XV МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИМ. ПРОФЕССОРА Л.П. КУЛЕВА «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ»

В настоящее время в современной науке необходимо развитие научных школ и повышение квалификации талантливой молодежи. Очевидно, что для достижения преемственности поколений исследователей требуется регулярное обсуждение работ последователей этих и других видных ученых в научных кругах. Одним из мероприятий, направленных на эффективное освоение молодыми исследователями и преподавателями лучших научных и методических достижений, стала XV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке», которая прошла с 26 по 29 мая 2014 г в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. К ведущим научным школам, созданным здесь, относятся школа профессора Л.П. Кулева – основателя томской школы синтетических лекарственных препаратов, автора научных открытий в области технологии каучука, резины, красителей и пластмасс, школа профессора А.Г. Стромберга – создателя нового электрохимического метода анализа, школа профессора А.В. Кравцова по математическому моделированию многокомпонентных промышленных процессов переработки углеводородного сырья на физико-химической основе.

Проведение ежегодной конференции способствует выявлению и поддержке талантливой молодежи, формированию и воспитанию научной элиты, дает возможность публичного обсуждения результатов исследований, получения информации о новых научных направлениях в области органической, неорганической, физической, коллоидной химии, химической технологии редкоземельных элементов, силикатных и наноматериалов, нефтехимии и нефтепереработки, а также охраны окружающей среды и рационального природопользования.

Программа конференции включала тематические направления по следующим секциям:

1. Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов.
2. Химия и химическая технология органических веществ и материалов.
3. Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии.
4. Теоретические и прикладные аспекты фармации и биотехнологии.
5. Технология и моделирование процессов подготовки и переработки природных энергоносителей.
6. Химическая технология редких элементов.
7. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов.
8. Химическая технология полимерных материалов.
9. Химия и химическая технология на иностранном языке.

В рамках конференции была организована и проведена молодежная научная школа, где были представлены лекции ведущих российских ученых в области математического моделирования процессов переработки углеводородного сырья, каталитических реакторов и гидродинамики жидкости. В работе конференции принимали участие студенты и молодые ученые из 42 вузов, Академических институтов СО РАН, предприятий и научно-исследовательских институтов из 25 городов России, ближнего и дальнего зарубежья: Саутгемптона (Великобритания), Праги (Чехия), Еревана (Армения), Омска, Екатеринбурга, Новосибирска, Алматы, Караганды, Астаны (Казахстан), Иваново, Минска (Беларусь), Москвы, Уфы, Бийска, Барнаула, Красноярска, Санкт-Петербурга, Ярославля, Кемерово, Комсомольска-на-Амуре, Иркутска, Железногорска, Апатитов, Северска, Ташкента (Узбекистан).

Среди участников конференции 14 докторов и 13 кандидатов наук. В работе конференции принимали участие студенты и молодые ученые из Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Российского университета дружбы народов (г. Москва), Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Башкирского государственного медицинского университета (г. Уфа), Красноярского государственного педагогического университета им. В.П. Астафьева, Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова, Северского технологического института национального исследовательского ядерного универ-

ситета «МИФИ» (г. Северск), Челябинского государственного педагогического университета, Сибирского физико-технического института (г. Томск), Западно-Сибирского филиала «Российская академия правосудия» (г. Томск), Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета, Кемеровского государственного университета, Ивановского государственного химико-технологического университета, Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева (г. Кемерово), Алтайского государственного технического университета имени И.И. Ползунова (г. Барнаул), Уральского Федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург), Сибирского федерального университета (г. Красноярск), Национального исследовательского Иркутского государственного технического университета, Омского государственного университета имени Ф.М. Достоевского, Ангарской государственной технической академии, Новосибирского государственного университета, Казанского национального исследовательского технологического университета, Томского политехнического университета, Томского государственного университета, ОАО «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа», Горно-химического комбината (г. Железногорск), Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (г. Апатиты), Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск), Института химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), Новосибирского государственного технического университета, Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), Института мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск), ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ» (г. Омск), Казахстанско-Британского технического университета (г. Алматы), Белорусского государственного университета (г. Минск), Казахского государственного университета им. аль-Фараби (г. Алматы), Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова, Института химических наук им. А.Б. Бектурова (г. Алматы), Национального университета Узбекистана им. Мирзо Улугбека (г. Ташкент), Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения (г. Ереван), Института химии угля и технологии (г. Астана).

Будем рады видеть вновь среди участников XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых им. профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке» представителей этих организаций в 2015 г!

Председатель организационного комитета конференции,
д.х.н., профессор А.Н. Пестряков

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (11) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

УДК 543.552.054.1

В.И. Дерябина, Г.Б. Слепченко, И.О. Максимчук, Т.И. Щукина

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ АПК

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: microlab@tpu.ru

На примере вольтамперометрического определения общего содержания селена и его форм (органических и неорганических), предложены способы пробоподготовки, основанные на отгонке $SeBr_4$ и сорбции на природном сорбенте «Энтеросорбент ЭТС-1».

Ключевые слова: вольтамперометрия, пробоподготовка, формы селена

Среди многочисленных физико-химических методов определения микроэлементов, в том числе и селена, довольно популярны методы вольтамперометрии (ВА). Причем, основная часть публикаций посвящена определению либо общего содержания элемента, либо его неорганических форм.

При анализе реальных объектов ВА-измерению предшествует этап пробоподготовки, существенно зависящий от состава матрицы. Анализ нормативных документов показал, что варианты минерализации лежат в основе пробоподготовки практически всех ГОСТ и аттестованных ВА-методик определения металлов и неорганических элементов. В некоторых случаях на этапе подготовки проб эффективнее отделять матрицу и/или концентрировать примеси. Для этого применяют известные методы разделения и концентрирования: сорбцию, ионный обмен, экстракцию, соосаждение примесей, отгонку основы и т.д.

Цель работы – разработка новых приемов пробоподготовки на примере ВА-определения общего содержания селена и его форм (органических и неорганических) в объектах агропромышленного комплекса (АПК).

В работе использовали вольтамперометрический анализатор «СТА» («ИТМ», г. Томск). Анализ проб с применением минерализации проводили по методике, описанной [1].

В качестве источника неорганических форм селена использовали межгосударственный стандартный образец МСО 0087:1999 растворов ионов Se (IV) с концентрацией элемента 1,0 г/дм^3; органического – таблетки, массой 0,25 г, биологически активной добавки «Сел-Плекс» с общим содержанием селена 1000 мг/кг (50 % селенометионина и 25 % селеноцистеина).

Отгонка – как способ пробоподготовки для вольтамперометрического определения общего содержания селена.

Для ВА-определения общего содержания селена предложен способ подготовки проб, который основан на отгонке селена в виде $SeBr_4$.

Поиск оптимальных условий отгонки $SeBr_4$ проведен с помощью факторного планирования эксперимента. В качестве функции отклика выбрана концентрация селена, полученная после отгонки общего селена в виде $SeBr_4$. Варьируемые факторы: объемы пробы и H_2SO_4, температура и время отгонки. Обработку опытных данных для получения математической модели проводили в соответствии с [2]. Активный эксперимент ставился по заранее составленному плану, при этом предусматривалось одновременное изменение всех параметров, влияющих на процесс, что позволило сразу определить силу взаимодействия параметров и сократить общее число опытов. Установлены следующие оптимальные условия параметров пробоподготовки: объем пробы 2 см^3, объем серной кислоты 5-6 см^3, температура отгонки 250-280 °С, время отгонки 60 мин.

На основании полученных результатов, предложен алгоритм методики пробоподготовки: в реакционный стаканчик лабораторной установки вносили (2,00±0,02) см^3 модельного раствора, добавляли 0,2 г калия бромистого, закрывали пробирку насадкой для перегонки и помещали в нагревательный элемент. Полученную в реакционной пробирке смесь перемешивали воздухом, подаваемым через компрессор. Постепенно через

верхний ввод насадки добавляли концентрированную H_2SO_4 и поднимали температуру. Образовавшийся $SeBr_4$ отгоняли в приемный стаканчик и в полученном растворе определяли содержание Se (IV) методом ВА.

