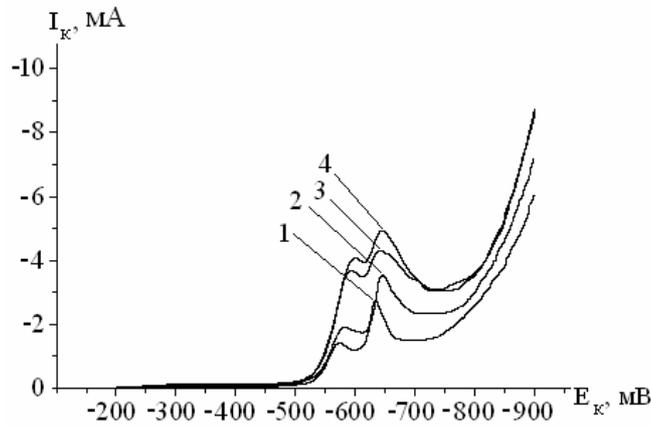
Рисунок 1 - Катодные потенциодинамические поляризационные кривые:
1- Pt, 1а – Pb в фоновом электролите; 2 – Pt, 2а – Pb в рабочем электролите

На рисунке 3 представлены катодные кривые восстановления шестивалентного теллура при различных скоростях развертки потенциала. В соответствии с рисунком 3 с увеличением скорости развертки потенциала происходит рост только первого катодного пика. Катодный ток восстановления теллура не зависит от скорости развертки потенциала, что может быть вызвано

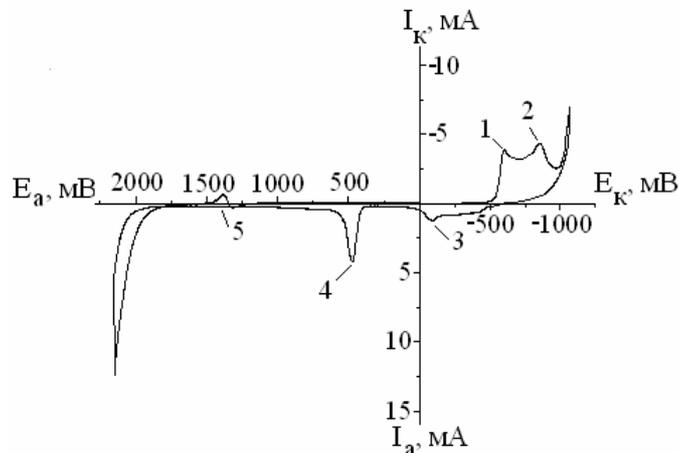
сложностью вхождения теллуриат-иона в двойной электрический слой в виду его пространственного строения.



1,5M H₂SO₄, t = 25 °C, V = 10мВ/с, H₄TeO₆, M: 1 – без теллуриат-иона; 2 - 3*10⁻³; 3 – 5*10⁻³; 4 – 1*10⁻²;
Рисунок 2 – Катодные поляризационные кривые свинцового электрода от концентрации теллуриат-иона



1,5M H₂SO₄, t=25 °C, H₄TeO₆= 5*10⁻¹M, V, мВ/с: 1- V=20 мВ/с; 2 –40; 3 – 60; 4 –80;
Рисунок 3 – Катодные потенциодинамические поляризационные кривые свинцового электрода при разных скоростях развертки потенциала



1,5M H₂SO₄, t=25 °C, V=100 мВ/с, H₄TeO₆ = 0,5M
Рисунок 4 – Циклическая потенциодинамическая катодно-анодная поляризационная кривая на свинцовом электроде

На рисунке 4 представлена катодно-анодная потенциодинамическая поляризационная кривая на свинцовом электроде в растворе 1,5М серной кислоты и 0,5 М H_4TeO_6 . В катодной области потенциалов наблюдается 2 волны при потенциале -550 мВ, которой отвечает двухэлектронное восстановление сульфата свинца по реакции 1 и при потенциале -900мВ идет восстановление шестивалентного теллура.

При смещении потенциала в анодном направлении при потенциале -50 мВ наблюдается обратное окисление части свежесажженного свинца. В области потенциалов +500 наблюдается анодная волна, связанная с окислением элементарного теллура до четырехвалентного состояния. В области более положительных потенциалов происходит окисление двухвалентного свинца с образованием PbO_2 при потенциале около +2000 мВ и обратное восстановление оксидной пленки при потенциале +1470 мВ [5]. Таким образом, исследовано электрохимическое поведение шестивалентного теллура в кислой среде. Изучено влияние материала электрода на электрохимическое поведение теллурат-иона и показано что восстановление теллура (VI) протекает на свинцовом электроде. Полученные результаты могут найти применение при переработке сернокислых растворов шестивалентного теллура.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Грейвер Т. Н., Зайцева И.Г., Косовер В.М. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. М., Metallurgy, 1977. 296 с.
- 2 Махметов М.Ж., Полукаров А.Н. Гетерогенные процессы в водных растворах. Алма-Ата, 1967, с. 58-60.
- 3 Сонгина О.А., Шарипова Н.С. Химия и технология халькогенов и халькогенидов. II Всесоюзное совещание. Караганда, 1982, с. 202.
- 4 А. Баешов, И.В. Фигуринайте, А.Д. Бейбитова, М.Ж. Журинов // Катодное поведения шестивалентного теллура в сернокислом растворе на твердых электродах. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия, 1986, №4, с. 117-119.
- 5 Ю.Д. Дунаев. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1978.

REFERENCES

- 1 Greiver T.N., Zaitseva I., V.M. Kosover Selenium i tellurium. Novaya technologya polushenya i refinirovaniya. Moskva, Metallurgy, 1977 . 296 . (in Russ.).
- 2 Makhmetov M.J., A.N. Polukarov. Heterogennyye processy v vodnyh rastvorah. Alma-Ata , 1967, p. 58-60. (in Russ.).
- 3 Songina O.A., Sharipov N.S. Ximiya i Technologya chalcogenov i chalcogenidov. Karaganda, 1982, p. 202. (in Russ.).
- 4 A. Baeshov , I.V. Figurinayte , A.D. Beybitova , M.J. Zhurinov 1986, № 4, p. 117-119 . (in Russ.).
- 5 Y.D. Dounaev Nerastvorymye anody is splavov na osnove svynsa. Alma-Ata , the "Nauka" Kazakh SSR , 1978. (in Russ.).

Резюме

Ә.Б. Баешов, Б.Ә. Мырзабеков, Н.С. Иванов

(Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ.)

КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ Te(VI) ИОНДАРЫНЫҢ ҚАТТЫ ЭЛЕКТРОДТАРДАҒЫ
ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

Бұл мақалада Te(VI) иондарының күкірт қышқылы ерітіндісінде катодты тотықсыздануы қорғасын және платина электродтарында қарастырылды. Te(VI) иондарының катодты тотықсыздану процесіне әлеует берілу жыдамдығының және Te(VI) иондары концентрациясының әсері зерттелінді. Бұл ортада Te(VI) иондары тек қорғасын электродында тотықсызданатындығы көрсетілді.

Тірек сөздер: теллур (VI), теллурад-ионы, электрототықсыздану, поляризациялық қисық.

Summary

AB Baeshov, BE Myrzabekov, NS Ivanov

(D.V. Sokolsky institute of organic catalysis & electrochemistry)

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR Te(VI) IN THE FIRMAMENT ELEKETRODS IN SULFURIC ACID

The process of electroreduction of Te(VI) on lead and platinum electrodes in sulfuric acid. The influence of the potential sweep rate, the concentration of ions Te(VI) . It is shown that sulfuric solutions Te(VI) shows electrochemical activity only lead electrode.

Keywords: Tellurium (VI), electroreduction, tellurate ion, the polarization curve.

Поступила 01.11.2013 г.

УДК 542.941.5:547.546

Л.Р.САСЫКОВА, А.Т.МАСЕНОВА, Ж.Т.БАШЕВА,
Д.Ш.КАСЕНОВА, Е.БАЙТАЗИН, М.КАЛЫКБЕРДИЕВ, О.ФРОЛОВА

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИНИТРОФЕНОЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

Аннотация

Изучено восстановление 2,4-, 2,5-, 2,6-динитрофенолов на палладиевом катализаторе при широком варьировании условий процесса. Определены порядки реакции и кажущиеся энергии активации. Подобраны оптимальные условия для синтеза диаминофенолов до 94-99%.

Ключевые слова: восстановление, динитрофенол, палладий, катализатор.

Тірек сөздер: сутектендіру, динитрофенол, палладий, катализатор.

Keywords: reduction, dinitrophenol, palladium, catalyst.

В мире не ослабевает интерес к восстановлению нитросоединений с получением ароматических моно-, ди- и полиаминов, используемых в различных отраслях промышленности: в производстве синтетических красителей, лекарственных препаратов, фотохимикатов, пластических масс и синтетических волокон, стабилизаторов топлива и присадок к смазочным маслам и др. Имеется очень мало публикаций о восстановлении динитрофенолов (ДНФ) в жидкой фазе при повышенном давлении водорода. Получаемые диаминофенолы (ДАФ) используются при производстве фотохимикатов и синтетических красителей для текстильных волокон.

Целью настоящей работы является исследование реакции восстановления 2,4-, 2,5-, 2,6-ДНФ на палладиевом нанесенном катализаторе, выбор оптимальных условий процесса для получения ДАФ с высоким выходом.

В работе использовали кинетическую установку высокого давления (КУВД), основная часть которой - усовершенствованный автоклав Вишневого (общий объем - 60 мл) из титана ВТ-3 с герметичным электроприводом (интенсивность перемешивания - 40 тыс. Re). Обогрев автоклава осуществляли электропечью (хромель-копелевая термopара) и ИРТ. В работе применяли каталитические системы на основе палладия, нанесенного на окись алюминия и изопропанол в качестве растворителя. Исследовалось восстановление химически чистых, предварительно очищенных пере-кристаллизацией 2,4-, 2,5-, 2,6-ДНФ. В качестве методов анализа использовали диазoметрическое титрование, ИКС, по окончании опыта также определялись физические константы и масса образуемого продукта. Для характеристики катализаторов использовали различные физико-химические методы исследования.

Установлено, что ДНФ, как о-нитрофенолы и нитроанилины, восстанавливаются с гораздо меньшими скоростями, чем нитробензол (НБ). По уменьшению начальной скорости восстановления и к моменту поглощения 1 моль водорода нитросоединения образуют ряд: НБ > 2,6-ДНФ > 2,5-ДНФ > 2,4-ДНФ.

Влияние давления водорода на восстановление ДНФ изучено в интервале 0,5-4,0 МПа (для 2,4- и 2,6-ДНФ) и 0,5-2,0 МПа - для 2,5-ДНФ. При всех значениях давления водорода при восстановлении 2,4-ДНФ поглощается теоретически рассчитанное количество водорода - 6 моль, выход 2,4-ДАФ - 98-99%. Количество поглощенного водорода при восстановлении 2,6-ДНФ при 1,0-4,0 МПа соответствует 6 моль водорода, тогда как при 0,5 МПа поглощается 90% от теоретически рассчитанного количества водорода, что, по-видимому, связано с недостатком водорода на поверхности катализатора. Продолжительность реакции для 2,6-ДНФ во всех случаях больше, чем для 2,4-ДНФ, и она уменьшается с увеличением давления водорода в 3,7 раз. Выход 2,6-ДАФ возрастает от 87,5% при 0,5 МПа до 98% при 1,0-4,0 МПа. При восстановлении 2,5-ДНФ только при 2,0 МПа поглощается 6 моль водорода (выход 2,5-ДАФ-98%), при 0,5 и 1,0 МПа происходит недопоглощение теоретически рассчитанного количества водорода. Продолжительность восстановления 2,5-ДНФ (230-240 мин.) выше, чем для остальных ДНФ. Порядок реакции по водороду не зависит от строения ДНФ и для всех изомеров, согласно зависимости $\lg W$ от $\lg (p_{10})$,

первый. Влияние температуры на процесс восстановления ДНФ изучено при 1,0 МПа (для всех ДНФ) и при 3,0 МПа (2,6 ДНФ). Выявлено, что температура не изменяет форму кинетических кривых, но значительно увеличивает скорости восстановления ДНФ (Таблица).

Таблица – Влияние температуры на процесс восстановления ДНФ (P=1,0; 3,0 МПа, q=0,1 г, A_{6H2}=1600 см³)

P, МПа	T, К	ДНФ	Продолжительность реакции, мин.	Выход ДАФ, %
1,0	293	2,4-	70	98
1,0	293	2,5-	240	94
1,0	293	2,6-	135	98
1,0	293	2,5-	80	96
1,0	323	2,4-	68	98
1,0	323	2,5-	50	98
1,0	323	2,5-	120	98
1,0	333	2,6-	60	99
1,0	333	2,5-	37	99
1,0	333	2,6-	118	99
3,0	343	2,6-	110	99
3,0	323	2,6-	90	98
1,0	323	2,6-	88	98
3,0	333	2,6-	70	99

Значения кажущихся энергий активации для 2,4- и 2,6-ДНФ к моментам поглощения 1 и 4 МН₂ одинаковы: для 2,4-ДНФ в пределах 27-29 кДж/моль, для 2,6-ДНФ-22-24 кДж/моль (1,0 МПа) и 27-28 кДж/моль (3,0 МПа). Для 2,5-ДНФ примерно одинаковые значения кажущейся энергии активации по значениям начальной скорости восстановления и к моменту поглощения 1МН₂:16-20 кДж/моль, к 4 МН₂ же - 35-36 кДж/моль. Существенное различие в значениях кажущихся энергий активации, вероятно, обусловлено влиянием образующегося 2,5-ДАФ на процесс восстановления непрореагировавшего к этому времени 2,5-ДНФ. Форма кинетических кривых при увеличении концентрации ДНФ не изменяется. Выход ДАФ также не зависит от концентрации гидрируемого соединения.

Таким образом, взаимное расположение нитрогрупп в ароматическом кольце влияют на скорость восстановления ДНФ, продолжительность реакции и выход ДАФ. Изменяя условия процесса, можно получить до 94-99% целевого продукта в сравнительно мягких условиях. Производительность катализаторов (кг амина /ч г-атом металла) составляет: для 2,4-ДНФ-36,0-65,0; для 2,6-ДНФ-20,0-33,0; для 2,5-ДНФ-42,0-63,0.

Резюме

*Сасыкова Л.Р., Масенова А.Т., Башева Ж.Т.,
Касенова Д.Ш., Байтазин Е., Қалықбердиев М., Фролова О.*

СУТЕКТІҢ ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМЫНДА ДИНИТРОФЕНОЛДАРДЫ СУТЕКТЕНДІРУДІ ЗЕРТТЕУ

2,4-, 2,5-, 2,6-динитрофенолдарды палладий катализаторында сутектендіру процестің өту жағдайын кең аумақта өзгерте отырып зерттелді. Реакция реті және белсендіру энергиясы анықталды. Динитрофенолдарды 94-99%-ға дейін синтездеудің оңтайлы жағдайы таңдалынды.

Тірек сөздер: сутектендіру, динитрофенол, палладий, катализатор.

Summary

*Sassykova L.R., Massenova A.T., Basheva Zh.T.,
Kassenova D.SH., Baitazzin E.A., Kalykberdyev M.K., Phrolova O.*

RESEARCH OF DINITROPHENOLS REDUCTION AT THE RAISED PRESSURE OF HYDROGEN

Reduction of 2,4, 2,5, 2,6-dinitrophenols on the palladium the catalyst was studied at a wide variation of conditions of process. The orders of reaction and seeming energies of activation are defined. The optimum conditions for synthesis of the diamino phenols to 94-99 % were are choosen.

Keywords: reduction, dinitrophenol, palladium, catalyst.

Поступила 22.05.2013 г.

УДК 541.128.13; 66.095.253; 547.532; 661.183.6

Л.Р.САСЫКОВА, А.Т.МАСЕНОВА, А.С.ЖУМАКАНОВА, А.Т.КУЖЕНОВ
Ж.Т.БАШЕВА, Д.Ш.КАСЕНОВА, Е.БАЙТАЗИН, А.УСЕНОВ

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского»)

АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНА ЭТАНОЛОМ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ HZSM-5 и H_Y

Аннотация

Приготовлены и исследованы катализаторы на основе цеолитов HZSM-5 и H_Y в реакции алкилирования анилина этанолом при широком варьировании параметров процесса. Подобраны оптимальные параметры процесса, позволяющие проводить реакцию с высоким выходом целевого продукта.

Ключевые слова: алкилирование, анилин, этанол, цеолит.

Тірек сөздер: алкилдеу, анилин, этанол, цеолит.

Keywords: alkylation, aniline, ethanol, zeolite.

Реакция алкилирования имеет самое широкое распространение в нефтяной промышленности при получении ценных компонентов. В последние годы в качестве катализаторов реакции алкилирования ароматических углеводородов стали успешно применять цеолиты. Цеолитные катализаторы являются наиболее перспективными и их практическое значение продолжает непрерывно возрастать. Цель настоящей работы заключалась в исследовании и разработке катализаторов на основе синтетических цеолитов для реакции алкилирования анилина этанолом.

Для исследования были взяты катализаторы на основе синтетических цеолитов HZSM-5 с разными силикатными модулями SiO₂/Al₂O₃ (35,80) и H_Y с кремнеземными модулями 30 и 80 и β с модулем 40. В работе использовали лабораторную проточную установку со стационарным слоем катализатора [1]. Катализаторы были приготовлены методом пропитки синтетических цеолитов водными растворами солей модифицирующих элементов. В водную суспензию носителя (1г в 5мл воды) при комнатной температуре и постоянном перемешивании по каплям добавляли водные растворы (5мл) солей металлов необходимой концентрации. Смесь перемешивалась с помощью магнитной мешалки в течение 3-х часов, а затем оставлялась в маточном растворе на 2 часа. После формования образцы катализаторов сушили на воздухе и в сушильном шкафу, затем в течение 5 часов прокачивали в муфельной печи при температуре 500⁰С. В качестве связующего вещества использовали оксинитрат алюминия. Состав катализаторов проверяли методом спектрального анализа. Синтезированные катализаторы отличались непирофорностью, хранились в бьюксе в эксикаторе над хлоридом кальция.

Анализ продуктов реакции проводился методом газовой хроматографии на хроматографе 3700. Для подтверждения состава образующихся продуктов был проведен ИК – спектрометрический анализ продуктов реакции. Результаты ИК-спектроскопии указывают на наличие N-H (полоса поглощения 1626,7 см⁻¹), C-N (1496,7 см⁻¹), C=C (1429,1 см⁻¹), C-C (1605,9 см⁻¹), ароматического кольца C₆ (1829,4 см⁻¹). Таким образом, данные ИК-спектроскопии показывают, что в продуктах реакции, в основном, представлен N-этиланилин (ЭА).

Алкилирование анилина может протекать по С-атому ароматического кольца, а также по N-атому, и образуются N-этиланилин (ЭА) и N,N-диэтиланилин (ДЭА). Наиболее важным продуктом являются моно-алкилированный анилин.

Результаты эксперимента показывают, что на HZSM-5 цеолитах конверсия анилина (23 и 25%) выше, чем на цеолите H_Y (16 и 12%). В продуктах алкилирования содержится значительное количество этиланилина (до 46%), особенно на цеолите с модулем 30. Селективность по этому продукту достигает 84%. Установлено, что чем выше кремнеземный модуль цеолита, тем ниже его активность и селективность по N-этиланилину (таблица 1).

На катализаторе H_Y (особенно с модулем 30), который проявил более высокую селективность, чем HZSM-5 и β, были проведены опыты для выбора оптимальных технологических параметров. Реакция изучена при варьировании температуры от 300 до 500⁰С. С повышением температуры увеличивается конверсия и выход моно- и диалкилированных продуктов, а при 500⁰С конверсия

снижается до 9,8%. Максимальная конверсия анилина 16,4%, выход этаноланилина (45,6%) и селективность по образованию этаноланилина (84,4%) замечены при 400°C.

Таблица 1 – Алкилирование анилина этанолом на цеолитных катализаторах при 400°C

Катализатор	Конверсия, %	Состав продуктов, %			S, % ЭА	S, % ДЭА
		ЭА	ДЭА	прочие		
НУ (80)	12,3	26,4	6,8	16,4	61,2	16,1
НУ (30)	16,4	45,6	2,3	5,3	84,4	2,8
HZSM-5 (35)	23,1	12,3	5,8	3,6	52,2	21,7
HZSM-5 (80)	25,6	14,8	3,7	5,2	51,4	22,8
β	15,5	18,1	2,9	6,7	53,7	18,9

В экспериментах варьировали соотношение анилин: этанол (А:Э) при алкилировании на НУ цеолите с модулем 30 в пределах от 2:1 до 1:10.

Таблица 2 – Алкилирование анилина этанолом на катализаторе НУ (30) при 400°C и 0,86 ч⁻¹ и различных соотношениях анилин-этанол

А:Э	Конверсия, %	Состав продуктов, %			S, % ЭА	S, % ДЭА
		ЭА	ДЭА	прочие		
2:1	11,6	31,4	8,6	11,2	33,6	10,6
1:1	15,8	36,7	7,8	9,4	45,8	9,3
1:2	18,7	38,1	6,7	8,9	48,4	7,1
1:5	16,4	45,6	2,3	5,3	84,4	2,8
1:10	21,3	41,2	4,6	8,9	51,9	4,3

Данные представлены в таблице 2 и на рисунке. При изменении А:Э в этом интервале конверсия анилина постоянно возрастает от 11,6 до 21,3%, тогда как выход N-этиланилина максимален только при соотношении А:Э, равном 1:5 – 45,6%. При этом также максимальна и селективность - 84,4%. В дальнейших исследованиях использовали соотношение А:Э, равном 1:5.

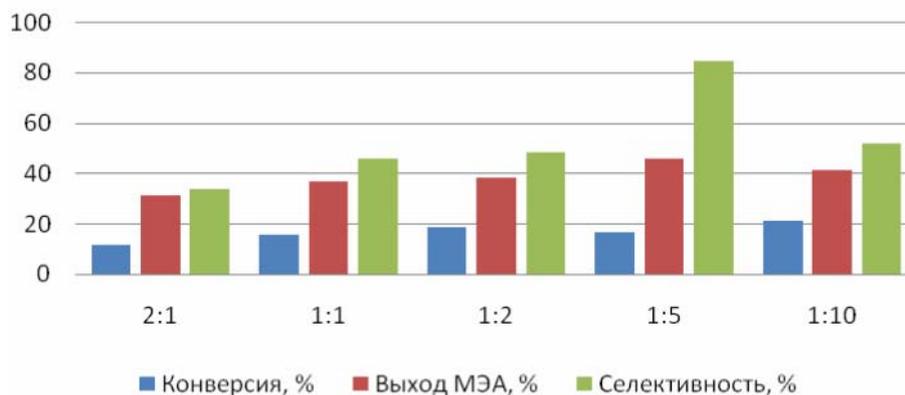


Рисунок 1 – Влияние соотношения анилин : этанол на конверсию, выход и селективность ЭА при алкилировании анилина этанолом на НУ цеолите.

С целью повышения эффективности НУ цеолита с модулем 30 проведено промотирование нитратом магния и его оксидом. Магний был выбран в соответствии с литературными и собственными экспериментальными данными, полученными при алкилировании производных бензола (фенол, толуол), как проявивший наибольшую эффективность в качестве промотора. Содержание магния варьировалось от 3 до 7 % (таблица 3). С ростом содержания магния конверсия анилина повышается от 23 до 59%. Выход N-этиланилина (ЭА) также возрастает от 12 до 40%. Селективность по образованию ЭА выросла значительно: по сравнению с чистым НУ с 52 до 68%.

Таблица 3 – Алкилирование анилина этанолом на катализаторах НУ (30 и 80) при 400°C и 0,86 ч⁻¹, модифицированных магнием

Катализатор	Конверсия,%	Состав продуктов, %			S,% ЭА	S,% ДЭА
		ЭА	ДЭА	прочие		
НУ	23	12	5	3	52.2	21.7
Mg-НУ (3%)	22	14	2	3	69.6	9.1
Mg-НУ (5%)	43	29	7	5	67.4	16.3
Mg-НУ (7%)	59	40	10	6	67.8	16.9
MgO-НУ	51	38	9	7	64.3	19.8
MgO-Mg-НУ	66	45	14	4	68.2	21.2

Кроме нитрата, вводился оксид магния в количестве 7%, при этом конверсия анилина составила 59%, выход N-этиланилина 40%. Результаты испытаний катализаторов, модифицированных магнием, показывают хорошую селективность и активность каталитических систем в изученной реакции.

Таким образом, исследовано влияние состава катализатора на его активность в процессе алкилирования анилина этанолом. Значительный выход – 45% и селективность 84% по целевому продукту N-этиланилину проявил синтетический цеолит НУ. Установлено, что чем выше кремнеземный модуль цеолита, тем ниже его активность и селективность по N-этиланилину. Приготовлены и испытаны катализаторы модифицированные магнием. Установлено, что выход N-этиланилина (ЭА) после модифицирования возрастает от 12 до 40%. Селективность по образованию ЭА увеличивается значительно: по сравнению с чистым НУ с 52 до 68%. В работе экспериментально подобраны оптимальные условия алкилирования анилина этанолом – температура 400°C, объемная скорость 0,86 ч⁻¹ и соотношение анилин: этанол 1:5.

ЛИТЕРАТУРА

1 Massenova A.T., Abilmagzhanov A.Z., Zhumakanova A.S. Catalytic hydrogenation and alkylation for production of eco-friendly fuels //Нефть и газ. – 2007. - № 3. - С.38-41.

REFERENCES

1. Massenova A.T., Abilmagzhanov A.Z., Zhumakanova A.S. Catalytic hydrogenation and alkylation for production of eco-friendly fuels //Нефть и газ. – 2007. - № 3. - С.38-41.

Резюме

*Сасықова Л.Р., Масенова А.Т., Жұмақанова А.С., Куженов Т.,
Башева Ж.Т., Қасенова Д.Ш., Байтазин Е.А., Үсенов А.К.*

(Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты)

HZSM-5 ЖӘНЕ НУ ЦЕОЛИТТЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРДА АНИЛИНДІ ЭТАНОЛМЕН АЛКИЛДЕУ

HZSM-5 және НУ цеолиттері негізіндегі катализаторлар дайындалып, олар анилинді этанолмен алкилдеу реакциясында процестің параметрлерін кең аймақта өзгерте отырып зерттелінді. Көздеген өнімнің жоғары шығымымен реакцияны жүргізуге мүмкіндік беретін процестің оңтайлы жағдайы таңдалынды.

Тірек сөздер: алкилдеу, анилин, этанол, цеолит.

Summary

*Sassykova L.R., Massenova A.T., T.Basheva Zh., Zhumakanova A.C.,
Kuzhenov T., Kassenova D.Sh., Baitazzin E.A., Ussenov A.K.*

(Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky)

ALKYLATION ANILINE BY ETHANOL ON ZEOLITE CATALYSTS ON THE BASIS OF HZSM-5 AND HY

Catalysts on the basis of zeolites HZSM-5 and HY in reaction of aniline alkylation by ethanol are synthesised and investigated at a wide variation of the parameters of process. The optimum conditions of reaction are selected.

Keywords: alkylation, aniline, ethanol, zeolite.

Поступила 1.11.2013 г.

*Л.Р.САСЫКОВА, А.Т.МАСЕНОВА, Ш.А.ГИЛЬМУНДИНОВ,
К.С.РАХМЕТОВА, Ж.Т.БАШЕВА, В.Н.БУНИН, Д.Ш.КАСЕНОВА*

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

ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА

Аннотация

Синтезированы и испытаны блочные металлические катализаторы на основе соединений марганца при окислении оксида углерода и углеводородов. Оптимальным катализатором окисления СО и пропан-бутановой смеси является катализатор, приготовленный введением металлоорганического соединения на основе полиэтиленгликоля в суспензию вторичного носителя, позволяющий получить 100%-ное окисление СО при температуре 623 К, а максимальное превращение пропан-бутановой смеси (95,4%)- при 773 К.

Ключевые слова: окисление, оксид углерода, углеводороды, катализатор, оксид марганца.

Тірек сөздер: тотығу, көміртегі тотығы, көмірсутектер, катализатор, марганец тотығы.

Keywords: oxidation, carbon oxide, hydrocarbons, catalysts, manganese.

Проблема чистоты атмосферного воздуха затрагивает интересы и волнует всех людей, живущих в современных городах. Загрязнение атмосферы ведет к уменьшению кислорода и увеличению углекислого газа, что приводит к ряду устойчивых изменений погоды и создает реальную опасность для здоровья людей. В первую очередь поражается центральная нервная система человека. В отличие от других факторов внешней среды, воздух вступает в непосредственный и быстрый контакт с весьма большими, физиологически активными поверхностями человеческого тела. Ежедневно человек вдыхает 15-20 тыс.л. воздуха, поэтому даже относительно малые количества каких-либо вредных веществ, длительно вдыхаемых с загрязненным атмосферным воздухом, отрицательно сказываются на его здоровье и нередко становятся причиной различных заболеваний. Установлено, что при сжигании в цилиндрах двигателя внутреннего сгорания одной тонны топлива в атмосферу выбрасывается, в зависимости от режима работы, типа двигателя и его регулировки, от 150 до 800 кг оксида углерода. Атмосфера г. Алматы сильно загрязнена, концентрация примесей по ряду компонентов намного превосходит предельно допустимые нормы. Создание новых высокоэффективных и стабильных катализаторов обезвреживания выхлопных газов- актуальная проблема для республики Казахстан и, в частности, для города Алматы. Наиболее эффективным способом утилизации и обезвреживания вредных выбросов промышленности и автотранспорта является глубокое каталитическое окисление органических веществ до углекислого газа и воды.

В работе синтезированы катализаторы на основе солей марганца, нанесенных на металлические блоки. Для приготовления активной фазы катализаторов использовали металлоорганические соединения марганца. Катализаторы готовили путем введения в суспензию вторичного носителя определенного количества солей марганца. Суспензию, содержащую, например, ацетат марганца, тщательно перемешивали, разбавляли до необходимой вязкости, затем блочный металлический каркас с сотовой структурой погружали в суспензию. Избыток суспензии из каналов удаляли встряхиванием, блоки помещали в кассеты центрифуги, где происходило удаление избытка суспензии из каналов блока и ее равномерное распределение по поверхности. Сушка блоков после центрифугирования проводилась в сушильном шкафу при температуре 473-523 К в течение 1 часа. Просушенные блоки с нанесенным вторичным носителем прокаливались в электрической печи при температуре 873-923 К в течение 2-х часов. Синтезированные катализаторы испытывались в реакции окисления оксида углерода и углеводородов на установке проточного типа в интервале температур 373-773 К. Содержание СО в смеси с воздухом составляло 1%, пропан-бутана (ПБ) – 0,5%, объемная скорость – 50000 ч⁻¹.

В таблице 1 представлены результаты испытаний марганцевых катализаторов в реакции окисления СО и ПБ. Максимальная степень превращения СО составляет 85,8-100%, а ПБ-29,5-38,0% при 773 К. Введение соединения Mn с полиэтиленгликолем (ПЭГ) способствует увеличению активности катализатора. Оптимальным катализатором окисления СО и ПБ является катализатор, приготовленный введением металлоорганического соединения на основе ПЭГ в суспензию вторичного носителя. На этом катализаторе оксид углерода и углеводороды с высокой активностью начинают окисляться при низких температурах. Так, при 523 К оксид углерода окисляется до 94,6%, а углеводороды – до 83,2 % при 623 К. На этом катализаторе 100%-ное окисление СО было получено при температуре 623 К, а максимальное превращение ПБ (95,4%)- при 773 К.

Таблица 1 – Активность Mn/Al₂O₃-катализатора в реакции окисления СО (1%), ПБ (0,5%), объемная скорость потока газов - 50000 ч⁻¹

№	Катали-затор	Степень превращения СО, %					Степень превращения ПБ, %		
		Температура исследования катализаторов, К					Температура исследова-ния катализаторов, К		
		773	623	523	473	423	773	623	523
1	Нитрат марганца	85,8	68,9	53,8	34,9	0,3	29,5	0	0
2	Ацетат марганца	100	95,0	74,7	39,9	7,0	38,0	12,1	9,0
3	ПЭГ-оксид марганца	100	100	94,6	63,0	9,7	95,4	83,2	10,0

Катализатор на основе ПЭГ, содержащий 5% оксида марганца, был испытан в реакции окисления 1% СО и 0,5% пропилена в воздухе при объемной скорости 35000 ч⁻¹ (Таблица 2). Как видно из таблицы 2, при более низкой объемной скорости потока газа (35000 ч⁻¹) и в присутствии пропилена катализатор начинает работать уже при 423 К, а полное окисление оксида углерода наблюдается при 503 К. Следует отметить высокую активность катализатора по отношению к пропилену: при температуре 503 К степень превращения составляет 86,7%, а 100%-ное окисление пропилена происходит при 573 К.

Таблица 2 – Активность 5%Mn/Al₂O₃-катализатора в реакции окисления 1% СО и 0,5% пропилена в воздухе (объемная скорость потока газов - 35000 ч⁻¹)

T, К	403	423	443	463	483	503	523	553	573
Степень превращения СО, %	5,7	44,3	89,1	98,6	99,4	99,9	100	100	100
Степень превращения пропилена в воздухе, %	0	1,7	3,3	18,3	56,7	86,7	96,7	99,1	100

Образцы катализаторов исследовались при помощи электронного микроскопа ЭМ-125 К методом одноступенчатых реплик. Установлено, что в марганцевых катализаторах на основе ПЭГ образуются мелкодисперсные, равномерно распределенные на поверхности носителя частицы, что подтверждается также и результатами рентгенофазового анализа. При переходе к катализаторам на основе ацетата, и, в особенности, к катализаторам на основе нитратов марганца, происходит укрупнение частиц, что является, по-видимому, причиной снижения активности марганцевых катализаторов в реакции окисления углеводородов и СО.

Таким образом, синтезированы и испытаны блочные металлические катализаторы на основе соединений марганца при окислении оксида углерода и углеводородов. Высокоэффективным катализатором окисления СО и пропан-бутановой смеси оказался состав, приготовленный введением металлоорганического соединения на основе ПЭГ в суспензию вторичного носителя, позволяющий получить 100%-ное окисление СО при температуре 623 К, а максимальное превращение пропан-бутановой смеси (95,4%)- при 773 К.

Резюме

*Л.Р.Сасықова, А.Т.Масенова, Ш.А.Гильмундинов,
К.С.Рахметова, Ж.Т.Башева, В.Н.Бунин, Д.Ш.Қасенова*

(Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты)

МАРГАНЕЦ НЕГІЗІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА КӨМІРТЕК ТОТЫҒЫ МЕН КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ ТОТЫҒУЫ

Көміртеқ тотығы мен көмірсутектердің тотығу процестерінде марганец қосылыстары негізіндегі блокты металды катализаторлар синтезделді және сынақтан өткізілді. СО және пропан-бутан қоспасының тотығуында 623 К температурада СО-ның 100% тотығуына, ал пропан-бутан қоспасының 773 К ең жоғарғы деңгейдегі (95,4%)- өзгеруіне мүмкіндік беретін полиэтиленгликоль негізіндегі металлорганикалық қосылыстарды қосымша тасымалдағыш суспензиясына енгізе отырып дайындалған катализатор оңтайлы болып табылады.