Проведен ВА-анализ модельных растворов и реальных объектов на общее содержание селена с использованием метода отгонки на этапе пробоподготовки. Правильность полученных результатов определения общего содержания селена подтверждена «независимым» методом по [1] и методом «введено-найдено» (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения общего содержания селена с различной пробоподготовкой (P= 0,95; n=10)

***Table 1.* The results of total content determination of selenium with different sample preparation (P= 0,95; n=10)**

Объект	Содержание селена, мг/кг (мг/дм^3)	
	Отгонка	По [1]
Вода с добавкой 0,10 мг/дм^3 Se (IV)	0,097 ± 0,021	0,096 ± 0,024
Вода с добавкой 0,20 мг/дм^3 Se орг.	0,19 ± 0,04	0,20 ± 0,04
Сенаж разнотравный	0,98 ± 0,08	1,0 ± 0,1
Сенаж разнотравный с добавкой 0,50 мг/кг Se (IV) и 1,0 мг/кг Se орг.	2,4 ± 0,2	2,6 ± 0,2
Сено злаковых	0,65 ± 0,05	0,68 ± 0,05

Представленные в табл. 1 результаты согласуются с [1] и показывают, что в течение 60 мин селен практически полностью отгоняется от матрицы пробы.

К недостаткам методики можно отнести необходимость специальной установки для отгонки, при этом $SeBr_4$ отгоняется только из одной пробы (в виде раствора). Но достоинства этого способа пробоподготовки несомненны:

- получающийся в реакции бром окисляет селен-органические соединения, а избыток бромида восстанавливает все формы селена до Se(IV);
- при отгонке исключаются мешающие влияния органических и неорганических примесей;
- сокращается время пробоподготовки до 1 ч (без экстрагирования);
- предложенный алгоритм пробоподготовки прост, не требует большого количества реактивов и трудозатрат.

Сорбция на природных сорбентах, как способ пробоподготовки для вольтамперометрического определения неорганических и органических форм селена.

На модельных растворах изучена возможность разделения органических и неорганических форм селена с использованием сорбционных процессов. Исследована сорбционная способность доступных природных сорбентов: «Полифепан» (ЗАО «Сайнтек», г. Санкт-Петербург), «Энтеросорбент ЭСТ-1» (СибНИИ сельского хозяйства и торфа Россельхозакадемии, г. Томск) и активированный уголь и рассчитана емкость поглощения (α) по формуле, представленной в работе [3].

При сравнении емкости поглощения сорбентов установлено, что максимальной емкостью поглощения α = 0,02 мг/г обладает «Энтеросорбент ЭСТ-1», для активированного угля данная величина составляет 0,012 мг/г, а минимальной емкостью поглощения обладает сорбент «Полифепан» – 0,009 мг/г. Поэтому дальнейшие исследования по выбору рабочих условий (масса сорбента, время экспозиции, pH) для разделения органических и неорганических форм селена проведены на «Энтеросорбенте ЭСТ-1».

Нами получены зависимости емкости поглощения органической формы селена от pH раствора и времени сорбции. Установлено, что максимальное значение емкости поглощения «Энтерсорбента ЭСТ-1» лежит в диапазоне pH 6-8, насыщение сорбента наступает через 60-70 мин экспозиции.

В модельный раствор вводили навеску сорбента. После перемешивания и экспозиции одна из форм селена сорбировалась, другая оставалась в растворе. Полученный в фильтрате ВА-сигнал свидетельствовал о наличии неорганических форм селена.

Для десорбции осажденной формы селена осадок подвергали обработке (химической и физической) и после центрифугирования в надосадочной жидкости определяли концентрацию селена. ВА-сигнал, полученный в фильтрате, говорит о наличии органических форм селена. С целью определения остаточного количества селена на сорбенте, осадок после обработки также подвергали минерализации с последующим ВА-определением селена.

С помощью факторного планирования эксперимента, на примере ВА-определения органических форм селена в модельных растворах, проведен поиск оптимальных условий процесса десорбции на этапе пробоподготовки.

В качестве параметра оптимизации выбрано значение концентрации органического селена. Варьируемые факторы: температура УЗ-ванны и время УЗ-обработки, масса навески сорбента и pH элюирующего раствора H_2SO_4. На основании проведенных исследований, установлены оптимальные условия десорбции: масса навески сорбента 0,3 г, время УЗ обработки – 5 мин, температура УЗ-ванны – 40 °С и $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор H_2SO_4 .

Используя данный способ пробоподготовки, проведен анализ реальных объектов АПК. Правильность полученных результатов определения форм селена подтверждена методом «введено-найдено» (табл. 2).

Таблица 2

Результаты ВА-определения форм селена с использованием сорбции на стадии пробоподготовки (n = 10, P=0,95)

***Table 2.* The results of voltammetric determination of selenium forms using sorption on the step of sample preparation (n = 10, P=0,95)**

Объект	Содержание форм селена, мг/кг	
	Se орг	Se (IV)
Сенаж разнотравный	Менее 0,05	0,96 ± 0,08
Сенаж разнотравный с добавкой 0,50 мг/кг Se (IV) и 1,0 мг/кг Se орг.	1,05 ± 0,05	1,4 ± 0,1
Комбикорм	Менее 0,05	Менее 0,05
Комбикорм с добавкой 0,50 мг/кг Se (IV) и 1,0 мг/кг Se орг.	0,93 ± 0,08	0,49 ± 0,04

Сумма результатов определения форм селена после сорбционного разделения (табл. 2) согласуется с их общим содержанием (табл. 1).

Стадия сорбции позволяет разделить неорганические и органические формы селена и сокращает время пробоподготовки до 1,5 ч.

На основании предложенного способа пробоподготовки разработана методика вольтамперометрического метода измерения массовых концентраций селена и его органических и неорганических форм в кормах и кормовых добавках. Погрешность методики (показатель точности) для селена и его неорганической формы не превышает 25 % в диапазоне измерений от 0,05 до 80 мг/кг, для органической формы селена – 22 % в диапазоне от 0,05 до 25 мг/кг.

Результаты исследований различных способов пробоподготовки, с учетом особенностей ВА-определения селена и его форм в объектах АПК, легли в основу разработки автоматизированного блока пробоподготовки, который позволяет в автоматическом режиме проводить отгонку или сорбцию легколетучих элементов. Опытный образец успешно прошел испытания в лабораторно-аналитическом центре НИИ сельского хозяйства и торфа СО Россельхозакадемии (г. Томск).

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 1.1317.2014.

ЛИТЕРАТУРА

1. МУ 08-47/247, ФР.1.31.2011.09196. Зерно и продукты его переработки, силос из зеленых растений, корма, комбикорма, комбикормовое сырье и кормовые добавки. Инверсионно-вольтамперометрическая методика определения содержания железа, йода, кобальта, марганца, мышьяка, никеля, ртути и селена. Томск: Изд-во ТПУ. 2010. 69 с.;
MU 08-47/247, FR.1.31.2011.09196. Grain and products of its processing, silage from the green plants, fodder, mixed fodder raw materials and feed additives. Stripping voltammetric method of determining the content of iron, iodine, cobalt, manganese, arsenic, nickel, mercury and selenium. Tomsk: Izd-vo TPU. 2010. 69 p. (in Russian).
2. **Короткова Е.И.** Планирование и организация эксперимента. Учеб. пособие. Томск: Изд-во ТПУ. 2003. 92 с.;
Korotkova E.I. Planning and organization of the experiment. The tutorial. Tomsk: Izd-vo TPU. 2003. 92 p. (in Russian).
3. **Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В, Земнухова Л.А.** // Химия растительного сырья. 2009. № 4. С. 171–176;
Sheveleva I.V., Kholomeiydik A.N., Voiyt A.V, Zemnukhova L.A. // Khimiya rastitel'nogo syrya. 2009. N 4. P. 171–176 (in Russian).

Кафедра физической и аналитической химии

УДК 543.426

Е.В. Булычева, Е.И. Короткова, О.А. Воронова, Е.В. Петрова, А.А. Кустова

МЕТОДИКА ВНУТРИКЛЕТОЧНОГО ИЗМЕРЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА МЕТАБОЛИТА *IN SITU* ПРИ ОЦЕНКЕ ОБЩЕЙ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: kosma13@yandex.ru

Проведен люминесцентный анализ образца медицинского препарата «Колибактерин», содержащего бактерии группы кишечной палочки, выбранные для данной работы как тест-объекты. В качестве аналитического сигнала был выбран сигнал одного из метаболитов, по присутствию которого можно судить о наличии живых бактерий в пробе. Показано, что выбранный сигнал подходит для оценки общей бактериальной загрязненности воды методом биотестирования.

Ключевые слова: биотестирование, бактерии группы кишечной палочки, бактериальная загрязненность, вода

ВВЕДЕНИЕ

Экологические проблемы настоящего времени связаны, в основном, с антропогенными воздействиями. Под этим термином понимают деятельность, вносящую изменения в природную среду посредством реализации экономических, военных, рекреационных, культурных и других интересов человека [1]. Возникающие экологические проблемы отрицательно влияют на здоровье и жизнь самого человека.