Тірек сөздер: тотығу, көміртеқ тотығы, көмірсутектер, катализатор, марганец тотығы.

Summary

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

(Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky)

OXIDATION OF CARBON OXIDE AND HYDROCARBONS ON THE CATALYSTS ON THE BASE OF MANGANESE

The block metal catalysts on the basis of manganese compounds are synthesised and tested at oxidation of carbon oxide and hydrocarbons. The optimum catalyst of oxidation CO and the propane-butane mixture is the catalyst prepared by introduction of metalorganic compound on the basis of polyethylene glycol in suspension of the secondary carrier, allowing to obtaine 100 % oxidation CO with 100 % at temperature 623 K, and the maximum transformation of the propane-butane mixture (95,4 %) - at 773 K.

Keywords: oxidation, carbon oxide, hydrocarbons, catalysts, manganese.

Поступила 4.11.2013 г.

УДК 541.128.,66.094.187.3.,547.261

Б. ТУКТИН, Л.Б. ШАПОВАЛОВА, Р.И. ЕГИЗБАЕВА Л.В. КОМАШКО

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

НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация

Исследовано влияние температуры и длительности опыта на степень конверсии метана и состав образующихся соединений в процессе его неокислительной переработки на Mo/Al₂O₃+ZSM катализаторах с различным содержанием молибдена

Ключевые слова: метан, ZSM цеолит, катализатор.

Тірек сөздері: метан, ZSM цеолит, катализатор.

Keywords: methane, zeolite ZSM, catalyst.

Эффективная утилизация природного газа остается одной из давних проблем в нефтехимии. В последние годы рассматриваются различные маршруты как прямые, так и косвенные конверсии метана в продукты нефтехимического синтеза. Очень большие запасы метана, которые часто находятся в отдаленных регионах, могли бы служить в качестве сырья для производства химических веществ и в качестве источника энергии. Хотя метан в настоящее время используется в таких важных отраслях, как системы отопления домов и генерации водорода для синтеза аммиака, его потенциал для нефтехимии не реализован. Таким образом, природный газ будет приобретать все большее значение в качестве источника сырья для нефтехимического синтеза. Увеличение значимости C_1 -химии приведет к более широкому химическому использованию природного газа в качестве альтернативного сырья для нефтехимической промышленности, постепенно заменяя быстро исчезающие ресурсы сырой нефти [1-4].

В данной работе представлены результаты исследования процесса неокислительной конверсии метана на Mo/Al_2O_3 – катализаторах, с различным содержанием молибдена, промотированных цеолитом ZSM. Исследовано влияние концентрации молибдена в составе катализатора, температуры и продолжительности проведения реакции на степень превращения метана и состав образующихся соединений.

Экспериментальная часть

Исследован процесс неокислительной конверсии метана на Mo/Al_2O_3 – катализаторах, с различным содержанием молибдена, промотированных цеолитом ZSM. Процесс проводили в установке проточного типа, при варьировании температуры в пределах 600 – 800°C и $P= 0,1$ МПа, соотношение метан : аргон = 1 : 1, объемная скорость подачи метана 100-400ч⁻¹.

Катализаторы готовили методом пропитки Al_2O_3+ZSM композиционным раствором азотной соли молибдена с последующей сушкой и прокаливанием в токе воздуха при 550°C в течение 5 ч. Содержание молибдена варьировали в пределах 1,0 – 7,0 %.

Состав исходных и образующихся соединений анализировали на хроматографе ЛХМ-8, колонка 350·0,5 см, заполненная фазой: 15% ПЭГ- 20 000, нанесенный на полисорб -1. Структура и состояние активных центров -катализаторов исследованы с помощью электронной микроскопии и дифракции электронов [5-8].

Результаты и обсуждение

Исследовано влияние температуры и длительности опыта на степень превращения метана и состав образующихся соединений в процессе его неокислительной конверсии на Mo/Al_2O_3+ZSM катализаторах с различным содержанием молибдена.

Исследования показали, что 1% Mo/Al_2O_3+ZSM – катализатор проявляет низкую активность в процессе неокислительной конверсии метана в интервале 600- 800°C.

С увеличением содержания молибдена до 3% активность катализатора повышается (табл. 1).

При $t=700^{\circ}C$ в первые 60 мин от начала реакции ($\tau =60$ мин) конверсии метана на 3% Mo/Al_2O_3+ZSM –катализаторе равна 18,7%, однако количество образующегося бензола незначительно 0,5%. По мере увеличения продолжительности протекания реакции конверсия метана снижается, выход ароматических соединений увеличивается. Т. е. имеет место период разработки (индукционный период), во время которого формируются поверхностные центры катализатора для активации молекул метана и образования ароматических соединений. При $t=700^{\circ}C$ максимальная конверсия метана устанавливается через 120 мин и составляет 19,0%. В продуктах реакции содержится 22,1% бензола. Через 150 мин после начала реакции конверсии метана = 17,4%, количество бензола – 34,6%, появляется толуол (0,6-0,8%). При дальнейшем продолжении опыта катализатор сохраняет стабильную активность: при $\tau=180$ мин конверсия CH_4 - 17,8 %, содержание бензола равно 34,6%, толуола – 0,8 %. Следует отметить, что наряду с ароматическими соединениями, образуется водород и незначительные количества оксида углерода.

Повышение температуры до $t=750^{\circ}C$ сопровождается увеличением конверсии метана: так при $\tau=60$ мин конверсия метана, вводимого в реакцию, равна 21,8%. При $\tau=90$ мин конверсия незначительно снижается – до 20,9%. Однако количество образующегося бензола в этих условиях несколько выше, чем при $700^{\circ}C$: 1,5%($\tau=60$ мин) и 10,1% ($\tau=90$ мин). Максимальная конверсия

процесса устанавливается при $\tau=180$ мин – 15,7%, содержание бензола в катализате 35,3 - 37,9%, толуола – 1,7-1,8%.

Таблица 1 – Неокислительная конверсия метана на 3% Mo/Al₂O₃+ ZSM – катализаторе

Температура, °С	τ , мин	Конверсия метана, %	Состав катализата, %			
			метан	бензол	толуол	Ксилолы
700	60	18,7	99,5	0,5		
	90	15,1	95,7	4,3		
	120	19,0	77,9	22,1		
	150	17,4	64,8	34,6	0,6	
	180	17,8	64,6	34,6	0,8	
750	60	21,8	98,5	1,5		
	90	20,9	89,9	10,1		
	120	17,7	79,3	20,7		
	150	29,8	70,1	28,9	1,0	
	180	15,7	62,9	35,3	1,8	
	210	15,2	60,4	37,9	1,7	
800	60	16,8	88,8	11,2		
	90	16,9	63,3	36,1	0,6	
	120	13,7	59,1	39,9	1,0	
	150	12,5	60,5	35,1	3,2	1,2
	190	12,9	56,3	35,6	3,3	4,8

Объемная скорость подачи метана 200ч⁻¹

Данные, представленные в таблице 1, показывают, что при $t_{оп}=800^{\circ}\text{C}$ длительность индукционного периода сокращается: уже при $\tau=60$ мин конверсия $\text{CH}_4 = 16,8\%$, в продуктах реакции обнаружено 11,2% бензола. С течением времени конверсия метана снижается, достигая стационарного состояния (12,5%) через 150 мин. от начала реакции, наряду с бензолом (35,1%) и толуолом (3,2%), появляются ксилолы (1,2%).

Таким образом, при проведении процесса на 3% Mo/Al₂O₃+ZSM –катализаторе и варьировании температуры в интервале 700-800⁰С величина стационарной конверсии метана снижается от 17,4 до 12,9%. С ростом температуры в продуктах реакции, кроме бензола, появляются его алкилпроизводные (толуол и ксилол).

Степень конверсии метана на 7% Mo/Al₂O₃ катализаторе при $t=700^{\circ}\text{C}$ и $W= (200\text{час}^{-1})$ повышается от 3,8 ($\tau=30$ мин) до 7,8% ($\tau=120$ мин), наблюдается увеличение количества бензола от 0,8 до 3,5%. Спустя 60 мин ($\tau=180$ мин) конверсия составляет 7,4%, но при этом количество бензола в катализате = 13,4%. В течение следующих 60 мин ($\tau=240$ мин) конверсия CH_4 не меняется, количество бензола несколько увеличивается – 19,4% (таблица 2). Необходимо отметить, что увеличение количества бензола при неизменной конверсии метана происходит за счет C_x - и C_xH_y – фрагментов, образующихся в первые моменты контакта метана с поверхностью катализатора [9-11].

При $t_{оп}= 750^{\circ}$ конверсия метана меняется от 10,4 ($\tau=30$ мин) до 6,4-6,9% ($\tau=180-220$ мин), количество образующегося бензола достигает 36,1-35,9%.

Рост температуры до 800⁰С оказывает положительное влияние на конверсию метана: при $\tau=90$ мин ее величина составляет 35,8%, концентрация бензола – 16,9%. Спустя 30-60 мин ($\tau=120$ мин) конверсия стабилизируется – 24,2%, количество бензола растет до 24,7% (таблица 2).

Таблица 2 - Неокислительная конверсия метана на 7% Mo/Al₂O₃+ ZSM – катализаторе

Температура, °С	τ, мин	Конверсия метана, %	Состав катализата,%			
			метан	бензол	толуол	Ксилол
700	30	3,8	99,2	0,8		
	75	6,4	96,6	3,4		
	120	7,8	96,5	3,5		
	180	7,4	92,5	7,5		
	220	7,5	80,6	19,4		
750	30	10,4	89,6	10,4		
	75	9,5	90,5	9,5		
	120	7,8	79,5	20,5		
	180	6,4	63,0	36,1	0,9	
	220	6,9	62,5	35,9	1,6	
800	90	35,8	83,1	16,9	сл	сл
	120	24,2	73,3	24,7	сл	сл
	180	22,7	77,0	22,9	сл	сл
	220	22,7	77,0	22,9	сл	сл

Объемная скорость подачи метана 200ч⁻¹

Таким образом, анализ результатов, полученных при исследовании неокислительной конверсии метана на Mo/Al₂O₃+ZSM –катализаторах с различным содержанием молибдена, показывает, что процесс имеет определенной индукционный период, длительность которого зависит от температуры. Стационарное состояние катализатора устанавливается через 90-120мин. от начала опыта. Наличие индукционного периода в процессе неокислительной конверсии метана отмечается многими исследователями [11-17]. С одной стороны, во время индукционного периода под воздействием реакционной среды формируется поверхность катализатора, т.е. устанавливается определенное окислительно-восстановительное равновесие компонентов активной фазы, стабилизируется структура и дисперсность центров, обеспечивающих активацию метана. С другой стороны, при хемосорбции метана на активных центрах катализатора имеет место диссоциация его молекулы с образованием углерода и C_xH_y – фрагментов. Причем, как показано в работах [11-17], углерод на поверхности Mo- содержащих катализаторов существует в двух формах, одна из которых блокирует кислотные центры в каналах цеолита, другая –восстанавливает кластеры молибдена и, в основном, локализуется на внешней поверхности цеолита.

Образование C-фрагментов осуществляется на наиболее активных центрах, блокируя диссоциативное направление адсорбции CH₄ – молекул, при одновременном снижении конверсии метана, и способствует усилению ассоциативных процессов с образованием ароматических соединений.

Следует отметить, что образующиеся на катализаторе углеродистые структуры вероятно обладают невысокой степенью поликонденсации, как это отмечается в [16]. Поэтому имеет место полное их удаление в процессе окислительной регенерации катализатора, проводимой нами при 550⁰С в потоке воздуха. В этих условиях не происходит разрушение кристаллической структуры цеолита.

Электронно-микроскопически исследованы дисперсность, структура и состояние активных центров Mo/Al₂O₃+ZSM катализаторов. Установлено, что на поверхности 1% Mo/Al₂O₃+ZSM катализатора присутствуют небольшие скопления плотных частиц с D≈3,0-7,0 нм и частицы с D≈20нм, имеющие признаки прямоугольной огранки, идентифицированные как ε- MoO₃ и MoO₂ соответственно. Кроме того, на поверхности катализатора обнаружены скопления с D от 7,0 до 200,0 нм, в состав которых с D≈10,0-300,0 нм.

Дисперсность 3%Mo/Al₂O₃+ZSM катализатора значительно выше, чем у содержащего 1% молибдена: на его поверхности преобладают агрегаты с 3,0-5,0 нм, состоящие из более мелких частиц. Имеются также единичные образования с D – 10,0-5,0 нм. С помощью дифракции электронов установлено, что на поверхности преобладает молибден, окисленный до 4^x-валентного состояния (MoO₂).

Увеличение концентрации молибдена в составе катализатора до 5-7 % приводит к снижению дисперсности структур. Их дисперсность колеблется в пределах 30,0-50,0 нм. В состав этих структур входят MoO₃, MoO_{2,5}(OH)_{0,5} и Mo(Si,Al)₂, MoSi₂, Mo₅Si₄, Mo₃Si, Al_{0,30}MoO₃, присутствие которых указывает на внедрение молибдена в кристаллическую структуру цеолита.

Таким образом, можно предположить, что одним из факторов, определяющих активность катализатора неокислительной конверсии метана, является дисперсность структур на его поверхности. Как следует из сопоставления экспериментальных данных, полученных при исследовании каталитических свойств Mo/Al₂O₃+ZSM – катализатора, с результатами электронной микроскопии, наиболее активны системы с преобладающим размером структур ≤ 5,0 нм.

Изучено влияние скорости подачи метана на процесс его неокислительной конверсии (таблица 3). При температуре 750⁰C и W= 100час⁻¹, индукционный период длится ~90 мин: конверсия CH₄ =20,2%, в катализате появляется 1,4% бензола. По истечении 150 мин от начала реакции конверсия метана несколько снижается (19,6%) и далее не меняется: τ=180 мин, W= 100час⁻¹ и t = 750⁰C образуется бензол (17,2%) и в следовых количествах толуол и ксилол.

Таблица 3 –Влияние объемной скорости подачи сырья на процесс неокислительной конверсии метана на 3% Mo/Al₂O₃+ZSM – катализаторе

Температура, °C	τ, мин	Конверсия метана, %	Состав катализата, %			
			метан	бензол	толуол	Ксилол
W=100 час ⁻¹						
750	90	20,2	98,6	1,4		
	120	20,2	97,7	2,3		
	150	19,6	93,7	6,3		
	180	19,8	82,8	17,2	сл	сл
800	30	25,1	96,5	3,5	сл	сл
	80	18,6	87,6	12,4	сл	сл
	120	17,0	70,1	29,9	сл	сл
	180	12,7	68,7	31,3	сл	сл
W=200 час ⁻¹						
750	60	21,8	98,5	1,5		
	90	20,9	89,9	10,1		
	120	17,7	79,3	20,7		
	150	29,8	70,1	28,9	1,0	
	180	15,7	63,0	36,1	0,9	
	210	15,2	60,4	37,9	1,7	
800	60	16,8	88,8	11,2		
	90	16,9	63,3	36,1	0,6	
	120	13,7	59,1	39,9	1,0	
	150	12,5	60,5	35,1	3,2	0,6
	190	12,9	56,3	35,6	3,3	4,8
	W=300 час ⁻¹					
750	30	10,4	97,3	0,6	сл	2,1
	90	5,4	75,3	17,8	6,9	сл
	120	5,4	61,0	37,5	1,5	сл
	180	5,7	82,8	44,3	1,9	сл
W=400 час ⁻¹						
750	30	18,1	99,9	сл		сл
	90	7,3	96,1	3,9	сл	сл
	120	4,3	65,3	33,8	0,9	сл
	180	3,3	58,8	35,5	5,7	сл

При $t=800^{\circ}\text{C}$ и $W=100\text{час}^{-1}$ при равной продолжительности процесса ($\tau=180$ мин) конверсия метана 12,7%, количество бензола в катализате – 31,3%.

Повышение скорости подачи сырья до 200ч^{-1} при $t=750^{\circ}\text{C}$ и $\tau=180$ мин несколько снижает степень конверсии метана до 15,7%, концентрацию основного продукта – до 36,1%. Аналогичная закономерность наблюдается при $t=800^{\circ}\text{C}$ и $W=200\text{час}^{-1}$.

Увеличение скорости подачи метана до 300 и 400ч^{-1} резко снижает его конверсию при неокислительной переработке на 3% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – катализаторе, например, при $\tau=180$ мин и 750°C до 5,7 и 3,3% соответственно. Согласно [13] с увеличением скорости подачи сырья, т.е. при снижении времени контакта метана с поверхностью, образование углеродистых отложений происходит достаточно быстро. При этом образуются менее однородные и более конденсированные углеродные структуры, блокирующие активным центром катализатора. В связи с этим процессе неокислительной конверсии метана предпочтительно вести при относительно невысоких объемных скоростях – $100\text{--}200\text{ч}^{-1}$

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // *Catalysis Today* 2000. V. 63 / P. 165–174;
- 2 Skutil J., Taniewski M. Some technological aspects of methane aromatization (direct and via oxidative coupling) // *Fuel Processing Technology* 2006. V. 87. P. 511–521;
- 3 Choudhary T.V., Aksoylu E., and Goodman D.W. Nonoxidative Activation of Methane // *Catalysis reviews*. 2003. Vol. 45, No. 1, pp. 151–203,
- 4 Госсен Л. П., Величкина Л. М. Экологические проблемы использования нефтегазовых запасов и получения высококачественных нефтепродуктов // *Нефтехимия*. 2012. Т.52. №2. С.154-158]
- 5 Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ.–М.: Наука, 1976.– 326с.
- 6 Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. –М.: Наука, 1960. –290 с.
- 7 Шimmel Г. Методика электронной микроскопии.–М.: Мир, 1972. –229 с.
- 8 Пиланкевич А.Н. Просвечивающая электронная микроскопия. Киев.: Наукова думка. 1975. 219с.
- 9 Исмагилов З. Р., Матус Б. В., Керженцев М. А., Цикоца Л. Т., Исмагилов И.З., Досумов К. Д., Мустафин А. Г. Конверсия метана в ценные продукты в присутствии наноструктурированных $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ катализаторов // *Нефтехимия*. 2011.Т.51. № 3. С. 186-198.
- 10 Wang, D.J.; Lunsford, J.H.; Rosynek, M.P. Characterization of a $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ catalyst for the conversion of methane to benzene. *J. Catal.* 1997, 169, 347–358.
- 11 Chen, L.Y.; Lin, L.W.; Xu, Z.S.; Li, X.S.; Zhang, T. Dehydrooligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/HZSM-5 catalyst. *J. Catal.* 1995, 157, 190–200.
- 12 Jiang, H.; Wang, L.S.; Cui, W.; Xu, Y.D. Study on the induction period of methane aromatization over $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit. *Catal. Lett.* 1999, 57, 95–102.
- 13 Weckhuysen B.V., Dingjun Wang, Rosynek M.P., and Lunsford J.H. Catalytic Conversion of Methane into Aromatic Hydrocarbons over Iron Oxide Loaded ZSM-5 Zeolites // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. V. 36, №. 2. P.
- 14 Vosmerikov A. V., Zaikovskii V. I., Korobitsyna L. L., Kozlov V. V., Arbuzova N. V., Zhuravkov S. P. Methane conversion into aromatic hydrocarbons over $\text{Ag-Mo}/\text{ZSM-5}$ catalysts // *Kinetics and Catalysis* 2011, V. 52, № 3, P. 427-433
- 15 Shepelev S.S., Ione K.G. Catalytic properties of zeolites with various structures and chemical compositions in the preparation of aromatic hydrocarbons from methane // *Reaction kinetics and catalysis letters*. – 1983. – V. 23, № 3-4. – p. 319-322.
16. Восмерилов А.В., Ечевский Г.В., Коробицына Л.Л., Барбашин Я.Е., Арбузова Н. В., Коденев Е. Г., Журавков С. П. Дезактивация Мо-содержащих цеолитов в процессе неокислительной конверсии метана // *Кинетика и катализ*. 2005. Т.46. №5. С.769-772.
17. Шетман Лю, Линиенг Ванг, Рюнтиро Ониси, Масару Ишикава Дегидроароматизация метана в бензол и нафталин на бифункциональном катализаторе $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ в присутствии добавок CO/CO_2 // *Кинетика и катализ*. 2000. Т.41. №1. С.148-160.

REFERENCES

- 1 Lunsford J. H. *Catalysis Today*, **2000**, 63 165-174 .
- 2 Skutil L , Taniewski M. *Fuel Processing Technology*, **2006**, 87,511-521.
- 3 Choudhary T.V., Aksoylu E. And Goodman D.W. *Catalysis reviews*, **2003**, 45,151-203 ,
- 4 Gossen .LP, Velichkina L.M. *Neftehimiya*, **2012**, 52, 154 -158 (in Russ).
- 5 Mirkin L.I. *Rentgenostrukturalnyy analiz*, M. : Nauka , **1976**, 326 (in Russ).
- 6 Lukyanovich V.M. *Electronay microscopy v physio- chemicheskii issledovaniya* -M . Nauka , **1960**, 290 (in Russ).
- 7 Schimmel H. *Methodi mikroskopii*, M. : Mir, **1972**, 229 (in Russ).
- 8 Pilyankevich A.N. *Prosvechivaushaya elektronnyaya mikroskopiya* . Kiev . Naukova Dumka, **1975**, 219 (in Russ).
- 9 Ismagilov Z.R. Matus B.V.,Kerzhentsev M.A. , Tsikoza L.T., Ismagilov I.Z., Dosumov K.D. , Mustafin A.G. *Neftehimia*, **2011**, 51, 186-198 (in Russ).

- 10 Wang D.J.; Lunsford J.H.; Rosynek M.P. *J. Catal.* 1997, 169, 347-358 .
11 Chen L.Y.; Lin L.W.; Xu Z.S.; Li X.S.; Zhang T. *J. Catal.* 1995, 157, 190-200
12 Jiang H.; Wang L.S.; Cui W.; Xu Y.D. *Catal. Letters*, 1999, 57, 95-102 .
13 Weckhuysen B.V., Dingjun Wang, Rosynek M.P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, 2
14 Vosmerikov A. V., Zaikovskii V. I., Korobitsyna L. L., Kozlov V. V., Arbuzova N. V., Zhuravkov S. P. *Kinetica i kataliz*, 2011, 52, 427-433 (in Russ).
15 Shepelev S.S., Ione K.G. *Reaction kinetics and catalysis letters*, 1983, 23, 319-322 .
16 Vosmerikov A.V., Echevsky G.V., Korobitsyna L.L., Barbashin YE, Arbuzov N.V., Kodenev EG, Zhuravkov S.P. *Kinetica i kataliz*, 2005, 46, 769 -772 (in Russ).
17 Shetian Liu, Wang Linsheng, Ryuntiro Onishi, Masaru Ishikawa. *Kinetica i kataliz*, 2000, 41, 148 – 160 (in Russ).

Резюме

Б. Туктин, Л.Б. Шаповалова, Р.И. Егизбаева, Л.В. Комашко

(Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты)

ҚҰРАМЫНДА МО-БАР КАТАЛИЗАТОРЫНДА МЕТАНДЫ АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕРГЕ ТОТЫҚТЫРМАЙ КОНВЕРСИЯЛАУ

Метан конверсиясының өзгеріске ұшырауына тәжірибе температурасы мен ұзақтығының әсері $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ катализатор қатысында тотықтырмай өңдеу процесінде түзілген қосылыстар құрамы зерттелді.

Тірек сөздері: метан, ZSM цеолит, катализатор.

Summary

Tuktin B., Shapovalova L.B., Egizbatva R.I., Komashko L.V.

(Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky)

NON-OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO AROMATIC HYDROCARBONS ON MONOMETALLIC MOLYBDENUM CATALYSTS

The influence of temperature and duration of the experience on the non-Oxidizing conversion of methane and the composition of the compounds formed in the process of conversion to a $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ catalysts containing different amounts of molybdenum.

Keywords: methane, zeolite ZSM, catalyst.

Поступила 01.11.2013 г.

УДК 541.128.,66.094.187.3.,547.261

Б. ТУКТИН, Л.Б. ШАПОВАЛОВА, Р.И. ЕГИЗБАЕВА, А.А. ШАПОВАЛОВ

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

НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ И $\text{Mo} - \text{Co} /\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОМ ZSM

Аннотация

Исследовано влияние температуры и длительности опыта на степень конверсии метана и состав образующихся соединений в процессе его неокислительной переработки на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ и $\text{Mo} - \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ катализаторах.

Ключевые слова: метан, ZSM цеолит, катализатор.

Тірек сөздері: метан, ZSM цеолит, катализатор.

Keywords: methane, zeolite ZSM, catalyst.

Ароматические углеводороды, в особенности бензол, толуол, этилбензол и ксилолы, являются важными химическими продуктами массового производства в нефтехимической промышленности. В настоящее время ароматические соединения в основном получают из фракций нефти, используя процессы каталитического реформинга и каталитического крекинга. Однако по мере того, как мировые запасы нефти уменьшаются, возрастает потребность альтернативных источников ароматических углеводородов. Одним возможным альтернативным источником получения ароматических углеводородов служит метан, который является основным компонентом природного газа и биогаза. Начиная с 90-х годов прошлого века, проводятся исследования по прямому преобразованию CH_4 в бензол. Ароматизация метана является частью более широкой проблемы ароматизации алканов. Ароматизация n-алканов преследует двойную цель: получение высокооктанового жидкого топлива и отдельных ароматических углеводородов для нефтехимического синтеза [1-4].

В данной работе представлены результаты изучения процесса неокислительной конверсии метана на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ и $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ катализаторах. Исследовано влияние температуры и продолжительности проведения реакции на степень превращения метана и состав образующихся соединений.

Экспериментальная часть

Исследован процесс неокислительной конверсии метана на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ и $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ – катализаторах. Процесс проводили в установке проточного типа при варьировании температуры в пределах $600 - 800^\circ\text{C}$ и $P = 0,1$ МПа, соотношение метан : аргон = 1 : 1. Объемная скорость подачи метана 200ч^{-1}

Катализаторы готовили методом пропитки $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ композиции водными растворами азотнокислых солей молибдена и кобальта с последующей обработкой в токе воздуха при 550°C в течение 5 ч.

Состав исходных и образующихся соединений анализировали на хроматографе ЛХМ-8, колонка $350 \cdot 0,5$ см, фазой; 15% ПЭГ- 20 000, нанесенного на полисорб -1. Структура и состояние активных центров катализаторов исследованы с помощью ТПД аммиака и ИК-спектроскопии [5-6].

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены данные о влиянии температуры и продолжительности проведения процесса на степень превращения и состав образующихся соединений при его неокислительной конверсии в ароматические углеводороды на $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ – катализаторе. Установлено, что в отличие от монометаллического $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ уже при температуре 600°C и $\tau=60$ мин конверсия CH_4 равна 46,9%. В продуктах реакции обнаружен бензол, содержание которого в катализате равно 2,0%. Через 150 мин от начала реакции конверсия метана снижается до 37,1 % ($C_{\text{бензола}} = 9,8\%$).

Процесс стабилизируется, конверсия метана далее практически не меняется: при $\tau=240$ мин ее величина равна 36,8%, количество образующегося бензола = 10,7%.

При $t=650^\circ$ стабильная конверсия метана составляет ~ 32,3-32,8%, причем не меняется длительное время (5,5 час). Количество образующегося бензола достигает 42,1%.

При 700°C – конверсия в первые 150 мин повышается до 48,2% (от 41,9% при $\tau = 60$ мин). Более длительная продолжительность процесса сопровождается некоторым понижением количества превращенного метана: – до 42,1% при $\tau=330$ мин. Выход бензола при этом растет экстремально от 1,1 ($\tau=60$ мин) до 39,6% ($\tau=240$ мин), затем снижается до 32,2% ($\tau=330$ мин)

При температуре опыта 750°C максимальная конверсия CH_4 , равная 44,7%, достигается при продолжительности опыта 90 мин. Затем начинает снижаться. Однако даже по прошествии длительного времени ($\tau=270$ мин) конверсия метана остается достаточно высокой – 29,7%. Максимальный выход бензола 46,7- 47,5% наблюдается при $\tau=150-210$ мин, но незначительно снижается при дальнейшем продолжении опыта – 42,5% ($\tau=270$ мин).

При повышении температуры до 800° имеют место аналогичные закономерности протекания процесса ароматизации метана. Максимальная конверсии $\text{CH}_4 = 41,7\%$ устанавливается при $\tau=120$ мин, уменьшаясь через 5 часов после начала опыта до 35,3% ($\tau=300$ мин). Выход бензола растет от

7,7% ($\tau=90$ мин) до 43,4% ($\tau=180$ мин), оставаясь постоянным длительное время: при $\tau=300$ мин содержание бензола в катализате равно 44,0%.

Таблица 1 – Неокислительная конверсия метана на Mo-Co/Al₂O₃ +ZSM-катализаторе

Температура, °C	τ , мин	Конверсия метана, %	Состав катализата, %			
			метан	бензол	толуол	ксилол
600	60	46,9	98,0	2,0		
	90	33,3	91,7	6,0		2,3
	150	37,1	89,9	9,8	0,4	
	180	34,9	90,2	8,5		1,3
	240	36,8	89,3	10,7		
650	110	32,3	95,7	1,6	2,7	
	180	33,8	81,3	18,4		
	220	24,8	64,1	35,2	0,2	
	260	32,7	60,9	37,5	0,9	
	300	32,3	58,5	40,4		
700	330	32,8	56,9	42,1		
	60	41,9	98,9	1,1		2,0
	90	38,2	88,3	9,0	0,7	
	120	46,7	81,9	15,9	0,8	1,4
	150	48,2	67,3	29,1	0,3	0,48
	210	40,3	65,4	34,0	0,6	
	240	47,7	57,7	39,6	0,9	1,9
750	300	30,9	62,3	37,0	0,8	
	330	42,1	67,2	32,2	0,7	
	35	39,9	99,2	0,8		
	60	38,5	86,4	10,3		
	90	44,7	70,8	28,6	0,6	
	120	42,7	50,8	44,8	4,4	
	150	37,3	50,6	46,7	2,7	
	180	36,4	50,0	46,2	4,0	
800	210	38,4	48,7	47,5	3,8	
	240	32,3	51,4	44,9	3,7	
	270	29,7	54,5	42,5	3,0	
	90	36,4	92,3	7,7		
	120	41,7	72,3	27,7		
	150	35,8	59,6	39,5	0,9	
	180	36,9	55,8	43,4	0,9	
	210	32,0	57,1	42,0	0,9	
	240	38,1	53,5	45,3	1,2	
	300	35,3	54,8	44,0	1,2	

Объемная скорость подачи метана 200ч⁻¹

Следует отметить, что наряду с ароматическими соединениями, при неокислительной переработке метана на Mo-Co/Al₂O₃ +ZSM – катализаторе образуется водород и незначительные количества оксидов углерода.

Анализ данных, приведенных в таблице 1, показывает, что при равной продолжительности опыта, например 240 мин, с ростом температуры опыта от 600 до 700⁰С конверсия CH₄ растет от 36,8 до 47,7%, понижалась до 38,1% при 800⁰С. В этих условиях количество образующихся бензола растет от 10,7 до 45,3%. Кроме того, при 800⁰С в катализате обнаружен толуол (1,2%).

Специальными опытами было показано, что после регенерации в течение 2^х часов при 550⁰С в токе воздуха катализатор Mo-Co/ Al₂O₃+ZSM практически не теряет активность (таблица 2). При равной продолжительности опыта до и после регенерации (например, при $\tau=180$ мин) конверсия CH₄ равна 36,9 и 38,0 % соответственно, количество бензола 43,4 и 45,4% соответственно.

При температуре 700⁰С проведены длительные испытания катализатора Mo-Co/ Al₂O₃+ZSM на стабильность в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды (таблица 3). Полученные результаты показывают, что катализатор сохраняет активность в течение

длительного времени. Максимальная конверсия метана, равная 50,7-51,4%, устанавливается при продолжительности опыта 390-430 мин. Спустя 11 часов ($\tau=660$ мин), ее величина составляет 31,1%. Следует отметить, что количество образующихся ароматических соединений мало меняется в течение длительной работы катализатора и колеблется в пределах 41,0-43,0 %.

Таблица 2 – Неокислительная конверсия метана на Mo-Co/Al₂O₃ +ZSM – катализаторе до и после его регенерации

Температура, °С	τ , мин	Конверсия метана, %	Состав катализата, %			
			метан	бензол	толуол	ксилол
800	90	36,4	92,3	7,7		
	120	41,7	72,3	27,7		
	150	35,8	59,6	39,5	0,9	
	180	36,9	55,8	43,4	0,9	
	210	32,0	57,1	42,0	0,9	
	240	38,1	53,5	45,3	1,2	
	310	35,3	54,8	44,0	1,2	
800 (после регенерации)	45	42,7	97,1	2,9		
	60	44,9	78,9	25,1		
	90	36,7	52,3	46,5	1,0	0,2
	120	24,0	56,3	40,5	0,9	2,4
	180	38,0	49,8	45,4	2,2	2,6
	250	29,2	62,4	35,8	1,8	
	320	23,7	62,6	34,3	3,1	

Объемная скорость подачи метана 200ч⁻¹Таблица 3 – Изучение стабильности Mo-Co/Al₂O₃ +ZSM – катализатора в процессе неокислительной конверсии метана

Температура, °С	τ , мин	Конверсия метана, %	Состав катализата, %			
			метан	бензол	толуол	ксилол
700	60	41,9	98,9	1,1		2,0
	90	38,2	88,3	9,0	0,7	
	120	46,7	81,9	15,9	0,8	1,4
	155	48,2	67,3	29,1	0,3	0,48
	210	40,3	65,4	34,0	0,6	
	245	47,7	57,7	39,6	0,9	1,9
	330	42,1	67,2	32,2	0,7	
	360	45,2	55,8	41,0	1,9	7,4
	390	50,7	49,6	41,6	2,4	1,9
	430	51,4	49,9	42,2	3,8	4,5
	510	38,6	64,9	33,0	2,1	
	540	29,5	54,5	43,8	1,7	
	580	30,0	54,7	42,8	2,5	
	620	30,2	54,0	43,1	2,8	
	660	31,1	55,4	41,4	3,2	

Объемная скорость подачи метана 200ч⁻¹

Сравнение результатов, полученных при исследовании процесса ароматизации метана на монометаллическом Mo/Al₂O₃ +ZSM и биметаллическом Mo-Co/Al₂O₃ +ZSM – катализаторах, показывает, что модифицирование монометаллического молибденсодержащего катализатора введением кобальта, повышает его активность и продолжительность времени стабильной работы (таблицы 1 и 4).

Таблица 4 - Неокислительная конверсия метана на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ – катализаторе.