Вода является наиважнейшим природным ресурсом и ее качество должно строго контролироваться. Только с начала этого года от некачественной воды в мире умерло более 400 тысяч человек [2]. К основным показателям качества воды относятся: количество микроорганизмов, содержание тяжелых металлов, органических соединений, нефтепродуктов и т.д. [3].

Данная работа посвящена определению количества микроорганизмов в воде. Создание экспрессных методик определения этого показателя является актуальной задачей. В работе [4] описан метод быстрого определения содержания бактерий в пробе, основанный на измерении сигнала от метаболита, экстрагированного из клетки. Создаваемая методика внутриклеточного измерения количества метаболита при оценке общей бактериальной загрязненности вод основана на *in situ* и исключает стадию экстрагирования метаболита, что уменьшает время анализа и сокращает трудо- и энергозатраты. Для успешного создания методики необходимо решить следующие задачи: провести поиск аналитического сигнала, выполнить постановку эксперимента в модельной среде и реальных объектах. Для анализа выбран чувствительный, селективный, экспрессный, точный метод люминесцентного анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Согласно источнику [5], в бактериальной клетке есть вещества, обладающие люминесценцией. Одно из них – никотинамидадениндинуклеотид (НАД) – метаболит, участвующий в процессе переноса протона водорода от окисляемых веществ в цепи углеводного обмена. Его восстановленная форма (НАДН) имеет четкий люминесцентный сигнал с максимумом на длине волны регистрации 460 нм при длине волны возбуждения 360 нм [6]. Присутствие в системе вещества НАДН позволяет сделать вывод о наличии в пробе живых бактерий. На этом явлении основана разрабатываемая методика определения бактериальной загрязненности воды.

На первом этапе был проведен анализ вещества НАДН, в результате чего установлено, что данное вещество действительно дает люминесцентный сигнал, максимум которого приходится на длину волны регистрации 460 нм при длине волны возбуждения 360 нм, следовательно, его можно выбрать в качестве аналитического сигнала.

Далее был поставлен эксперимент в модельной среде. Для ее создания использовался медицинский препарат «Колибактерин», содержаний бактерии группы кишечной палочки. Выбор данного препарата обусловлен тем, что в природной воде присутствуют бактерии кишечной палочки, следовательно, они могут быть использованы для создания модельной среды. Препарат представляет собой микробную массу живых антагонистически активных штаммов кишечной палочки (E-coli M-17), лиофилизированную в среде культивирования. Приготовление суспензии проводилось путем растворения содержимого ампулы в 15 мл 0,9% раствора хлорида натрия. Приготовленная суспензия анализировалась в тех же условиях, что и НАДН.

Далее был поставлен эксперимент в реальных средах. Объектами анализа являлись пробы воды, взятые из водоемов г. Томска. Анализ проводился в условиях, аналогичных предыдущим этапам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр люминесценции суспензии бактерий группы кишечной палочки (рис. 1) и сравнительный спектр стандарта НАДН были получены при длине волны возбуждения 360 нм.

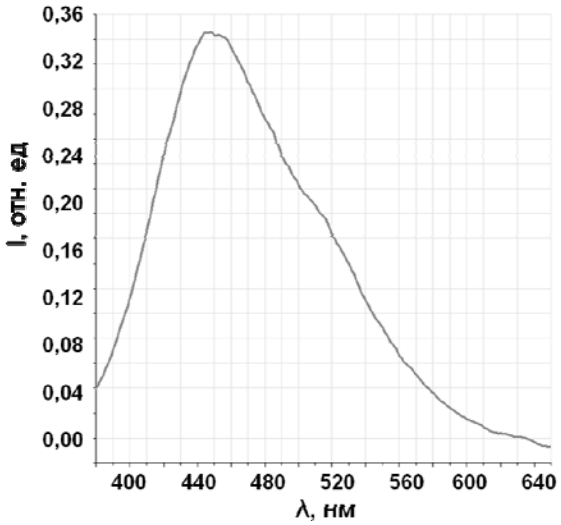


Рис. 1. Спектр люминесценции суспензии бактерий кишечной палочки (количество бактерий - $1*10^{10}$КОЕ): чувствительность ФЭУ - средняя, длина волны возбуждения – 360 нм
Fig. 1. The luminescence spectrum of coliform bacteria suspension (quantity of bacteria $1*10^{10}$ CFU): sensibility of photomultiplier – medium, excitation wavelength – 360 nm

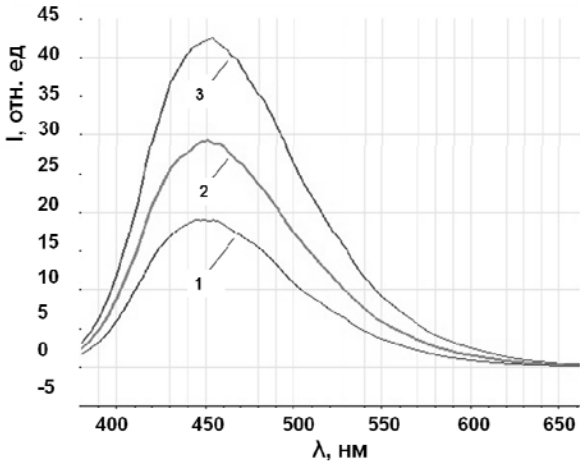


Рис. 2. Спектр люминесценции НАДН: длина волны возбуждения – 360 нм,1 – стандарт НАДН См = 10^{-5}, 2 стандарт НАДН См = 10^{-4}, 3 - стандарт НАДН См = 10^{-3}
Fig. 2. The luminescence spectrum of NADH: excitation wavelength – 360 nm, 1 – standard of NADH Cm = 10^{-5}, 2 - standard of NADH Cm = 10^{-4}, 3 - standard of NADH Cm = 10^{-3}

Из рис. 1 видно, что положение максимума пика НАДН в бактериях находится на длине волны 447 нм.

При исследовании чистого вещества НАДН (рис. 2) максимум люминесценции находится на длине волны 460 нм.

Смещение максимума пика люминесценции НАДН в бактериях от НАДН стандарта на 13 нм объясняется протеканием ферментативной реакции внутри клетки [5].

На следующем этапе работы было проведено исследование проб воды при условиях, подобранных на модельной среде. На рис. 3 представлены спектры люминесценции проб воды из реки, взятой в поселках Светлый и Мирный.

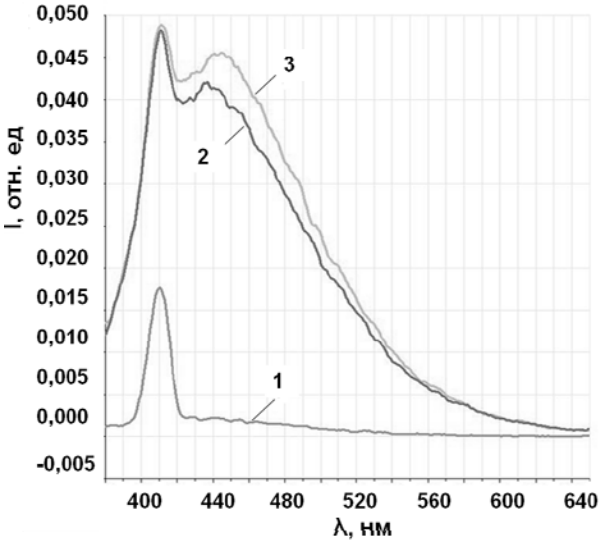


Рис. 3. Спектр проб воды: 1 – дистиллированная вода, 2 – вода из реки пос. Мирный, 3 – вода из реки пос. Светлый. Режим съемки – по регистрации. Длина волны возбуждения 360 нм
Fig. 3. Spectrum of water samples: 1 – distilled water, 2 – water from river Myrnyiy, 3 – river water from township Svetlyiy. Sensibility of photomultiplier – medium, excitation wavelength – 360 nm

Из графика видно, что интенсивность люминесценции в области длины волны около 447 нм составляет не более 0,0045 отн. ед. Кривая 1, принадлежащая дистиллированной воде, в этой области сигнала не имеет. Сравнивая полученные результаты с результатами, представленными на рис. 2, можно сделать вывод, что данный пик принадлежит НАДН и в исследуемых пробах воды присутствуют бактерии. Таким образом, данный сигнал может использоваться для количественного определения бактерий в водах.