Температура, °С	τ , мин	Количество поглощенного метана, %	Состав катализата, %			
			метан	бензол	толуол	Ксилолы
700	60	18,7	99,5	0,5		
	90	15,1	95,7	4,3		
	120	19,0	77,9	22,1		
	150	17,4	64,8	34,6	0,6	
	180	10,8	64,6	34,6	0,8	
750	60	21,8	98,5	1,5		
	90	20,9	89,9	10,1		
	120	17,7	79,3	20,7		
	150	29,8	70,1	28,9	1,0	
	180	15,7	62,9	35,3	1,8	
	210	15,2	60,4	37,9	1,7	
800	60	16,8	88,8	11,2		
	90	16,9	63,3	36,1	0,6	
	120	13,7	59,1	39,9	1,0	
	150	12,5	60,5	35,1	3,2	1,2,
	190	12,9	56,3	35,6	3,3	4,8
Объемная скорость подачи метана 200ч^{-1}						

Активность катализаторов связана со структурой поверхности, фазовым составом и состоянием модифицирующих добавок. Удельная поверхность и суммарный объем пор $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM}$ катализатора, определенные методом БЭТ, равны $344,7 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,36 \text{ мл}/\text{г}$, а $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ катализатора $320,0 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,28 \text{ мл}/\text{г}$ соответственно. На $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM}$ катализаторе преобладают поры с $D = 0,2 \text{ нм}$, на $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ катализаторе – $0,2$ и $0,55-0,75 \text{ нм}$. Таким образом, сравнение этих величин показывает, что активность катализатора практически не зависит от размера поверхности, объема и размера пор.

Поведение цеолитсодержащих катализаторов в большей степени зависят от природы компонентов, структуры и состояния активных центров. В работах [7-10] отмечалось, что кислотно-основные характеристики катализаторов имеют существенное значение для процесса неокислительной конверсии метана. Кислотные характеристики $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM}$ катализатора исследованы методом температурно–программированной десорбции аммиака. Методом ТПД показано, что аммиак на монометаллическом молибденсодержащем катализаторе адсорбируется в трех формах. Слабоадсорбированный аммиак десорбируется с $t_{\text{max}} = 160^\circ\text{C}$, более прочно связанный аммиак десорбируется при $t_{\text{max}} = 200-350$ и 450°C . Количество их – $14,17$, $6,49$ и $10,36 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{NH}_3/\text{г}$ катализатора соответственно. Суммарная кислотность равна $31,02 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{NH}_3/\text{г}$ катализатора.

Введение кобальта в состав $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM}$ меняет кислотные характеристики катализатора: температурные максимумы десорбции аммиака смещаются в область более высоких значений до 195 , $220-370$ и 460°C . Количество NH_3 адс. составляет $11,55 \cdot 10^{-4}$ (195°C); $5,42 \cdot 10^{-4}$ ($220-370^\circ\text{C}$), и $9,88 \cdot 10^{-4}$ (460°C) моль $\text{NH}_3/\text{г}$ катализатора. Суммарное количество аммиака, десорбирующегося с поверхности $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM}$ -катализатора, равно $26,85 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{NH}_3/\text{г}$ катализатора, т.е. несколько ниже, чем для $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM}$.

Эти результаты согласуются с данными ИК – спектроскопии молекулы-зонда CO . В ИК-спектрах оксида углерода, хемосорбированного на поверхности $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM}$ катализатора при 250°C , имеются п.п. 2155 и 2120 см^{-1} , относящиеся к CO , линейно адсорбированному на M^{H^+} -центрах, которые, в соответствии с [6], могут работать как льюисовские кислотные центры. При повышении температуры адсорбции CO на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM}$ до 350°C наблюдается смещение п.п. 2195 , 2140 см^{-1} .

В ИК-спектрах молекулы – зонда CO , хемосорбированной на поверхности биметаллического $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ катализатора при 250°C , имеются интенсивные п.п. при 2150 и 2125 см^{-1} – характеризующие линейную адсорбцию CO на M^{H^+} -центрах. При повышении температуры

адсорбции CO на Mo-Co/Al₂O₃+HZSM до 350 °C происходит смещение п.п. до 2160 и 2135 см⁻¹. и наблюдается снижение их интенсивности. После вакуумирования в ИК-спектре обнаружены п.п. 3600-3000, 2900-2800, 1600 и 1080 см⁻¹

Таким образом, модифицирование Mo/Al₂O₃ +ZSM – катализатора введением кобальта, меняет кислотные характеристики монометаллической системы, повышая активность и продолжительность времени стабильной работы в процессе неокислительной конверсии метана.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // *Catalysis Today* 2000. V. 63 / P. 165–174;
- 2 Skutil L, Taniewski M. Some technological aspects of methane aromatization (direct and via oxidative coupling) // *Fuel Processing Technology* 2006. V. 87. P. 511–521;
- 3 Choudhary T.V., Aksoylu E., and Goodman D.W. Nonoxidative Activation of Methane // *Catalysis reviews*. 2003. Vol. 45, No. 1, pp. 151–203.
- 4 Госсен Л. П., Величкина Л. М. Экологические проблемы использования нефтегазовых запасов и получения высококачественных нефтепродуктов // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 2. С. 154-158]
- 5 Ющенко В.В., Захаров А.Н., Романовский Б.В. О применении метода температурно-программированной десорбции к исследованию кислотных свойств высококремнистых цеолитов // *Кинетика и катализ*. - 1986. - Т. 27, № 2.-С. 474-478.
- 6 Паукштитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Наука. Новосибирск, 1992, 254с
- 7 Восмерилов А.В., Ечевский Г.В., Коробицына Л.Л., Барбашин Я.Е., Арбузова Н. В., Коденев Е. Г., Журавков С. Дезактивация Мо-содержащих цеолитов в процессе неокислительной конверсии метана // *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 46. № 5. С. 769-772
- 8 Восмерилов А. В., Зайковский В.И., Коробицына Л. Л., Ечевский Г. В., Козлов В. В., Барбашин Я. Е., Журавков С. П. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на Ni–Mo/ZSM-5 катализаторах // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50. № 5. С. 755-763
- 9 Восмерилов А. В., Ечевский Г. В., Коробицына Л. Л., Арбузова Н. В., Коденев Е. Г., Величкина Л. М., Журавков С. П. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на W-содержащих пентасилах // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 3. С. 432-437
- 10 Vosmerikov A. V., Zaikovskii V. I., Korobitsyna L. L., Kozlov V. V., Arbuzova N. V., Zhuravkov S. P. Methane conversion into aromatic hydrocarbons over Ag-Mo/ZSM-5 catalysts // *Кинетика и катализ*, 2011, V. 52, № 3, P. 427-433.

REFERENCES

- 1 Lunsford J. H. *Catalysis Today*, **2000**, 63, 165-174.
- 2 Skutil L, Taniewski M. *Fuel Processing Technology*, **2006**, 87, 511-521.
- 3 Choudhary T.V., Aksoylu E., Goodman D.W. *Catalysis Reviews*, **2003**, 45, 151-203.
- 4 Gossen L.P., Velichkina L.M. *Neftekhimiya*, **2012**, 52, 154 -158 (in Russ)
- 5 Yushchenko V., Zakharov A., Romanovsky B.V. *Kinetics and Catalysis*, **1986**, 27, 474-478 (in Russ).
- 6 Paukshtits E.A. *Infrakrasnaya spektroskopija v geterogennom kislotno-osnovnom katalize*. Nauka., **1992**, 254 (in Russ).
- 7 Vosmerikov A.V., Echevsky G.V., Korobitsyna L.L., Barbashin Y.E., Arbuzov N.V., Kodenev E.G., Zhuravkov S.P. *Kinetics i kataliz*, **2005**, 46, 769 -772 (in Russ).
- 8 Vosmerikov A.V., Zaikovskii V.I., Korobitsyna L. L., Echevsky G.V., Kozlov V., Barbashin J.E., Zhuravkov S. P. *Kinetics i kataliz*, **2009**, 50, 755-763 (in Russ).
- 9 Vosmerikov A.V., Echevsky G.V., Korobitsyna L.L., Arbuzov N.V., Kodenev E.G., Velichkina L.M., Zhuravkov S.P. *Kinetics i kataliz*, **2007**, 48, 432-437 (in Russ)
- 10 Vosmerikov A. V., Zaikovskii V. I., Korobitsyna L. L., Kozlov V. V., Arbuzova N. V., Zhuravkov S. P. *Kinetics i kataliz*, **2011**, 52, 427-433 (in Russ).

Резюме

Б. Түктин, Л.Б. Шаповалова,, Р.И.Егізбаева, А.А. Шаповалов

(Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы)

ZSM ЦЕОЛИТІМЕН ПРОМОТОРЛАНҒАН MO/AL₂O₃ ЖӘНЕ MO-CO/AL₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЫНА
МЕТАНДЫ АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕРГЕ ТОТЫҚТЫРМАЙ КОНВЕРСИЯЛАУ

Метанның өзгеріске ұшырауына тәжірибе температурасы мен ұзақтығының әсері және Mo/Al₂O₃, Mo-Co/Al₂O₃ катализатор қатысында тотықтырмай өңдеу процесінде түзілген қосылыстар құрамы зерттелді.

Тірек сөздері: метан, ZSM цеолит, катализатор.

Summary

B. Tuktin, L.B. Shapovalova, R.I.Egizbaeva, A.A. Shapovalov

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

NON-OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO AROMATIC HYDROCARBONS ON MO/AL₂O₃
AND MO-CO/AL₂O₃ CATALYSTS PROMOTED BY ZEOLITE ZSM

The influence of temperature and duration of the experience on the non-Oxidizing conversion of methane and the composition of the compounds formed in the course of its processing on Mo/Al₂O₃ and Mo-Co/Al₂O₃ catalyst.

Keywords: methane, zeolite ZSM, catalyst.

Поступила 07.11.2013 г.

ӨОЖ 543.544:54.03:54.01

*Н.О. АППАЗОВ, Н.И. АҚЫЛБЕКОВ,
Д.Ж. НИЯЗОВА, М.І. СЫЗДЫҚБАЕВ, Р.Ә. НАРМАНОВА*

(Қорқыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, Қызылорда қ.)

**ҚҰМКӨЛ МҰНАЙЫНЫҢ ҚҰРАМЫН
ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Аннотация

Заманауи физика-химиялық талдау әдістерін қолдану арқылы Құмкөл кеніші мұнайының физика-химиялық қасиеттері, құрамындағы асфальтендер мен шайырлардың мөлшері, шығу тегі (пристанның фитанға қатынасы арқылы) және фракциялық құрамы зерттелді. Адсорбциялық бағаналы хроматография көмегімен мұнай құрамындағы асфальтендер мен шайырлардан тазартылды. Хромато-масс спектрометрия әдісімен мұнайдың толық құрамы анықталып, ондағы қосылыстардың мөлшері ішкі нормализация тәсілімен есептелді. Масс-спектрлердің кітапханасы ретінде NIST-08 базасы қолданылды. Алынған хроматограммадағы 2,6,10,14-тетраметилпентадеканның 2,6,10,14-тетраметилгексадеканға қатынасы арқылы зерттелген мұнайдың шығу тегі табылды. Зерттелген мұнай шығу тегі бойынша жағалауға жақын теңіз табанында түзілген. Мұнайдың фракциялық құрамы имитациялық дистилляция әдісі арқылы зерттелді. Алынған өнімдердің жану жылулары және мұнайдан алынған бензиннің октан саны анықталды және оны жоғарылату мақсатында этил спирті қолданылды. Зерттеу нәтижесінде алынған нәтижелер мұнайды өңдеуде қолданыс табуы мүмкін.

Тірек сөздер: Құмкөл кен орны, мұнай, хроматография, имитациялық дистилляция, пристан, фитан, октан саны, мұнай өнімдері, калориметрия.

Ключевые слова: Кумкольское месторождение, нефть, хроматография, имитационная дистилляция, пристан, фитан, октановое число, нефтепродукты, калориметрия.

Keywords: Kumkol oilfield, petroleum, chromatography, simulation distillation, pristane, phytane, octane ratio, oil products, calorimetry.

Мұнай-ғаламдық экономиканың негізгі ресурстарының бірі, әрі қазіргі заманғы өнеркәсіптік органикалық синтездің негізгі шикізат көзі болып табылады. Мұнай құрамына бес негізгі элемент – көміртек (82-87%), сутек (11-14%), күкірт (0,1-5%), оттегі (0,1-2%) және азот (0,01-3%) кіретін күрделі заттардан тұрады. Көмірсутектер (алкандар, циклоалкандар, арендер) мұнайдың негізгі компоненттері болып табылады, ал гетероорганикалық қосылыстар негізінен ауыр фракцияларда, әсіресе шайыр-асфальтендік бөлігінде шоғырланған [1-2]. Қазіргі таңда барлық синтезделетін органикалық заттардың 90%-дан астамы мұнайдан алынады [3].

Мұнайдың химиялық және фракциялық құрамын зерттеу мұнай өндеудің барынша тиімді кешенін таңдауға, оларды үлгілеуге, мұнай өндеу қондырғыларының қуатын негіздеуге, мұнай генезисі жайлы ұғымды дамытуға және мұнай геологиясының мәселелерін шешу үшін өте маңызды.

Осы мақсат үшін бұл жұмыста Құмкөл кеніші мұнайының құрамын және қасиеттерін зерттеу нысаны ретінде алынды.

Эксперимент

Мұнайдың тығыздығы белгілі әдіс арқылы мұнай денсиметрі көмегімен анықталды [4]. Мұнайдың құрамындағы асфальтендер мен шайырлардың мөлшері силикагель және Al_2O_3 сорбенттері арқылы өткізіп анықталды, элюент ретінде гексан қолданылды. Ол үшін шыны бағананы силикагельмен толтырып үстіне аз мөлшерде Al_2O_3 ұнтағы салынып салмағы өлшенді, оған зерттелетін мұнай құйылып гексанмен элюирленді. Процесті жүргізіп болғаннан кейін бағананың салмағы өлшеніп, құрамындағы асфальтендер мен шайырлардың үлесі анықталды.

Фракциялық құрам Varian 450 GC газды хроматографы (Нидерланды) көмегімен иммитациялық дистилляция арқылы анықталды. Хроматографиялау жағдайы: буландырғыш температурасы 100-ден 350⁰C-ға дейін минутына 15⁰C-ге көтеріледі, 350⁰C-де 23,33 мин тұрады, жалпы уақыт 40 мин, колонка термостатының температурасы 35-тен 350⁰C-ге дейін, минутына 10⁰C-ге көтеріледі, 350⁰C-де 8,50 мин тұрады, жалпы уақыт 40 мин, детектордың температурасы 350⁰C. Детектор ретінде жалынды-ионизациялық детектор қолданылды. Хроматографиялық колонка ұзындығы 10 м (SimDist).

Мұнайдың толық құрамы Agilent 7890A/5975C хромато-масс спектрометрі (АҚШ) көмегімен анықталды. Хроматографиялау жағдайы: буландырғыш температурасы 350⁰C, колонка термостаты 70-тен 290⁰C-ге дейін минутына 4⁰C-ге көтеріледі, 290⁰C-де 30 мин тұрады, жалпы анализ уақыты 80 мин. Детектор ретінде масс-спектрометр қолданылды, масс-спектрлер Scan режимінде алынды. Хроматографиялық бөлу «Hewlett Packard» фирмасының HP-5MS капиллярлы колонкасында іске асырылды, колонка ұзындығы – 30 м, ішкі диаметрі – 0,25 мм, қозғалмайтын фаза қабатының қалыңдығы 0,25 мкм.

Мұнайдың құрамындағы өнімдердің шығымын анықтау мақсатында атмосфералық қысымда бензин және керосин фракциясы айдалып алынды, айдау шыршалы дефлегматор көмегімен іске асырылды.

Бензиннің октан саны ОКТАН-ИМ (РФ) қондырғысының көмегімен анықталды.

Өнімдердің жылу бергіштік қасиеті ІКА-WERKE фирмасының С2000 калориметрі (Германия) көмегімен зерттелді.

Нәтижелер және талдау

Мұнайдың тығыздығы мұнай денсиметрі көмегімен анықталды, оның шамасы 20⁰C-де 0,8114 г/мл-ге тең. Адсорбциялық бағаналы хроматография әдісі көмегімен мұнай құрамындағы асфальтендер мен шайырлардың үлесі 12,3% болатындығы анықталды.

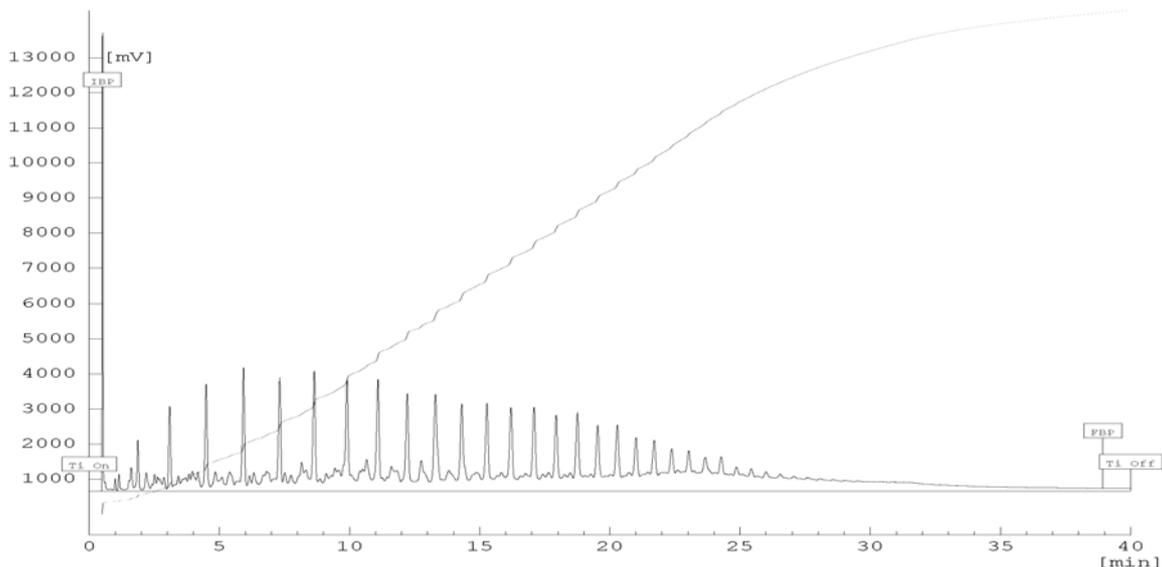
Мұнайдың физика-химиялық қасиеттері белгілі әдіспен анықталды [4], мәліметтер 1-кестеде келтірілген.

1-кесте – Құмкөл мұнайының физика-химиялық қасиеттері

Көрсеткіш атауы	Мәндер
Хлорлы тұздар концентрациясы, мг/дм ³	55,0
Судың массалық үлесі, %	-
Тығыздық, г/см ³ , 20 ⁰ C-де	0,8114
Механикалық қоспалардың массалық үлесі, %	0,012
Күкірттің массалық үлесі, %*	0,073912
Кинематикалық тұтқырлық 20 ⁰ C-де, мм ² /с	6,0387
Динамикалық тұтқырлық, МПа·с	0,0049
Жұмсару және кату температурасы, ⁰ C	+ 9 ⁰ C
*Мұнай құрамындағы күкірттің массалық үлесі рентген-флюоресцентті спектрометрия көмегімен Спектроскан Макс-GV қондырғысында (РФ) анықталды.	

Әрі қарай асфальтендер мен шайырлардан тазартылған мұнайдың фракциялық (иммитациялық дистилляция арқылы) және толық құрамы мен шығу тегі (хромато-масс спектрометрия) анықталды.

Имитациялық дистилляция әдісімен анықталған Құмкөл мұнайының фракциялық құрамы жайлы мәліметтер 2-кесте мен 1-суретте келтірілген



1-сурет – Құмкөл мұнайының фракциялық құрамы

2-кесте – Құмкөл мұнайының фракциялық құрамы

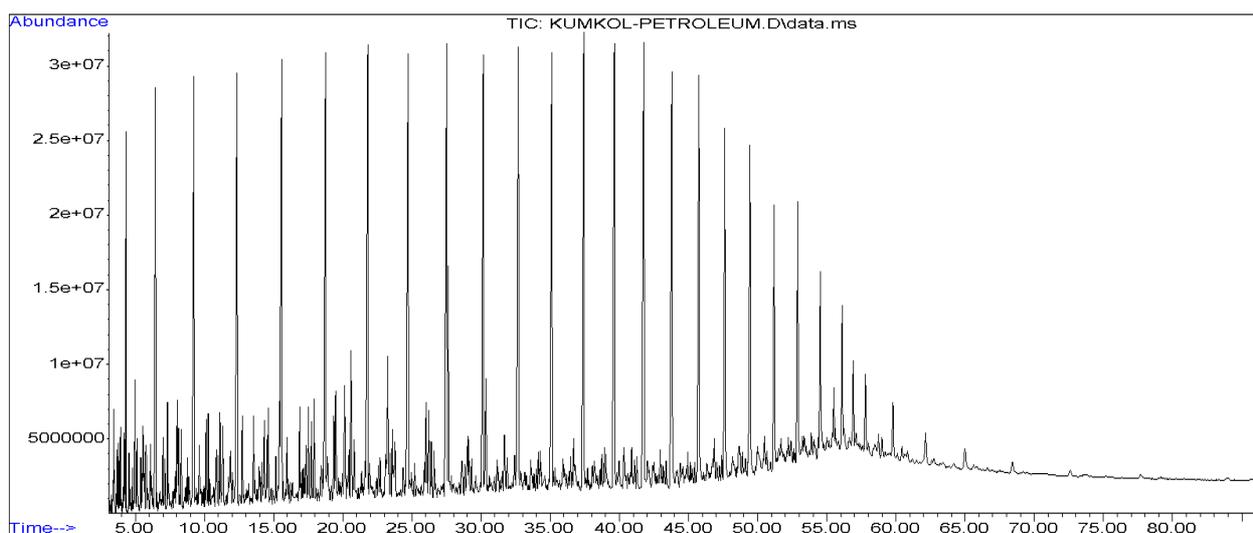
№	Шығым, %	Қайнау температурасы, °C
1	0%	66,6
2	1%	67,3
3	2%	69,1
4	5%	142,7
5	10%	175,4
6	50%	345,0
7	90%	519,2
8	95%	564,0
9	98%	613,2
10	99%	636,5
11	100%	649,4

Мұнайдың толық құрамы жайлы мәлімет 3 кесте және 2 суретте келтірілген. Асфальтендер мен шайырлардан тазартылған мұнайдың құрамындағы қосылыстардың саны 228-ге тең екендігі анықталды.

3-кесте – Құмкөл мұнайының толық құрамы

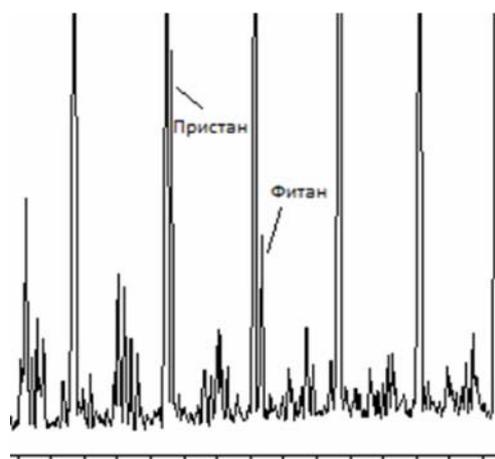
Алкандар, масс. %	Циклоалкандар, масс. %	Арендер, масс. %	Басқа да қосылыстар, масс. %
80,45	6,83	5,45	7,27

3-кестеден Құмкөл мұнайының құрамында көмірсутектердің жалпы мөлшері 92,73%-ды құрайтындығын байқауға болады, 7,27% әртүрлі күкіртті, оттекті, азотты, галоидты қосылыстардан тұрады.



2-сурет – Құмкөл мұнайының хроматограммасы

Әдеби мәліметтерде [5-6] мұнайлардағы пристанның (2,6,10,14-тетраметилпентадекан) фитанға (2,6,10,14-тетраметилгексадекан) қатынасы арқылы олардың шығу тегін анықтауға болады. Егер пристанның фитанға қатынасы 3 немесе одан жоғары болатын болса ол құрлықта түзілген болып есептеледі, ал 1 немесе одан төмен болатын болса ол теңіз табанында түзілген, екеуінің аралығындағы болса жағалауға жақын теңіз табанында түзілген болып есептеледі. Біздің алған мәліметіміз (3-сурет) бойынша пристанның фитанға қатынасы – 1,8-ге тең, сол себепті Құмкөл кенішінің мұнайы жағалауға жақын теңіз табанында түзілген деген қорытынды жасауға болады.



3-сурет – Құмкөл мұнайының құрамындағы пристан мен фитанның қатынасы (хроматограмма)

Құмкөл мұнайынан алынған бензиннің көлемдік үлесі 26,8% (33-180⁰С), керосиннің көлемдік үлесі 11,2%-ды (180-250⁰С) құрайды. Алынған бензинін зерттеу октан санының шамасы 72,4-ке, ал моторлы октан санының шамасы 71,1-ге тең екенін көрсетті. Алынған бензиннің жану жылуы 46,679 кДж/г, керосин мен мазуттың жану жылулары 45,500 және 31,414 кДж/г-ға тең екендігі анықталды (4-кесте).

4-кесте – Мұнай өнімдерінің қасиеттері

№	Өнім атауы	Шығымы, көлем.,%	Қайнау температурасы, °С	Зерттеу октан саны	Жану жылуы, кДж/г
1	Бензин	26,8	33-180	72,4	46,679
2	Керосин	11,2	180-250	-	45,500
3	Мазут	62,0	-	-	31,414

Құмкөл мұнайынан алынған бензиннің октан санының мәні төмен болғандықтан оны көтеру мақсатында әртүрлі қатынаста абсолюттелген техникалық этил спиртіні қосу арқылы бензиннің октан саны жоғарылатылды, мәліметтер 5-кестеде келтірілген.

5-кесте – Мұнайдан алынған бензиннің октан санын жоғарылату

№	Қосылған спирттің мөлшері, көлемдік үлес, %	Бензиннің октан саны	
		Зерттеу октан саны	Моторлы октан саны
1	0	72,4	71,1
2	1	74,9	75,6
3	2	85,2	79,4
4	3	91,3	83,3
5	4	94,8	85,3
6	5	96,5	86,6
7	6	98,9	88,5
8	7	100	89,6

Осылайша, Құмкөл кеніші мұнайының құрамындағы асфальтендер мен шайырлардың мөлшері адсорбциялық бағаналы хроматография әдісімен, хромато-масс спектрометрия көмегімен толық құрамы, иммитациялық дистилляция арқылы фракциялық құрамы және де мұнай құрамындағы пристан мен фитанның қатынасы арқылы оның шығу тегі анықталды. Зерттелген мұнайдың құрамында алкандар 80,45%-ды, циклоалкандар 6,83%-ды, ароматты көмірсутектер 5,45%-ды, көмірсутектердің күкіртті, оттекті, азотты, галоидты және т.б. қосылыстары 5,87%-ды құрайды. Мұнайдың шығу тегі бойынша жағалауға жақын теңіз табанында түзілгендігі табылды. Мұнайды айдау арқылы өнімдер алынып, олардың құрамы мен қасиеттері зерттелді. Алынған бензиннің зерттеу октан санының шамасы 72,4-ке, жану жылуы 46,679 КДж/г-ға, керосин мен мазуттың жану жылулары 45,500 КДж/г және 31,414 КДж/г-ға сәйкес анықталды. Бензиннің октан санын жоғарылату мақсатында абсолюттелген техникалық спирт пайдаланылды. Алынған мәліметтер мұнай өңдеуде қолданыс табуы мүмкін.

ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Суербаев Х.А., Нарманова Р.А., Аппазов Н.О., Жаксылыкова Г.Ж. Химия и технология нефти и газа. Учебное пособие. – Алматы: Полиграфическая фирма «Инжу-маржан», 2011. – 152 с.
- 2 Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
- 3 Чердабаев Р.Т. Нефть: Вчера, сегодня, завтра. – Алматы: 2009. – 352 с.
- 4 Рыбак Б.М. Анализ нефти. М.: Гостоптехиздат, 1962. – 889 с.
- 5 Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Углеводороды нефти и их анализ методом газовой хроматографии: Учебное пособие. – М.: МАКС Пресс, 2010. – 240 с.
- 6 Н.О. Аппазов, Д.Ж. Ниязова, Н.И. Ақылбеков, М.И. Сыздықбаев, Р.Ә. Нарманова. Ақшабұлақ мұнайының құрамын және қасиеттерін зерттеу // ЕҰҰ Хабаршысы. Жаратылыстыну-техникалық ғылымдар сериясы. – 2013.-№4(95) II ч. – Б. 345-349.

REFERENCES

- 1 Suerbaev H.A., Narmanova R.A., Appazov N.O., Zhaksylykova G.Zh. *Himija i tehnologija nefiti i gaza. Uchebnoe posobie. Almaty: Poligraficheskaja firma «Inzhu-marzhan», 2011, 152.*
- 2 Safieva R.Z. *Fizikohimija nefiti. Fiziko-himicheskie osnovy tehnologii pererabotki nefiti. M.: Himija, 1998, 448.*
- 3 Cherdabaev R.T. *Neft': Vchera, segodnja, zavtra. Almaty, 2009, 352.*
- 4 Rybak B.M. *Analiz nefiti. M.: Gostoptehizdat, 1962, 889.*
- 5 Gordadze G.N., Giruc M.V., Koshelev V.N. *Uglevodorody nefiti i ih analiz metodom gazovoj hromatografii: Uchebnoe posobie. M.: MAKS Press, 2010, 240.*
- 6 N.O. Appazov, D.Zh. Niyazova, N.I. Akyllbekov, M.I. Syzdykbaev, R.A. Narmanova. *EUU Habarshysy. Zharatylstanu-tehnikalyk gylymdar serijasy. 2013, 4(95) II ch., B. 345-349.*

Резюме

Н.О. Аппазов, Н.И. Акылбеков, Д.Ж. Ниязова, М.И. Сыздыкбаев, Р.А. Нарманова

(Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, г. Кызылорда)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ НЕФТИ КУМКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Применением современных физико-химических методов анализа исследованы физико-химические свойства, содержание асфальтенов и смол, происхождение (по соотношению пристана к фитану) и фракционный состав нефти Кумкольского месторождения. С помощью колоночной адсорбционной хроматографии нефть был очищен от асфальтенов и смол. Методом хромато-масс спектрометрии изучен детальный состав нефти, количественный состав соединений содержащихся в нефти вычислены способом внутренней нормализации. В качестве библиотеки масс-спектров использована база NIST-08. Из полученной хроматограммы по соотношению 2,6,10,14-тетрамethylпентадекана к 2,6,10,14-тетрамethylгексадекану найдено происхождение нефти. Исследованная нефть является прибрежно-морского происхождения. Фракционный состав нефти и полученных из нее продуктов исследован имитационной дистилляцией. Были определены теплота сгорания полученных продуктов и октановое число бензина. Для повышения октанового числа бензина применен этиловый спирт. Полученные результаты могут быть применены при переработке нефти.

Ключевые слова: Кумкольское месторождение, нефть, хроматография, имитационная дистилляция, пристан, фитан, октановое число, нефтепродукты, калориметрия.

Summary

N.O. Appazov, N.I. Akylbekov, D.Zh. Niyazova, M.I. Syzdykbaev, R.A. Narmanova

(Korkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda)

INVESTIGATION OF COMPOSITION AND FEATURES OF THE KUMKOL OILFIELD

By the application of modern physical and chemical methods of the analysis were determined physical and chemical features, pyrobitumen and tar content, origin (as for pristane to phytane) and fractional composition of Kumkol oilfield. By means of a columnar adsorptive chromatography oil it was cleared from pyrobitumen and tar content. Detailed combination of oil was determined using chromate-mass spectrometer, quantitative constitution of compounds containing in oil calculated by internal normalization. Base NIST-08 was used as a mass spectra library. Origin of oil was found out of obtained chromatogram ratio 2,6,10,14- tetramethylpentadecane to 2,6,10,14-tetramethylhexadecane. Fractional composition of oil and its products were examined by simulation distillation. Warmth of combustion of the received products and gasoline octane ratio were defined. Ethanol is applied to increase of octane ratio of gasoline. Obtained results can be applied while oil refining.

Keywords: Kumkol oilfield, petroleum, chromatography, simulation distillation, pristane, phytane, octane ratio, oil products, calorimetry.

Поступила 14.11.2013 г.

УДК 577.4:550.41:66.097:661(004.8)

ШОМАНОВА Ж.К.¹, БРОДСКИЙ А.Р.²,
САФАРОВ Р.З.³, НОСЕНКО Ю.Г.³, ШАПОВАЛОВ А.А.²

(¹Павлодарский государственный педагогический институт; ²Институт органического катализа и электрохимии им.Д.И.Сокольского; ³Инновационный Евразийский университет)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА БЭТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Аннотация

Выполнен анализ адсорбционных свойств композитных катализаторов на основе отходов производства Аксуского завода ферросплавов методом БЭТ. Выявлены изменения адсорбционных свойств катализаторов. Обнаружено, что стадия термообработки в ходе приготовления способствует значительному увеличению удельной площади поверхности.

Ключевые слова: адсорбционные свойства, завод ферросплавов, термообработка, отходы.

Кілт сөздер: адсорбциялық қасиеттер, феррокорытынды зауыты, термоөңдеу, қалдықтар.

Keywords: the adsorptive properties, plant of ferroalloys, heat treatment, waste.

Наращивание индустриального потенциала страны неизбежно приводит к увеличению количества вредных выбросов и промышленных отходов, что крайне оказывает крайне отрицательное воздействие на состояние окружающей среды в регионах. Прямое влияние на здоровье человека оказывает экологическая обстановка. Вопросы утилизации промышленных отходов все более остро поднимаются на всех уровнях во всех слоях общества. Использование отходов производства в качестве вторичного сырья при невозможности сокращения их количества является оптимальным путем утилизации. При этом реализуется принцип безотходной или малоотходной технологии.

Ранее нами был изучен состав отходов хранящихся на территории золошламонакопителя Аксуского завода ферросплавов [1]. Обнаруженное значительное количество металлов переменной валентности, а также элементов, формирующих потенциально пригодный композитный состав с развитой поверхностью, позволило выдвинуть предположение о возможности использования данного вида отходов для получения ценных катализаторов для различных нефтехимических процессов.

Гетерогенный катализатор, приготовленный из массы отходов отобранных с территории золошламонакопителя АЗФ исследовали в сравнении на двух этапах приготовления: первый образец – в виде порошка без формования и температурной обработки, второй образец – гранулированный прокаленный катализатор.

В данной работе отражены результаты исследования адсорбционных свойств приготовленных образцов катализаторов методом БЭТ.

Экспериментальная часть

Исследование поверхности проводили путем низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ на установке "AccuSorb" американской фирмы "Micromeritics". Навеску образца (0,1 г.) помещали в специальную ампулу, затем вакуумировали при 200 °С в течение 3-4 часов. Определение поверхности исследуемого катализатора проводили измерением адсорбции азота при температуре –196 °С [2]. С помощью компьютерной программы, входящей в комплект прибора, проводили расчет пористости по изотермам адсорбции и десорбции азота в порах образца.

Результаты и их обсуждение

Важным свойством катализаторов является удельная поверхность и пористая структура. Определение пористой структуры информирует о развитости внутренней поверхности катализаторов, а также о диффузионных явлениях, характеризующих степень причастности внутренней поверхности к каталитическому процессу. Так же как и химический состав

катализатора, пористая структура является важным свойством, обуславливающим качество катализаторов [3].