ВЫВОДЫ

В ходе исследования был проведен анализ воды, взятой из реки Ушайка в двух населенных пунктах. Для установления аналитического сигнала приготовлена модельная система на основе медицинского препарата «Колибактерин», содержа-

щего бактерии группы кишечной палочки. Определено, что в качестве аналитического сигнала можно выбрать люминесцентный сигнал от одного из метаболитов (НАДН). Показано, что и в модельной среде, и в реальных объектах данный сигнал определяется достаточно точно, обладает стабильностью и воспроизводимостью, и может быть выбран в качестве аналитического сигнала для дальнейшей количественной оценки бактериальной загрязненности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-7366.2013.8.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Баленко Ю.К., Беспамятных Т.Б., Королькова С.В., Костецкая Г.Б., Михайлов Л.Б., Попова Р.И., Силакова О.В., Соломин В.П., Царенко В.П.** Концепции современного естествознания. СПб: Питер. 2008. 336 с.;
Balenko Yu.K, Bespamyatnykh T.B., Korolkova S.V., Kostetskaya G.B., Mikhaiylov L.B., Popova R.I., Silakova O.V., Solomin V.P., Tsarenko V.P. Concepts of modern natural science. SPb: Piter. 2008. 336 p (in Russian).
2. http://www.worldometers.info/ru/
3. Государственный стандарт ГОСТ 27065-86. Качество вод. Термины и определения;
SU State Standard 27065-86. Water quality. Terms and determinations (in Russian).
4. **Jingxue Wang, Hong Lin, Jing Wang.** China Patent CN 101498666. 2009.
5. **Карнаухов В.Н.** Люминесцентный анализ клеток. Пущино. 2002 . 131 с.;
Karnaukhov V.N. Cells luminescence analysis. Puschino. 2002. 131 p. (In Russian).
6. **Dominik Berndt Michael Grögel.** New fluorescent probes and assays for lactate and hydrogen peroxide: Diss…phD. Deggendorf. 2011. 142 p.

Кафедра физической и аналитической химии

УДК 543.

Е.Н. Дьяченко, Н.А. Колпакова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ВИСМУТОМ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: endyachenko@tpu.ru

Рассмотрена возможность определения золота (III) методом инверсионной вольтамперометрии на модифицированном висмутом графитовом электроде. Показано, что при электроокислении осадка висмут-золото на вольтамперной кривой наблюдаются анодные пики электроокисления висмута, золота и пик селективного электроокисления висмута из ИМС $BiAu_2$. Определение висмута методом инверсионной вольтамперометрии можно проводить как по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом, так и по пику электроокисления золота с поверхности ГЭ. Модифицирование ГЭ висмутом увеличивает чувствительность определения золота.

Ключевые слова: вольтамперометрия, висмут, золото, графитовый электрод, количественное определение

Для определения микроколичеств золота в минеральных рудах и рудных концентратах перспективен метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Он обладает высокой чувствительностью, дешевой аппаратурой и позволяет определять элементы в широком интервале концентраций. Ранее было показано, что для определения золота (III) методом инверсионной вольтамперометрии используют графитовый электрод [1]. Из литературных данных известно, что чувствительность определения можно повысить, если для инверсионно-вольтамперометрического определения использовать графитовые электроды, модифицированные металлами [2]. Целью данной работы была оценка возможности определения золота (III) с использованием модифицированого висмутом графитового электрода.

Для проведения исследований и записи вольтамперных кривых использовался вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «НПП «Томьаналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером.

Электрохимическая ячейка состояла из трех электродов. Индикаторный электрод представлял собой графитовый электрод (ГЭ), импрегнированный полиэтиленом. Электрохимическая очистка поверхности электрода от осадков золота проводилась в течение минуты при потенциале +1,1 В. Проверка чистоты поверхности электрода после электрохимической очистки проводилась путем регистрации вольтамперограмм фонового раствора.

В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались насыщенные хлорсеребряные электроды, заполненные 1 М раствором KCl, приготовленным путем растворения в воде хлористого калия марки «ч». Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами.

Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось при потенциале минус 1 В в течение 60 с из растворов 0,1 М HCl, содержащих ионы висмута (III) и золота (III). Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала (V= 30 *мВ/с*) в области потенциалов от минус 0,2 В до плюс 1,0 В.

Фоновый электролит 0,1 М HCl готовили разбавлением бидистиллятом из концентрированной соляной кислоты марки «осч». Калиброванные растворы $AuCl_4^-$ и Bi^{3+} с содержанием ионов 100,0; 10,0; 1,0 мг/дм^3 готовили методом последовательного разбавления стандартных образцов (С = 1000 мг/дм^3 в 3М HCl) раствором 1М HCl в мерных колбах вместимостью 25 см^3 или в мерных пробирках вместимостью 10 см^3. Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3%.

Удаление кислорода из электрохимической ячейки не проводилось, так как электроокисление осадков висмута и золота происходит в положительной области потенциалов, вследствии чего кислород не мешает определению золота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерная вольтамперная кривая электроокисления осадков висмут-золото (зависящая от концентрации ионов висмута в растворе) представлена на рис. 1.

Как видно из рисунка, при электроокислении осадка висмут-золото на вольтамперной кривой наблюдаются два пика, токи которых зависят от концентрации ионов висмута в растворе. Электроокисление висмута с поверхности ГЭ в этом электролите наблюдается при потенциале 0,06 В. Золото с поверхности ГЭ и ГЭ электрода, модифицированного висмутом, в электролите 0,1 М HCl окисляется при потенциале +0,8 В. Пик при потенциале 0,16 В, ток которого зависит как от концентрации ионов золота (III) в растворе, так и от концентрации ионов висмута (III), в литературе не описан.

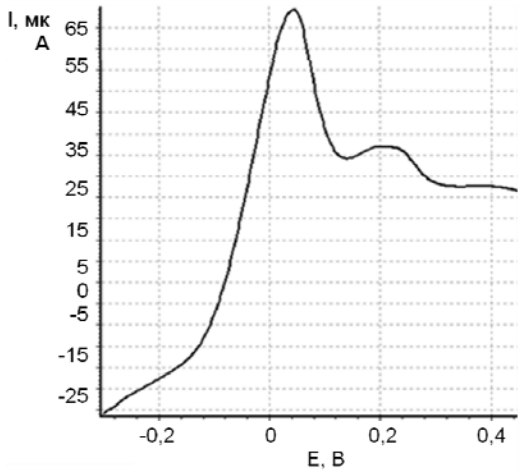


Рис. 1. Вольтамперная кривая электроокисления осадка висмут - золото. Условия опытов: фон 0,1 М HCl, $E_э$= -1,0 В, $\tau_э$=60 с, W=80 мВ/с; $C_{Bi(III)}$ = 1,0 мг/дм^3

Fig. 1. The current-voltage curve of electrooxidation of bismuth – gold precipitate. The experimental conditions: background of 0.1 M HCl, Ee = -1.0 V, τ_e = 60 s, W = 80 mV/s; $C_{Bi(III)}$ = 1.0 mg/dm^3

При увеличении содержания золота в электролитическом осадке, ток электроокисления висмута уменьшается. При этом на вольтамперной кривой появляется дополнительный анодный пик при потенциале 0,16 В, ток которого зависит как от концентрации ионов висмута (III), так и от концентрации ионов золота (III) в растворе.

Обсуждая причину появления дополнительного анодного пика при электроокислении осадка висмут-золото, нами высказано предположение, что пик при потенциале 0,16 В соответствует процессу селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом. Согласно фазовой диаграмме Bi-Au компоненты сплава образуют только одно ИМС состава $BiAu_2$.

Ранее было показано [3], что по смещению потенциала анодного пика при образовании на электроде твердого раствора или ИМС можно рассчитать потенциал анодного пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из данного ИМС по соотношению:

$$E_{na}^{см} = E_{na} - \Delta E_{na} \qquad (1)$$

Смещение потенциала анодного пика при образовании на электроде твердого раствора или ИМС рассчитывается по соотношению:

$$\Delta E_{na} = E_{na} - E_{na}^{см} = \frac{RT}{zF}\ln X_i - \frac{(1-X_i)^2}{zF}\varepsilon_{см} \qquad (2)$$

где E_{na} – потенциал анодного пика электроотрица-

тельного компонента в чистой фазе; $E_{na}^{см}$ – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из сплава; $\varepsilon_{см}$ – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС; X_i – мольная доля электроположительного компонента в сплаве. Для ИМС $BiAu_2$ мольная доля золота равна 0,67, а висмута 0,33.

Как известно, теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами [4]. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [5]:

$$\varepsilon_{см} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6{,}5(\chi_A - \chi_B)^4 \quad (3)$$

где ε_{A-A}, ε_{B-B} – энергия разрыва связи металл-металл, χ_A, χ_B – электроотрицательности компонентов сплава.