Результаты исследований катализаторов показали, что максимальной удельной поверхностью ($S_w = 116,5184 \text{ м}^2/\text{г}$) и общим объемом пор ($V_{\text{ads max}} = 98,46632 \text{ мл/г}$) обладает гранулированный катализатор. В порошковом катализаторе, наблюдаются более низкие показатели по данным характеристикам ($S_w = 7,019654 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{\text{ads max}} = 22,21623 \text{ мл/г}$). На рисунке 1 изображено распределение пор по размерам порошкообразного катализатора. Из данного рисунка видно, что порошкообразный образец характеризуется малым количеством мелких пор диаметром около 20 \AA . В отличие от порошкообразного катализатора, в гранулированном катализаторе (рисунок 2) общее количество пор (20 \AA) значительно возрастает, что подтверждается большим количеством адсорбированного азота ($98,46 \text{ мл/г}$). Увеличение числа пор может быть связано с испарением ряда летучих компонентов при приготовлении катализатора на стадии высокотемпературного прокаливания. При этом повышается степень аморфности поверхности катализатора, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

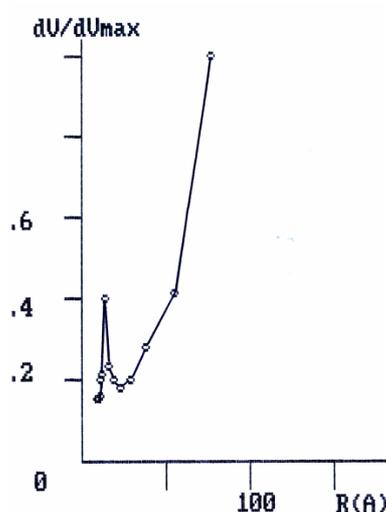


Рисунок 1 – Распределение пор по их радиусам на порошковом катализаторе

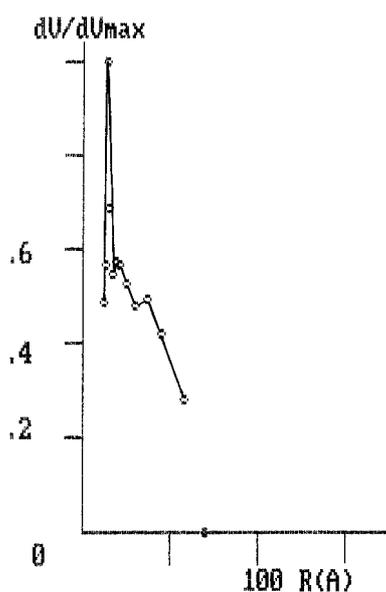


Рисунок 2 – Распределение пор по их радиусам на гранулированном катализаторе

Таким образом, полученные результаты подтверждают активирующее действие стадии прокаливания за счет увеличения степени дисперсности активной фазы катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шоманова Ж.К., Ташмухамбетова Ж.Х., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г., Калиакпаров А.Г., Шоманов А.С. Элементный анализ отходов производства АЗФ // Известия национальной академии наук РК. Серия химии и технологии. – 2013. – №1. – С. 35-41.
- 2 Андерсон Р. Экспериментальные методы исследования катализа. - М.: Мир, –1972. – 480 с.
- 3 Фасман А. Б. Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов / А. Б. Фасман, Д. В. Сокольский. – Алма-Ата: АН КазССР, – 1968. – 76 с.

REFERENCES

- 1 Shomanova Zh.K., Tashmuhambetova Zh.H., Safarov R.Z., Nosenko Ju.G., Kaliakparov A.G, Shomanov A.S. Jelementnyj analiz othodov proizvodstva AZF // Izvestija nacional'noj akademii nauk RK. Serija himii i tehnologii. – 2013. – №1. – S. 35-41.
- 2 Anderson R. Jeksperimental'nye metody issledovaniya kataliza. - M.: Mir, –1972. – 480 s.
- 3 Fasman A. B. Struktura i fiziko-himicheskie svojstva skeletnyh katalizatorov / A. B. Fasman, D. V. Sokol'skij. – Alma-Ata: AN KazSSR, – 1968. – 76 s.

Резюме

Шоманова Ж.К., Бродский А.Р., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г.

(¹Павлодар мемлекеттік педагогикалық институты; ²Д. И. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты.; ³Еуразиялық инновациялық университеті)

КОМПОЗИТТЫҚ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ АДСОРБЦИЯ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ ҮШІН БЭТ ТӘСІЛІН КОЛДАНУ

Ақсу феррокорытпа зауыт өндіріс қалдықтарының негізінде композиттық катализаторлардың адсорбция қасиеттерінің БЭТ тәсілімен талдауы жасаған. Катализаторлардың адсорбция қасиеттерінің өзгерістері анықталған. Термоөңдеу кезеңі катализаторды даярлау процесінде бет алаңыны ауданының жоғарылауына себептеседі.

Кілт сөздер: адсорбциялық қасиеттер, тірек феррокорытпа зауыты, термоөңдеу, қалдықтар.

Summary

Shomanova Zh.K., Brodsky A.R., Safarov R.Z., Nosenko Yu.G.

USING OF BET METHOD FOR RESEARCHING OF ADSORPTION PROPERTIES OF COMPOSITION CATALYST»

(¹Pavlodar state teacher training college; ²institute an organic catalysis and electrochemistry of D.I.Sokolsky; ³innovativeEuroasian university)

The analysis of adsorption properties of based on wastes of Aksu Ferroalloy plant composition catalyst using the BET method have been executed. Changes of adsorption properties of catalysts are revealed. The heating stage at preparation lead to significant increase of specific surface area have been revealed.

Keywords:

Поступила 15.09.2013 г.

УДК 577.4:550.41:66.097:661(004.8)

Ж.К. ШОМАНОВА¹, А.Р. БРОДСКИЙ², Р.З. САФАРОВ³, Ю.Г. НОСЕНКО³

(¹Павлодарский государственный педагогический институт; ²Институт органического катализа и электрохимии им.Д.И.Сокольского; ³Инновационный Евразийский университет)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Аннотация

Выполнен анализ композитных катализаторов на основе отходов производства Аксуского завода ферросплавов. Выявлены изменения электронного состояния железа на поверхности приготовленных катализаторов. Обнаружено, что после гранулирования и термообработки железо на поверхности катализатора находится в более однородной форме – преимущественно в виде иона Fe^{2+} .

Ключевые слова: адсорбционные свойства, завод ферросплавов, термообработка, отходы.

Тірек сөздер: адсорбциялық қасиеттер, ферроқорытпа зауыты, термоөңдеу, қалықтар.

Keywords: the adsorptive properties, plant of ferroalloys, heat treatment, waste.

Исследование элементного состава отходов производства Аксуского ферросплавного завода рентгеноспектральным методом показало, что в их состав входят различные каталитически активные элементы (Cr, Mn, Fe) в достаточном количестве [1]. В связи с этим были приготовлены катализаторы на основе золо-шламовой массы для испытания в различных нефтехимических каталитических процессах.

Для выявления свойств и строения катализаторов применяли ряд физико-химических методов. Рентгенофазовый анализ показал достаточно высокое содержание соединений железа в поверхностной металлической фазе. Для более детального изучения форм железа, присутствующих на поверхности исследуемых катализаторов, применяли метод Мессбауеровской спектроскопии.

Экспериментальная часть

Сравнивали два образца: необработанную золо-шламовую массу, а также катализатор, приготовленный на основе золо-шламовой массы, формованный и прошедший термообработку.

Приготовление катализатора осуществляли следующим образом: увлажнённый образец катализатора подвергали формованию с помощью экструдера в виде небольших гранул диаметром 1,2-1,5мм, затем сушили при 100-150 °С в течение 5 часов при скорости подъема температуры 25-30 °С/час и прокаливали при температурах 200 °С (1час), 300 °С (1час), 400 °С (1час) и 500 °С в течение пяти часов. Прокаливание, как правило, проводят при температуре более высокой, чем температура каталитической реакции.

Использование метода Мессбауеровской спектроскопии основано на возможностях, связанных с определением электронной структуры исследуемых [2]. Метод высокоэффективен при идентификации соединений как в индивидуальном виде, так и находящихся в виде смесей; установлении валентности (степени окисления) элемента в исследуемом соединении, его спинового состояния, координационного числа, степени ковалентности химических связей; позволяет исследовать формирование ближнего и дальнего порядков в процессах кластеро- и кристаллообразования [3].

Мессбауеровский спектроскопический анализ образцов катализаторов проводился на спектрометре СМ 2201 при 293К. Источником служил Co^{57} в матрице хрома. Мессбауэровские спектры обрабатывались на ПК методом «наименьших квадратов».

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлена мессбауеровская спектрограмма образца порошкового катализатора. На данной спектрограмме обнаруживаются два секстета и два дублета. Секстет 1

соответствует форме, близкой по параметрам к γ -Fe₂O₃ (маггемит, предположительно замещенная форма). Секстет 2 соответствует форме, близкой по параметрам к ϵ -FeOOH (предположительно замещенная форма; возможно общая формула (Fe_{1-x}M_x)OOH, где M – Mg, Al, Si, Ti, Cr и т.д.). Дублет 1 отвечает железу в валентном состоянии Fe²⁺. Дублет 2 – состоянию Fe³⁺.

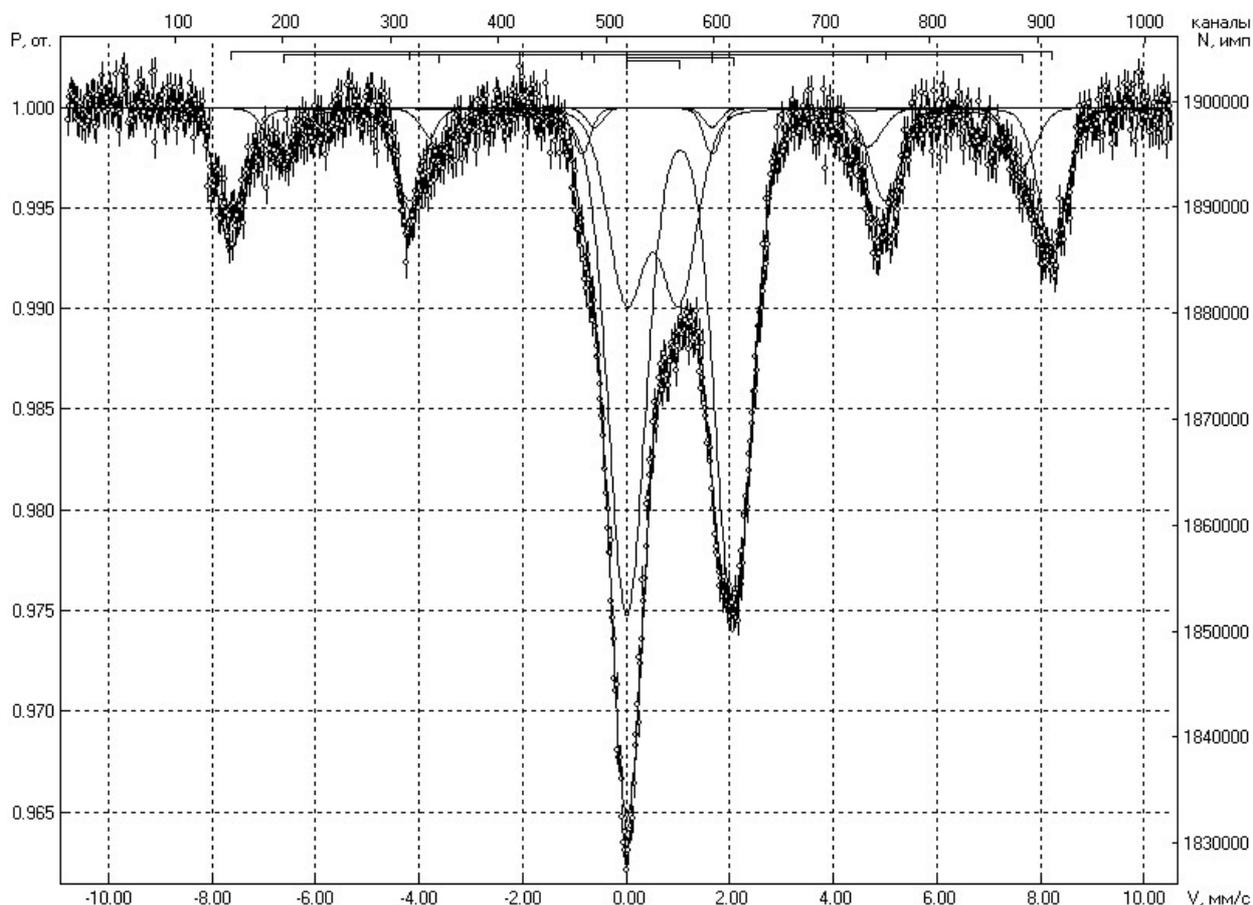


Рисунок 1 – Спектрограмма образца порошкового катализатора

Данные спектрометрического анализа образца порошкового катализатора представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Данные спектрометрического анализа образца порошкового катализатора

№	Имя	Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	S отн., %	G, мм/с
1	Sextet 1	0.36	-0.10	493	21	0.6534
2	Sextet 2	0.52	-0.01	443	9	0.6534
3	Doublet 1	1.04	2.06		51	0.8428
4	Doublet 2	0.51	1.00		19	0.8428

На рисунке 2 представлена мессбауэровская спектрограмма образца гранулированного катализатора. На спектрограмме обнаруживаются только два дублета. Дублет 1 отвечает железу в валентном состоянии Fe²⁺. Дублет 2 – состоянию Fe³⁺.

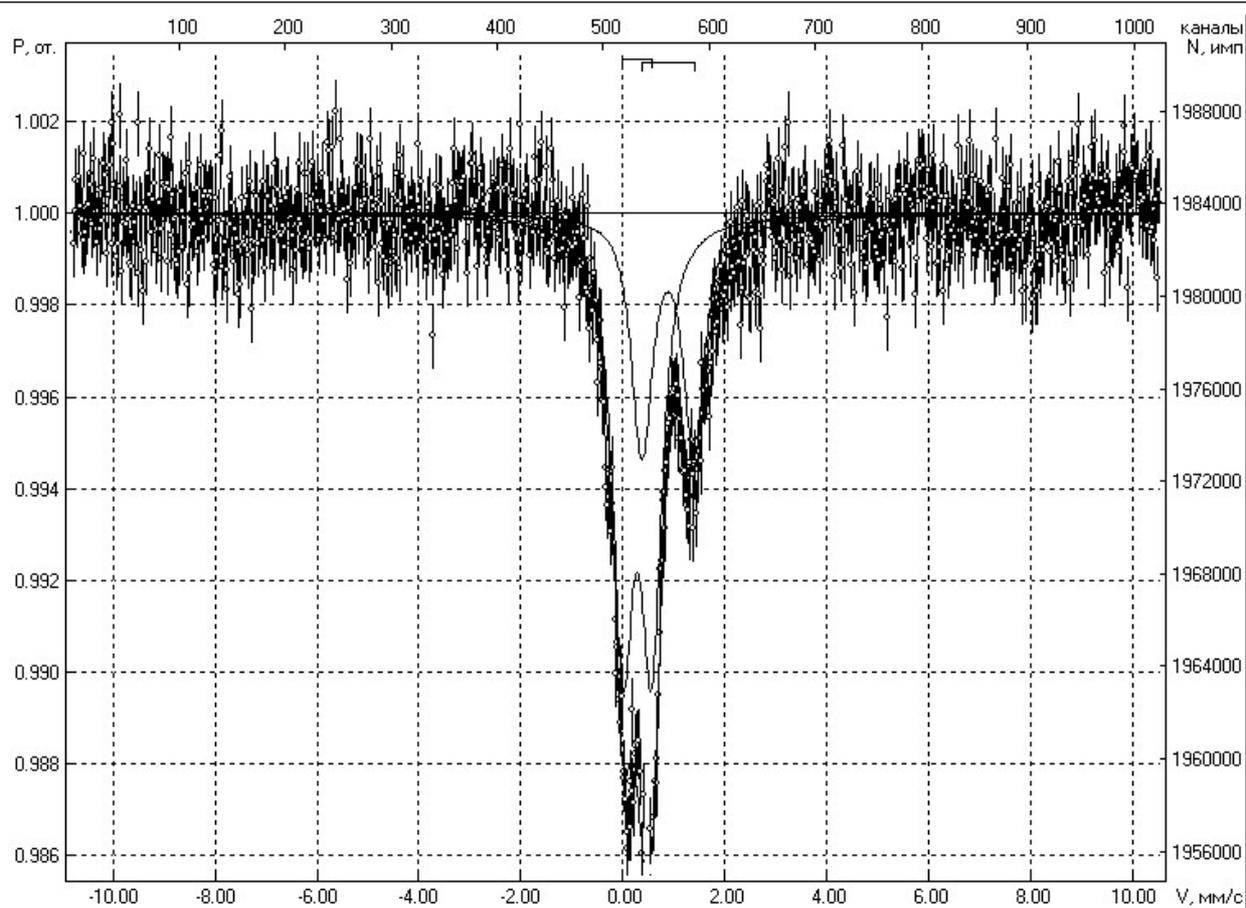


Рисунок 2 – Спектрограмма образца гранулированного катализатора

Данные спектрометрического анализа образца гранулированного катализатора представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Данные спектрометрического анализа образца гранулированного катализатора

№	Имя	$I_s, \text{мм/с}$	$Q_s, \text{мм/с}$	S отн., %
1	Doublet 1	0,28	0,56	64
2	Doublet 2	0,89	1,04	36

Таким образом, мессбауэровская спектроскопия позволяет установить, что после гранулирования и термообработки железо на поверхности катализатора находится в более однородной форме – преимущественно в виде иона Fe^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шоманова Ж.К., Ташмухамбетова Ж.Х., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г., Калиакпаров А.Г., Шоманов А.С. Элементный анализ отходов производства АЗФ // Известия национальной академии наук РК. Серия химии и технологии. – 2013. – №1. – С. 35-41.
- 2 Гольданский В.И., Макаров Е.Ф. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. – М.: Мир, 1970. – 504 с.
- 3 Фабричный П.Б., Похолок К.В. Мессбауэровская спектроскопия и ее применение для химической диагностики неорганических материалов. Конспект курса лекций для студентов старших курсов и аспирантов химического факультета – М.: МГУ, 2008. – 141 с.