Энергия разрыва связи висмут-висмут ε_{Bi-Bi}=198,36 кДж/моль, ε_{Au-Au}=229,04 кДж/моль и электроотрицательности металлов: χ_{Au}=2,54; χ_{Bi}=1,9 [5,6]. Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов висмута и золота равна 215,5 кДж /моль. Зная теплоту смешения, можно рассчитать величину смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом относительно потенциала пика электроокисления висмута в данном фоновом электролите с поверхности ГЭ, а затем, и потенциалы анодных пиков висмута из ИМС с золотом по формуле (1).

Рассчитанное по соотношению (2) значение $\Delta E_{па}$ составило 0,11 В, откуда потенциал анодного пика селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом равен 0,16 В. Экспериментально наблюдаемое значение потенциала дополнительного анодного пика равно 0,16 В (рис. 1).

На рис. 2 приведены зависимости токов анодных пиков электроокисления золота с поверхности ГЭ (ряд 1) и тока селективного электроокисления висмута из ИМС от концентрации ионов золота (III) в растворе.

Как видно из полученных данных, отношение тангенсов углов наклона калибровочных прямых 2 и 1 равно двум. Этот факт подтверждает то, что на поверхности ГЭ модифицированного висмутом накапливается золота в два раза больше, чем при электроконцентрировании золота на поверхности немодифицированного ГЭ. Пик при потенциале 0,16 В описывает процесс селективного электроокисления висмута из ИМС $BiAu_2$. Определение золота по этому пику возможно, но чувствительность определения ниже, чем при определении золота с использованием ГЭ.

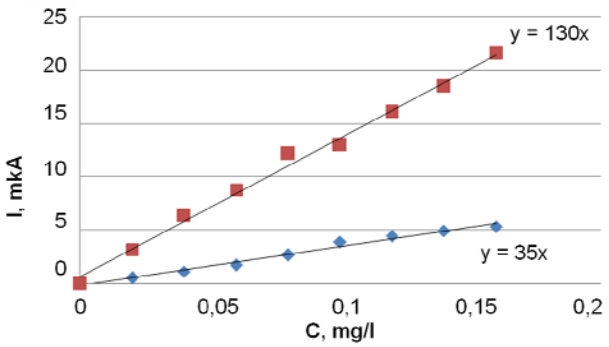


Рис. 2. Зависимость токов электроокисления от концентрации ионов золота (III) в растворе: 1- токи электроокисления золота с поверхности графитового электрода; ряд 2- токи электроокисления золота с поверхности графитового электрода модифицированного висмутом; ряд 3 – токи селективного электроокисления висмута из ИМС $BiAu_2$

Fig. 2. The dependence of the currents of the electrooxidation on the ion concentration of gold (III) in a solution: 1 – electrooxidation currents of gold from the surface of the graphite electrode; 2 - currents of electrooxidation of gold from the surface of a graphite electrode modified with bismuth; 3 - currents of selective electrooxidation of bismuth from $BiAu_2$

Таким образом, при модифицировании ГЭ висмутом возможно определение золота методом инверсионной вольтамперометрии как по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом, так и по пику электроокисления золота с поверхности ГЭ. Модифицирование ГЭ висмутом увеличивает чувствительность определения золота.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Горчаков Э.В., Колпакова Н.А., Карачаков Д.М.** // Ползуновский вестник.2008. № 3. С. 161 – 164;
   Gorchakov E.V., Kolpakova N.A., Karachakov D.M. // Polzunovskiy Vestnik. 2008. N 3. P. 161 – 164 (in Russian).
2. **Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н.** Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНОМ 2010. 416 с.;
   Budnikov G.K., Evtyugin G.A, Maiystrenko V.N. Modified electrodes for voltammetry in a chemistry, biology and medicine. M.: BINOM 2010. 416 p. (in Russian).
3. **Колпакова Н.А.** Общие вопросы электрохимического анализа. Томск: Изд-во ТПУ. 2013. 159 с.;
   Kolpakova N.A. General questions of electrochemical analysis. Tomsk: Publishing TPU. 2013. 159 p. (in Russian).
4. **Лившиц В.Г., Рекинский С.М.** Процессы на поверхности твердых тел. Владивосток: Дальнаука, 2003. 279 с.;
   Livshits V.G., Rekinskiy S.M. Processes on solid surfaces. Vladivostok: Dal'nauka. 2003. 279 p. (in Russian).
5. **Полинг Л., Полинг П.** Химия. М.: Мир. 1978. 683 с.;
   Pauling L., Pauling P. Chemistry. M: Mir. 1978. 683 p. (in Russian).
6. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред.акад. В.Н. Кондратьева. М.: Наука. 1974. 351 с.;
   Energy of chemical bonds breaking. Ionization potentials and electron affinity. Ed. Kondratiev V.N.. M: Nauka. 1974. 351 p. (in Russian).

УДК 543.612.2:543.42.061: 343.983.4

С.В. Нехорошев, Г.Б. Слепченко, Т.М. Гиндуллина, И.О. Максимчук, М.Н. Вторушин, И.В. Рамусь

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА СРЕЗЕ БУМАГИ МЕТОДАМИ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: microlab@tpu.ru

В работе приводятся результаты исследования состава бумаги после ее разрезания металлическим режущим инструментом. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что в процессе разрезания бумаги на поверхности ее разрезов остаются следы металлизации, элементный состав которых соответствует рабочей поверхности примененного режущего инструмента. Используя методы инверсионной вольтамперометрии или атомно-эмиссионной спектрометрии для определения железа, никеля и хрома, можно судить об элементном составе рабочей поверхности режущего инструмента.

Ключевые слова: судебная химия, вольтамперометрия, электронная микроскопия, анализ бумаги, следы металлизации

ВВЕДЕНИЕ

Техническая экспертиза документов относится к традиционным криминалистическим экспертизам. Одним из типичных объектов технической экспертизы являются следы – отображения технических средств, предназначенных для изготовления документов (штрихи пишущих приборов, оттиски печатных форм, отображения брошюровальных, резальных средств). В некоторых случаях, по разрезам на бумаге требуется получить информацию о химическом составе режущего инструмента, с помощью которого были выполнены эти разрезы, а также идентифицировать конкретный экземпляр такого инструмента. Такая задача в редких случаях может быть решена в результате трасологического исследования, заключающегося в сопоставлении неровностей на разрезе бумажного листа с дефектами на рабочей поверхности режущего инструмента, а методы количественного физико-химического анализа для решения подобных задач не применялись. Для получения информации об орудии травмы, о механизме его действия и об обстоятельствах образования огнестрельного повреждения, следы металлизации на коже и тканях одежды вокруг колоторезаных и огнестрельных повреждений исследовались методом качественных цветных реакций, а также электрографическим, контактно-диффузионным или спектрографическим методами анализа [1 -3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для разработки способа физико-химической идентификации режущего инструмента по разрезам на бумаге был выполнен ряд модельных экспериментов с листами белой офисной бумаги торговой марки «Айсберг» (2009 года выпуска формата А3, плотностью 80 г/м^2). В качестве режущего инструмента в экспериментах использовали 8 экземпляров канцелярских ножниц импортного производства различных торговых марок, 2 экземпляра ножниц отечественного производства торговой марки «Горизонт» 1988 и 2008 годов выпуска, резак канцелярский роликовый и нож канцелярский импортного производства.

На начальном этапе эксперимента полученные срезы бумаги были исследованы при помощи сканирующего электронного микроскопа «VEGA II LMU TESCAN» с детектором обратноотраженных электронов (режим BSE), оснащенного рентгеноспектральным микроанализатором «INCA X-act Oxford Instruments».

Для определения содержания металлов в бумаге использовали:

- компьютеризированный вольтамперометрический комплекс типа «СТА» (ООО «ИТМ» г. Томск), который включает три электрохимических датчика, позволяющих одновременно проводить измерение в трех пробах, а также систему ультрафиолетового облучения, применяемую в процессе предварительной подготовки проб к измерениям. Пробоподготовка бумаги для определения следов металлов методом инверсионной вольтамперометрии проводилась с использованием автоматического комплекса «Тэмос-экспресс»;
- атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой «Optima 2000 DV» (Perkin Elmer Instruments, США) с системой микроволновой подготовки «Multiwave 3000» (Anton Paar Company, Австрия) и автоклавами марки «XF-100».

Для исследования рабочей поверхности режущего инструмента использовали аппарат рентгеновский для спектрального анализа «Спектроскан Макс-GV» с обработкой полученных результатов методом фундаментальных параметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод электронной микроскопии показал, что на 1 см линии разреза бумаги может быть обнаружено примерно 5-10 металлических частиц с линейным размером от 1 до 10 мкм. Так, на разрезах бумаги, выполненных ножницами импортного производства, были обнаружены металлические частицы, состоящие из железа и хрома; на разрезах бумаги, выполненных ножницами отечественного производства, были обнаружены частицы, состоящие из железа и никеля, а на разрезах бумаги, выполненных резаком и ножом, были обнаружены частицы, состоящие только из железа.

Кроме этого, показано расположение точек элементного анализа. Для учета влияния химического состава бумаги на результаты точечного анализа металлических частиц (точки 1-3, 7 и 9-11) приведен состав фоновой поверхности в нескольких произвольно выбранных точках (4-6, 8 и 12-18). Результаты рентгенофлуоресцентного анализа позволили дифференцировать примененные режущие инструменты на 3 группы : резак и нож (образцы 11,12); ножницы импортного производства (образцы 1-8); ножницы отечественного производства (образцы 9,10) (таблица).

Нами проведены исследования содержания микроэлементов в экспериментальных образцах бумаги методами атомно-эмиссионной спектрометрии и инверсионной вольтамперометрии. Определение элементов проводили на эмиссионном спектрометре «Optima 2000 DV» при следующих условиях: мощность 1300 Вт, время промывки и накопления пробы в горелке – 30 с, скорость подачи пробы – 1,50 мл/мин, время промывки – 40 с, плазмообразующий поток – аргон (15,0 л/мин), вспомогательный поток – азот (0,20 л/мин), поток через распылитель – воздух (0,80 л/мин), температура пробы 30 °С. Результаты анализа обрабатывались с использование программного обеспечения «WinLab 32-for ICP».

Пробоподготовка бумаги для определения никеля, железа и хрома методом ИВ, проводилась с использованием комплекса пробоподготовки «Тэмос-экспресс». К обработанной пробе добавляли фоновый электролит (хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 9,2 для определения никеля и 0,02 Н раствор трилона Б для определения железа). Для определения хрома добавляли 0,0002 М раствора дифенилкарбозида. Для определения железа использовали индикаторный золото-графитовый электрод и вспомогательный хлорсеребряный электрод, заполненный 1,0 моль/л раствором хлорида калия. Определение никеля проводили на рабочем ртутно-пленочном электроде со вспомогательным хлорсеребряным при потенциале накопления минус 0,7 В в течение 30 с. Для вольтамперометрического определения хрома использовали графитовый электрод, пропитанный эпоксидной смолой, электродом сравнения также послужил хлорсеребряный электрод, потенциал накопления 0,35 В.

Таблица

Содержание микроэлементов в экспериментальных образцах бумаги, оставленных различными режущими инструментами

***Table.* The content of microelements in experimental samples of paper left with various cutting tools**

Образец	Содержание элемента, мг/кг					
	Железо		Никель		Хром	
	АЭС	ИВ	АЭС	ИВ	АЭС	ИВ
Фон	184 ± 33	166 ± 35	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,3	2,7 ± 0,5	2,5 ± 0,6
1-8	228 ± 41	216 ± 47	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,3	3,5 ± 0,7	3,4 ± 0,9
9, 10	232 ± 46	224 ± 46	1,4 ± 0,3	1,3 ± 0,3	2,8 ± 0,6	2,6 ± 0,7
11- 12	235 ± 47	217 ± 54	1,2 ± 0,2	1,1 ± 0,3	2,6 ± 0,5	2,5 ± 0,6

Сравнение фонового содержания элементов и результатов количественного анализа бумаги, полученных методами инверсионной вольтамперометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии (таблица), позволило установить:

- повышенное содержание железа в образцах с разрезами, выполненными резаком и ножом (образцы 11,12);
- повышенное содержание железа и хрома в образцах с разрезами, выполненными ножницами импортного производства (образцы 1-8);
- повышенное содержание железа и никеля в образцах с разрезами, выполненными ножницами отечественного производства (образцы 9,10) .

Экспериментально доказано, что в процессе разрезания бумаги при помощи металлического режущего инструмента на поверхности разрезов остаются следы, представляющие собой микрочастицы, элементный состав которых соответствует составу рабочей поверхности примененного режущего инструмента.

Таким образом, определяя в бумаге микроэлементы: железо, никель и хром методами инверсионной вольтамперометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии, можно с высокой долей вероятности судить об элементном составе рабочей поверхности режущего инструмента, примененного для ее разрезания, что позволит решать идентификационные задачи в ходе технической экспертизы документов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Солоцкая Л.В.** Физико-химические методы исследования вещественных доказательств. Материалы теоретического семинара. М.: Изд-во ВНИИСЭ. 1966. С. 14-15;
Solotskaya L.V. Physico-chemical methods of investigation of evidence. Proceedings of theoretical seminar. M.: VNIISE. 1966. P. 14-15. (in Russian).
2. **Загрядская А.П.** // Сб. статей. Ученые записки. Вып. XII. Горьков. мед. ин-т. 1961. № 2. С. 417-420;
Zagryadskaya A.P. // Paper collection. Uchenye. zapiski gor'kovskogo gos. med. instituta im. S.M. Kirova. 1961. V. XII. N 2. P. 417-420 (in Russian).
3. **Балаган И.С.** // Судебно-медицинская экспертиза. 1958. № 3. С. 9-14;
Balagan I.S. // Forensic-medical examination. 1958. N 3. P. 9-14 (in Russian).

Кафедра физической и аналитической химии

УДК 543.3+546.28

М.Г. Камбалина, Н.П. Пикула, Н.В. Гусева

ВЫБОР МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КРЕМНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ РАЗНЫХ ТИПОВ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: mari_kambalina@mail.ru

Рассмотрены основные методы количественного определения соединений кремния в природной воде и его формы нахождения. Предложены рекомендации по выбору метода определения концентрации соединений кремния в природных водах в зависимости от кислотно-основных свойств и типов вод. Установлено, что для пресных околонейтральных вод следует использовать метод атомно-абсорбционной спектрометрии; для щелочных солоноватых и соленых вод – как спектрофотометрический, так и атомно-абсорбционный методы анализа.

Ключевые слова: кремний, определение, природные воды, формы кремния

Соединения кремния в природной воде могут находиться как в истинно растворенной, так и во взвешенной форме (аморфное и кристаллическое состояние) [1]. Преобладающей формой соединений кремния в природной воде является истинно растворенная недиссоциированная мономолекулярная кремнекислота; доля же продуктов диссоциации составляет лишь около 5 % и представлена, в основном, анионами H_2SiO_4 [2]. Во взвеси соединения кремния представлены, в основном, аморфным (SiO_2) и кристаллическим (силикаты и кварц) кремнеземом [1].

Определение растворенной кремнекислоты в виде желтого кремнемолибденового комплекса (КМК) было предложено еще в 1898 г. и нашло практическое применение для анализа природных вод с 1923 г. [3,4]. Позднее [5] была предложена более чувствительная методика, основанная на восстановлении желтого КМК до голубого в присутствии хлористого олова.

Для определения концентрации соединений кремния в природных водах (поверхностных и подземных) в лабораториях наиболее часто используют следующие физико-химические методы анализа: спектрофотометрический метод определения кремния в виде желтого КМК (СФ) [6], метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [7] и гравиметрический метод (для больших концентраций) [8].

Используя перечисленные выше методики анализа, не всегда возможно определить концентрацию кремния (и его форм) с достаточной точностью и достоверностью ввиду ряда причин, обусловленных различным составом природных вод. Поэтому нами разработана методика прямого

атомно-абсорбционного (ААС) определения кремния в широком диапазоне концентраций в природной воде с различной минерализацией [9]. Предложенный нами метод дает новую информацию об уровнях концентрации соединений кремния, поскольку определяет не только так называемую «реакционную кремнекислоту» (моно- и диформы), но и коллоидную, и взвешенную формы [10]. Разработанная нами методика анализа была аттестована метрологической службой Томского политехнического университета и внесена в единый реестр методик измерений, используемых в сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений [11].

Ввиду многообразия форм кремния в природных водах, целью нашей работы является выбор оптимального метода анализа, позволяющего определять общую концентрацию соединений кремния в природных водах различных типов (в широком диапазоне значений pH и с различной минерализацией).

Объектами исследований являлись пресные, солоноватые и соленые поверхностные и подземные воды из различных районов (место привязки) республики Хакасия и Кемеровской области, опробованные и проанализированные сотрудниками проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета в мае-августе 2013.

Рассматриваемые воды по минерализации и по кислотности являются водами от околонейтральных до щелочных с общей минерализацией от 80 до более 90000 мг/ дм^3.