LITERATURA

- 1 Shomanova Zh.K., Tashmuhambetova Zh.H., Safarov R.Z., Nosenko Ju.G., Kaliakparov A.G., Shomanov A.S. Jelementnyj analiz othodov proizvodstva AZF // Izvestija nacional'noj akademii nauk RK. Serija himii i tehnologii. – 2013. – №1. – S. 35-41.

2 Gol'danskij V.I., Makarov E.F. Himicheskie primenenija messbaujerovskoj spektroskopii. – М.: Mir, 1970. – 504 s.

3 Fabrichnyj P.B., Pohlak K.V. Messbaujerovskaja spektroskopija i ee primenenie dlja himicheskoj diagnostiki neorganicheskih materialov. Konspekt kursa lekcij dlja studentov starshih kursov i aspirantov himicheskogo fakul'teta –М.: MGU, 2008. – 141 s.

Резюме

Шоманова Ж.К., Бродский А.Р., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г.

(¹Павлодар мемлекеттік педагогикалық институты; ²Д. И. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты.; ³Еуразиялық инновациялық университеті)

ҚҰРАМЫНДА ТЕМІР БАР КОМПОЗИТТІК КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ ҮШІН МЕССБАУЭР СПЕКТРОСКОПИЯ ТӘСІЛДЕРІНІҢ ҚОЛДАНЫЛУЫ

Ақсу феррокорытпа зауыт қалдықтарының өндіру негізінде композиттық катализаторлардың талдауы жасалған. Жасалған катализаторлардың сыртында темірдің электрондық күйінің өзгерістері анықталған. Түйіршіктеу және термоөңдеу кезеннен кейін катализатор сыртындағы темір тым біртекті құрылысында табылды – көбінесе Fe²⁺ ионы түрінде.

Тірек сөздер: адсорбциялық қасиеттер, феррокорытпа зауыты, термоөңдеу, қалықтар.

Summary

Shomanova Zh.K., Brodsky A.R., Safarov R.Z., Nosenko Yu.G.

(¹Pavlodar state teacher training college; ²institute an organic catalysis and electrochemistry of D.I.Sokolsky; ³innovativeEuroasian university)

«USING OF MESSBAUER SPECTROSCOPY FOR IRON CONTAINING COMPOSITION CATALYSTS»

Analysis of manufacture wastes of Aksu Ferroalloy plant have been executed. Changes of electron condition of iron on catalyst surface are revealed. After granulation and heating iron on catalyst surface is in more homogenic form (mainly as Fe²⁺) have been revealed.

Keywords: the adsorptive properties, plant of ferroalloys, heat treatment, waste.

Поступила 12.11.2013 г.

МАЗМҰНЫ

<i>Пірәлиев Қ.Ж., Ысқақова Т.Қ., Малмақова А.Е., Толысбаев Е.Б.</i> 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанның жаңа туындыларының биологиялық белсенділігін болжау.....	3
<i>Доспаев Д.М., Фигуринене И.В., Лу Н.Ю., Доспаев М.М.</i> Айнымалы тоқты электролиз жағдайында сілтілі-хлоридтік ортадағы мыс электродының анодтық еруі.....	7
<i>Доспаев Д.М., Фигуринене И.В., Доспаев М.М., Квон С.С.</i> Мыс тотығуын циклды вольтамперометр әдісімен зерттеу және бейтарап электролитте айнымалы тоқты электролизбен эквивалентті мыс тотығын синтездеу	16
<i>Баешов Ә.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т., Жұрынов М.Ж.</i> Темір электродтарын өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау арқылы темір сульфатын алу.....	24
<i>Баешов Ә.Б., Мырзабеков Б.Ә., Иванов Н.С.</i> Күкірт қышқылы ерітіндісінде Те(VI) иондарының қатты электродтардағы электрохимиялық қасиеті	29
<i>Сасықова Л.Р., Масенова А.Т., Башева Ж.Т., Қасенова Д.Ш., Байтазин Е., Қалықбердиев М., Фролова О.</i> Сутектің жоғары қысымында динитрофенолдарды сутектендіруді зерттеу.....	33
<i>Сасықова Л.Р., Масенова А.Т., Жұмақанова А.С., Куженов А.Т. Башева Ж.Т., Қасенова Д.Ш., Байтазин Е., Үсенов А.</i> HZSM-5 және HҮ цеолиттері негізіндегі катализаторларда анилинді этанолмен алкилдеу.....	35
<i>Сасықова Л.Р., Масенова А.Т., Гильмундинов Ш.А., Рахметова К.С., Башева Ж.Т., Бунин В.Н., Қасенова Д.Ш.</i> Марганец негізіндегі катализаторларда көміртек тотығы мен көмірсутектердің тотығуы.....	38
<i>Түктин Б., Шаповалова Л.Б., Егізбаева Р.И., Комашко Л.В.</i> Құрамында Мо-бар катализаторында метанды ароматты көмірсутектерге тотықтырмай конверсиялау.....	40
<i>Түктин Б., Шаповалова Л.Б., Егізбаева Р.И., Шаповалов А.А.</i> ZSM цеолитімен промоторланған Мо/Al ₂ O ₃ және Мо-Со/Al ₂ O ₃ катализаторына метанды ароматты көмірсутектерге тотықтырмай конверсиялау.....	46
<i>Аппазов Н.О., Ақылбеков Н.И., Ниязова Д.Ж., Сыздықбаев М.І., Нарманова Р.Ә.</i> Құмкөл мұнайының құрамын және қасиеттерін зерттеу.....	52
<i>Шоманова Ж.К., Бродский А.Р., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г., Шаповалов А.А.</i> Композиттік катализаторлардың адсорбция қасиеттерін зерттеу үшін БЭТ тәсілін қолдану.....	58
<i>Шоманова Ж.К., Бродский А.Р., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г.</i> Құрамында темір бар композиттік катализаторларды зерттеу үшін мессбауэр спектроскопия тәсілдерінің қолданылуы.....	61

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Правив К.Д., Искакова Т.К., Малмакова А.Е., Толысбаев Е.Б.</i> Прогноз биологической активности новых производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана.....	3
<i>Доспаев Д.М., Фигуринене И.В., Лу Н.Ю., Доспаев М.М.</i> Анодное растворение медного электрода в хлоридно-щелочной среде в условиях переменного тока.....	7
<i>Доспаев Д.М., Фигуринене И.В., Доспаев М.М., Квон С.С.</i> Изучение окисления меди методом циклической вольтамперометрии и синтез оксида меди(II) переменного тока электролизом в нейтральном электролите.....	16
<i>Баешов А.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т., Журинов М.Ж.</i> Получение сульфата железа при поляризации железных электродов трехфазным переменным током.....	24
<i>Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э., Иванов Н.С.</i> Электрохимическое поведение Te(VI) на твердых электродах в сернокислой среде.....	29
<i>Сасыкова Л.Р., Масенова А.Т., Башева Ж.Т., Касенова Д.Ш., Байтазин Е., Калыкбердиев М., Фролова О.</i> Исследование восстановления динитрофенолов при повышенном давлении водорода.....	33
<i>Сасыкова Л.Р., Масенова А.Т., Жумаканова А.С., Куженов А.Т. Башева Ж.Т., Касенова Д.Ш., Байтазин Е., Усенов А.</i> Алкилирование анилина этанолом на цеолитных катализаторах на основе HZSM-5 и HY.....	35
<i>Сасыкова Л.Р., Масенова А.Т., Гильмундинов Ш.А., Рахметова К.С., Башева Ж.Т., Бунин В.Н., Касенова Д.Ш.</i> Окисление оксида углерода и углеводородов на катализаторах на основе марганца.....	38
<i>Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Комашко Л.В.</i> Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на монометаллических молибденсодержащих катализаторах.....	40
<i>Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Шаповалов А.А.</i> Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на Mo/Al ₂ O ₃ и Mo - Co /Al ₂ O ₃ катализаторах, промотированных цеолитом ZSM.....	46
<i>Аппазов Н.О., Акылбеков Н.И., Ниязова Д.Ж., Сыздыкбаев М.И., Нарманова Р.А.</i> Исследование состава и свойств нефти кумкольского месторождения.....	52
<i>Шоманова Ж.К., Сафаров Р.З., Бродский А.Р., Носенко Ю.Г., Шаповалов А.А.</i> Применение метода БЭТ для изучения адсорбционных свойств композитного катализатора.....	58
<i>Шоманова Ж.К., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г., Бродский А.Р.</i> Применение методов мессбауэровской спектроскопии для исследования железосодержащих композитных катализаторов.....	61

CONTENTS

<i>Praliev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.Ye., Tolysbaev Ye.B.</i> Prediction of the biological activity of new derivatives of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes.....	3
<i>Dospaev D.M., Figurinene I.V., Lu N.J., Dospaev M.M.</i> Anodic dissolution of copper chloride electrode in an alkaline medium in AC-electrolysis.....	7
<i>Dospaev D.M., Figurinene I.V., Dospaev M.M., Kwon S.S.</i> Study of copper oxidation using cyclic voltammetry and synthesis of copper oxide (II) AC-electrolysis in neutral electrolyte.....	16
<i>Bayeshov A.B., Sarbayeva M.T., Sarbayeva G.T., Zhurinov M.Zh.</i> The production FeSO ₄ by polarisation of the three-phase industrial current.....	24
<i>Bayeshov A.B., Myrzabekov B.E., Ivanov N.S.</i> Electrochemical behavior Te(VI) in the firmament electrodes in sulfuric acid.....	29
<i>Sassykova L.R., Massenova A.T., Basheva Zh.T., Kassenova D.Sh., Baitazzin E.A., Kalykberdyev M.K., Phrolova O.</i> Research of dinitrophenols reduction at the raised pressure of hydrogen.....	33
<i>Sassykova L.R., Massenova A.T., Basheva Zh.T., Zhumakanova A.C., Kuzhenov T., Kassenova D.Sh., Baitazzin E.A., Usenov A.K.</i> Alkylation aniline by ethanol on zeolite catalysts on the basis of HZSM-5 and HY.....	35
<i>Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Basheva Zh.T., Bunin V.N., Kassenova D.Sh.</i> Oxidation of carbon oxide and hydrocarbons on the catalysts on the base of manganese.....	38
<i>Tuktin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Komashko L.V.</i> Non-oxidative conversion of methane to aromatic hydrocarbons on monometallic molybdenum catalysts.....	40
<i>Tuktin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Shapovalov A.A.</i> Non-oxidative conversion of methane to aromatic hydrocarbons on Mo/Al ₂ O ₃ and Mo-Co/Al ₂ O ₃ catalysts promoted by zeolite ZSM.....	46
<i>Appazov N.O., Akylbekov N.I., Niyazova D.Zh., Syzdykbaev M.I., Narmanova R.A.</i> Investigation of composition and features of the Kumkol oilfield.....	52
<i>Shomanova Zh.K., Brodsky A.R., Safarov R.Z., Nosenko Yu.G., Shapovalov A.A.</i> Using of BET method for researching of adsorption properties of composition catalyst.....	58
<i>Shomanova Zh.K., Brodsky A.R., Safarov R.Z., Nosenko Yu.G.</i> Using of Messbauer spectroscopy for iron containing composition catalyst.....	61

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ ЖУРНАЛОВ НАН РК

В журналах публикуются научные статьи и заметки, экспресс-сообщения о результатах исследований в различных областях естественно-технических и общественных наук.

Журналы публикуют сообщения академиков НАН РК, а также статьи других ученых, **представленные** действительными членами НАН РК (академиками НАН РК), несущими ответственность за достоверность и значимость научных результатов и актуальность научного содержания рекомендуемых работ.

Представленные для опубликования материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Содержать результаты оригинальных научных исследований по актуальным проблемам в области физики, математики, механики, информатики, биологии, медицины, геологии, химии, экологии, общественных и гуманитарных наук, ранее не опубликованные и не предназначенные к публикации в других изданиях. Статья сопровождается разрешением на опубликование от учреждения, в котором выполнено исследование и **представлением** от академика НАН РК.

2. Статья представляется в одном экземпляре. Размер статьи не должен превышать 5-7 страниц (статьи обзорного характера – до 15 стр.), включая аннотацию в начале статьи перед основным текстом, которая должна отражать цель работы, метод или методологию проведения работы, результаты работы, область применения результатов, выводы (**аннотация** не менее 1/3 стр. через 1 компьютерный интервал, 12 пт), таблицы, рисунки, список литературы (12 пт через 1 компьютерный интервал), напечатанных в редакторе Word 2003, шрифтом Times New Roman 14 пт, с пробелом между строк 1,5 компьютерных интервала, поля – верхнее и нижнее 2 см, левое 3 см, правое 1,5 см. Количество рисунков – не более пяти. В начале статьи вверху слева следует указать индекс УДК. Далее посередине страницы прописными буквами (курсивом) – инициалы и фамилии авторов, должность, степень, затем посередине строчными буквами – название организации(ий), в которой выполнена работа и город, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи; Аннотация на языке статьи, **ключевые слова**. В конце статьи даются резюме на двух языках (русском (казахском), английском, перевод названия статьи, также на 3-х языках данные автора). Последняя страница подписывается всеми авторами. Прилагается электронный вариант на CD-диске.

3. Статьи публикуются на русском, казахском, английском языках. К статье необходимо приложить на отдельной странице Ф.И.О. авторов, название статьи, наименование организации, город, аннотации на двух языках (на казахском и английском, или русском и английском, или казахском и русском), а также сведения об авторах (уч.степень и звание, адрес, место работы, тел., факс, e-mail).

4. Ссылки на литературные источники даются цифрами в прямых скобках по мере упоминания. Список литературы оформляется следующим образом:

1 *Адамов А.А.* Процессы протаивания грунта // Доклады НАН РК. 2007. №1. С. 16-19.

2 *Чудновский А.Ф.* Теплообмен в дисперсных средах. М.: Гостехиздат, 1994. 444 с.

В случае переработки статьи по просьбе редакционной коллегии журнала датой поступления считается дата получения редакцией окончательного варианта. Если статья отклонена, редакция сохраняет за собой право не вести дискуссию по мотивам отклонения.

ВНИМАНИЕ!!!

С 1 июля 2011 года вводятся следующие дополнения к Правилам:

После списка литературы приводится список литературы в романском алфавите (References) для SCOPUS и других БАЗ ДАННЫХ полностью отдельным блоком, повторяя список литературы к русскоязычной части, независимо от того, имеются или нет в нем иностранные источники. Если в списке есть ссылки на иностран-ные публикации, они полностью повторяются в списке, готовящемся в романском алфавите (латиница).

В References не используются разделительные знаки («//» и «←»). Название источника и выходные данные отделяются от авторов типом шрифта, чаще всего курсивом, точкой или запятой.

Структура библиографической ссылки: авторы (транслитерация), название источника (транслитерация), выходные данные, указание на язык статьи в скобках.

Пример ссылки на статью из российского переводного журнала:

Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N., Stanislavskii O.B., Lednev I.K., Alfimov M.V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1991, 317, 1134-1139 (in Russ.).

На сайте <http://www.translit.ru/> можно бесплатно воспользоваться программой транслитерации русского текста в латиницу, используя различные системы. Программа очень простая, ее легко использовать для готовых ссылок. К примеру, выбрав вариант системы Библиотеки Конгресса США (LC), мы получаем изображение всех буквенных соответствий. Вставляем в специальное поле весь текст библиографии на русском языке и нажимаем кнопку «в транслит».

Преобразуем транслитерированную ссылку:

- 1) убираем транслитерацию заглавия статьи;
- 2) убираем специальные разделители между полями (“/”, “-”);
- 3) выделяем курсивом название источника;
- 4) выделяем год полужирным шрифтом;
- 5) указываем язык статьи (in Russ.).

Просьба к авторам статей представлять весь материал в одном документе (одном файле) и точно следовать Правилам при оформлении начала статьи: посередине страницы прописными буквами (курсивом) – фамилии и инициалы авторов, затем посередине строчными буквами – название организации (ий), в которой выполнена работа, и город, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи. Затем следует аннотация, ключевые слова на 3-х языках и далее текст статьи.

Точно в такой же последовательности следует представлять резюме на двух других языках в том же файле только на отдельной странице (Ф.И.О. авторов, название статьи с переводов на 2 других языка, наименование организации, город, резюме). Далее в том же файле на отдельной странице представляются сведения об авторах.

Тел. Редакции 272-13-19

Оплата:

ТОО Исследовательский центр НАН РК

Алматинский филиал АО БТА Банк

KZ 44319A010000460573

БИН 060540019019, РНН 600900571703

КБЕ 17, КНП 859, БИК АВКЗКЗКХ

За публикацию в журнале 1. Доклады НАН РК, Вестник НАН РК, Известия НАН РК. Серия _____ 5000 тенге

Сайт НАН РК:<http://akademiyanauk.kz/>

Редакторы: *Ж.М. Нургожина, М.С. Ахметова,*

Верстка *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 21.12.2013 г.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

4,3 п. л. Тираж 3000. Заказ 6.

Национальная академия наук РК

050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19