Исследование распространенности соединений кремния в природных водах республики Хакасия и Кемеровской области проводилось методом спектрофотометрии (СФ) [6] и методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) [11]. При проведении анализов вод использованы следующие средства измерений: атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915 (Люмекс, Россия) и спектрофотометр Unico 2100 (Unico, США). Результаты определения концентраций кремния разными методами приведены в табл. 1.

Концентрация кремния в рассматриваемых водах составляет от 1 мг/дм^3 до почти 20 мг/дм^3. Как видно из табл. 1, в ряде случаев результаты, полученные разными методами, значительно различаются. Поэтому нами проведен контроль приемлемости результатов анализа, полученных по разным методикам. Приемлемые результаты указывают на сопоставимость результатов, полученных разными методами; в этом случае за окончательный результат анализа можно принять их среднее арифметическое. Если результаты неприемлемы, то необходимо выявлять и доказывать правильность используемого метода. Контроль приемлемости проводят, сравнивая расхождение между результатами анализов, полученных методом СФ и методом ААС, с нормативом контроля погрешности *K* [12].

Данные проверки условия приемлемости результатов анализов, полученных двумя различными методами, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Результаты определения концентрации кремния в природных водах различной кислотности и минерализации методами СФ и ААС

***Table 1.* Results of determination of silicon concentration in natural waters of different acidity and mineralization by methods of AAC and SPh**

№ п/п	Место привязки	Минерализация, мг/дм^3	pH	Концентрация кремния (мг/дм^3), найденная методами:	
				СФ	ААС
1	родник перед г. Ужур	482	6,9	4,89±0,50	6,71±0,67
2	р. Сон около оз. Шира	509	7,9	7,29±0,70	8,20±0,82
3	родник около оз. Шира	1930	7,3	5,51±0,55	5,41±0,54
4	родник около оз. Тус	5852	7,6	17,30±1,55	17,73±1,77
5	оз. Шира	15637	8,8	2,11±0,26	2,26±0,23
6	оз. Тус	90568	8,3	1,52±0,21	1,32±0,13
7	Скв. № 1	82	7,5	1,02±0,17	1,96±0,20
8	Скв. № 2	88	7,1	1,21±0,18	1,83±0,18
9	Скв. № 2а	554	7,2	8,27±0,78	12,21±1,22
10	Скв. № 3	416	7,0	15,30±1,38	18,84±1,88
11	Скв. № 16	620	7,6	11,64±1,07	14,93±1,49

Таблица 2

Данные по проверке условия приемлемости результатов анализов, полученных двумя различными методами

***Table 2.* The data on check of the condition of acceptability of analysis received by two various methods**

№ п/п	$\lvert\overline{X}_1-\overline{X}_2\rvert$, мг/дм^3	*K*	Проверка условия приемлемости $\lvert\overline{X}_1-\overline{X}_2\rvert \le K$	Вывод о приемлемости результатов
1	1,82	1,07	1,82≥1,07	неприемлемы
2	1,11	0,97	1,11≥0,97	неприемлемы
3	0,10	1,08	0,10 ≤ 1,08	приемлемы
4	0,43	3,43	0,43 ≤ 3,43	приемлемы
5	0,15	0,42	0,15 ≤ 0,42	приемлемы
6	0,20	0,29	0,2 ≤ 0,29	приемлемы
7	0,94	0,26	0,94≥0,26	неприемлемы
8	0,62	0,28	0,62≥0,28	неприемлемы
9	3,94	1,86	3,94≥1,86	неприемлемы
10	3,54	3,21	3,54≥3,21	неприемлемы
11	3,29	2,48	3,29≥2,48	неприемлемы

Из табл. 2 следует, что большинство полученных результатов при определении концентрации кремниевых соединений не согласуются друг с другом, т.е. являются неприемлемыми для сравнения. В основном, это характерно для пресных околонейтральных вод. Результаты, полученные методом СФ для подземных вод Кемеровской области, ниже на 30-40 % результатов, полученных методом ААС. Это может свидетельствовать о наличии в природных водах форм кремния, не детектируемых спектрофотометрически.

Для определения концентрации кремния в щелочных слабосолоноватых и соленых водах Хакасии приемлемы оба метода. Следовательно, в области щелочных pH преобладает мономерно-димерная форма кремния. Для околонейтральных и слабощелочных вод с минерализацией до 1 г/дм^3 целесообразнее использовать метод ААС.

Метод ААС, в отличие от СФ метода анализа, дает несколько завышенные значения концентрации кремния для пресных подземных оконейтральных и слабощелочных вод. Поэтому нами с целью проверки правильности полученных методом ААС результатов анализа был предложен метод добавок.

Метод добавок заключается в сравнении результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля точности $K_Д$ [12].

Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Использование метода добавок для оценки правильности результатов, полученных методом ААС

***Table 3.* Use of the addition method for an assessment of correctness of the results received by the AAS method**

№ п/п	$\overline{X}$, мг/дм^3	C, мг/дм^3	$\overline{X}'$, мг/дм^3	K_K	$K_Д$	Вывод
1	6,71	5,00	11,07	0,64	1,63	уд
2	8,20	5,00	13,26	0,06	1,82	уд
7	1,96	1,00	3,29	0,33	0,83	уд
8	1,83	1,00	2,96	0,13	0,79	уд
9	12,21	8,00	20,21	0	2,35	уд
10	18,84	15,00	32,18	1,66	3,15	уд
11	14,93	10,00	23,78	1,15	2,64	уд

Из табл. 3 следует, что результаты, полученные методом ААС при определении концентрации кремниевых соединений в подземных пресных околонейтральных водах, дают правильные результаты.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены современные методы анализа для определения концентрации кремния в природных водах: атомно-абсорбционный и спектрофотометрический.

Проведен сопоставительный анализ приведенных методов, основанный на математической обработке результатов анализа.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии является наиболее приоритетным для исследований, поскольку позволяет определить общую концентрацию соединений кремния, в то время как метод спектрофотометрии дает информацию только о концентрации мономерно-димерных форм кремнекислоты.

Предложены рекомендации по выбору метода анализа для разных типов вод. Установлено, что для пресных околонейтральных вод следует использовать метод атомно-абсорбционной спектрометрии; для щелочных солоноватых и соленых вод – как спектрофотометрический, так и атомно-абсорбционный метод анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания Наука ТПУ и РФФИ проекта № 14-05-31387.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бордовский О.К., Иваненков В.Н.** Методы гидрохимических исследований океана. М.: Наука. 1978. 270 с.;
Bordovskiy O.K., Ivanenkov V. N. Methods of hydrochemical researches of ocean. M.: Nauka. 1978. 270 p. (in Russian).
2. **Sillen L.G**. // The physical chemistry of sea water. 1961. N 67. P. 112-116.
3. **Strickland J.D.H**. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. N 4.
4. **Dienert F., Wandenbulke F.** // C.r. Acad. Sci. 1923. V. 176.
5. **Armstrong F.A.J.** // J. Mar. Biol. Ass. U.K. 1951. V. 30. N 2. P. 22-26;
6. РД 52.24.433-2005. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты: ГУ ГХИ. 2004. 25 с.;
RD 52.24.433-2005. Technique of performance of measurements by a photometric method in the form of a yellow form of molibdosilicon acid.: GU GHI. 2004. 25 p. (in Russian).
7. ПНД Ф 14.1:2:4.135-98. Методика выполнения измерений массовых концентраций металлов атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой: СПб. 1998. 9 с.;
PND F 14.1:2:4.135-98. Technique of performance of measurements of mass concentration of metals by emmision spectroscopy with the inductive and connected plasma.: SPb. 1998. 9 p. (in Russian).
8. **Лурье Ю.Ю.** Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия. 1973. 376 с.;
Lurye Yu.Yu. The unified methods of the analysis of waters. M.: Khimiya. 1973. 376 p. (in Russian).
9. **Камбалина М.Г., Пикула Н.П., Гусева Н.В.** // Изв. Томск. политех. ун-та. 2012. Т. 320. № 5. С. 120-124;
Kambalina M.G., Pikula N.P., Guseva N.V. // Izv. TPU. 2012. T. 320. N 5. C. 120-124 (in Russian).
10. **Камбалина М.Г., Скворцова Л.Н., Мазурова И.С., Гусева Н.В.** // Изв. Томск. политех. ун-та. 2013. Т. 320. № 5. С. 18-22;
Kambalina M.G., Skvortsova L.N., Mazurova I.S., Guseva N.V. // Izv. TPU. 2013. T. 320. N 5. C. 18-22 (in Russian).

11. ФР. 1.31.2013.13831. Методика измерений содержаний кремния в природных и питьевых водах атомно-абсорбционным методом. ТПУ. 2012. 20 с.;
FR. 1.31.2013.13831. Measurement technique of contents of silicon in natural and drinking waters by atomic- absorption method. TPU. 2012. 20 p. (in Russian).

12. **Пикула Н.П., Бакибаев А.А., Слепченко Г.Б.** Метрологическое обеспечение и контроль качества химического анализа. Томск: ТПУ. 2012. 216 с.;
Pikula N.P., Bakibaev A.A., Slepchenko G.B. Metrological providing and quality control of the chemical analysis. Tomsk: TPU. 2012. 216 p. (in Russian).

Кафедра физической и аналитической химии Института природных ресурсов

УДК 543.544.45

М.А. Гавриленко*, М.С. Бурметьева*, Н.А. Гавриленко, А.В. Егошина*, И.В. Кирсанова***

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФТОРБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ НА ФТАЛОЦИАНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
**Томский государственный университет)
e-mail: dce@mail.ru

Предложена методика ВЭЖХ определения фторбензойных кислот с предварительным концентрированием твердофазной экстракцией на хелатсодержащий сорбент. Исследованы сорбционные свойства фталоцианинов Zn, Cu, Co, Ni по отношению к фторбензойным кислотам в варианте твердофазной экстракции. Показана возможность концентрирования с эффективностью экстракции до 78 % и определения фторбензойных кислот до 60 нг/л.

Ключевые слова: фторбензойная кислота, хелат, сорбент, твердофазная экстракция

В экологическом мониторинге необходим контроль за содержанием фторбензойных кислот на уровне менее 0.5 ПДК, т.е. $5\cdot10^{-3}$ мг/л [1]. Определение низких содержаний аналита практически в любом методе анализа требует предварительного концентрирования, чаще всего способами твердофазной или жидкофазной экстракции [2-4]. Среди методов разделения и концентрирования, применяемых при определении органических веществ, широкое применение находит твердофазная экстракция (ТФЭ) вследствие относительной простоты выполнения, использования минимальных количеств органических растворителей (только для элюированияи регенерации сорбента) и достижения высоких коэффициентов концентрирования [5-8].

Цель данной работы заключалась в апробации хелатсодержащего сорбента на основе фталоцианинов металлов для ТФЭ фторбензойных кислот из водных растворов и оптимизация пробоподготовки ФБК при анализе водных образцов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза хелатсодеращего сорбента использовали силикагель марки Силипор 075 с привитым хлоридом металла [9,10]. В результате получали фталоцианины цинка (ZnPC), меди (CuPC), никеля (NiPC) и кобальта (CoPC) на поверхности силикагеля. Исследование продуктов синтеза осуществляли методами инфракрасной спектроскопии на приборе SPEKORD-75JR и термическим анализом на дериватографе Q-1500D.

Концентрирование осуществляли на патрон-концентратор в виде стальной трубки 70 мм, диаметр 4 мм, содержащей 0,7 г сорбента силипор 075 с адсорбционным слоем хелатного комплекса (табл. 1), либо 0,8 г сорбента Oazis HLB.

Расчет количества привитых атомов металла из данных полярографического анализа промывных растворов показал, что в результате химической прививки нанесено $(2{,}6–3{,}0)\cdot10^{21}$ атомов металлов, что согласуется с литературными данными о 4 гидроксильных группах на 1 нм^2 для

поверхности силипора. Количество образовавшегося при химической прививке фталоцианина металла дополнительно определено методом дериватографии. Отмечена высокая термическая стабильность прививаемого комплекса: деструкция начинается при температурах выше 330 °С.

Таблица 1

Характеристика поверхности силикагеля силипор 075 модифицированного хелатами металлов

***Table 1.* Characteristic of the silica Silipor 075 surface modified with metal chelates**

Характеристика	Силипор 075	ZnPC	CuPC	NiPC	CoPC
$S_{уд}$, $м^2/г$	73,2±0,5	71,6±0,8	74,2±0,7	76,2±0,8	68,0±0,8
Vпор, $см^3/г$	1,2±0,1	1,2±0,1	0,8±0,1	0,9±0,1	0,8±0,1
dпор, нм	15±1	16±2	9±1	11±2	10±2
Смет., % мас.	-	1,6±0,1	2,0±0,2	1,8±0,1	1,7±0,1

Сорбцию в динамическом режиме проводили, прокачивая через патрон-концентратор водный раствор с концентрациями ФБК 10^{-3} мг/л со скоростью 1 мл/мин. Для создания потока образца через сорбент использовали микронасос Gilson Minipuls-2 (США). После концентрирования осуществляли обратную продувку концентратора воздухом в течение 5 мин для удаления избытка воды. Десорбцию проводили 3 мл метилового спирта, полученный раствор упаривали досуха и растворяли в 50 мкл тетрагидрофурана.

Полимерный сорбент «Oasis HLB» (Waters) является сополимером N-винилпирроли-дона и дивинилбензола и обладает одновременно гидрофильными и гидрофобными свойствами, смешанной обращенно-фазовой и анион-обменной функциями для твердофазной экстракции ФБК из водной среды.

Жидкостную экстракцию фторбензойных кислот (ФБК) осуществляли 10 мл этилацетата трехкратно в делительной воронке. Экстракт этилацетата упаривали досуха и растворяли сухой остаток в 50 мкл тетрагидрофурана.

Определение проводили на ВЭЖХ хроматографе YL9100 HPLC с колонкой Tracer Excel 120 ODSA 5 μm 25x0.46 при длине волны 230 нм. Объем пробы 10 мкл, температура колонки 40 °С, элюент 70/30(вода+муравьиная кислота 0,1%)/ ацетонитрил.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование в качестве модифицирующих компонентов фталоцианинов различных металлов изменяет кислотно-основные свойства исходного носителя. Для выяснения влияния модифицирующей добавки на кислотно-основные свойства сорбентов предварительно получены кинетические кривые изменения pH суспензии фталоцианинов металлов. Так, например, NiPC имеет основный характер, ZnPC слабокислый.

На основании полученных результатов сделано заключение о том, что при сорбции ФБК наибольшее влияние оказывает кислотно-основная природа модифицированной поверхности. Анализ значений $\Delta pH_{10} = pH_{10} - pH_0$ показывает, что на поверхности сорбентов имеются кислотные центры Льюиса. Значения *pH* для CuPC образцов колеблются в пределах значений 7,8 – 8,2, существенно не отличающихся от *pH* исходного носителя. В то же время нанесение фталоцианатов Ni(II), Co(II) изменяет pH более чем на 1,5 единицы. Для поверхности, модифицированной ZnPC наблюдается преобладание кислотных свойств.

Для сорбционного концентрирования применили хелатсодержащие сорбенты в сравнении со стандартным полимерным сорбентом «Oasis HLB» и жидкостной экстракцией, которую часто используют для подобной пробоподготовки (табл. 2).

Таблица 2

Результаты ВЭЖХ определения ФБК с различной концентрацией 3-фторбензойной (1) и 4-фторбензойной (2) кислот

***Table 2.* The results of HPLC determination of fluorobenzoic acids with various concentrations of 3-fluorobenzoic (1) and 4-fluorobenzoic (2) acids**

Сорбент	Введено, мкг/л	1	2
ЖФЭ	1,5	1,2±0,2	1,3±0,2
Oazis		1,5±0,1	1,5±0,1
ZnPC		1,3±0,2	1,4±0,2
NiPC		1,5±0,1	1,5±0,1
ЖФЭ	20,0	18±2	20±2
Oazis		20±1	20±1
ZnPC		18±3	18±2
NiPC		20±1	20±1
ЖФЭ	60,0	61±5	63±5
Oazis		60±3	60±3
ZnPC		56±5	55±6
NiPC		60±2	60±2
ЖФЭ	Степень извлечения, %	74±2	69±2
Oazis		81±3	77±2
ZnPC		79±3	76±3
NiPC		84±4	81±4

Хелатсодержащие сорбенты позволяют сорбировать ФБК не менее эффективно, чем Oazis HLB, вследствие специфичных межмолекулярных взаимодействий электронодонорных атомов кислорода в функциональных группах сорбатов с акцепторными ионами металла в хелатах. Фтор-

бензойные кислоты, обладающие склонностью к донорно-акцепторному взаимодействию в качестве донора электронных пар, более прочно удерживаются на хелатных комплексах, чем на электронодонорной поверхности Oazis HLB вследствие образования ассоциата с электронодефицитной частью комплекса металла.

Фталоцианин цинка менее эффективно сорбирует ФБК, по сравнению с фталоцианином никеля, что объясняется частичной деструкцией связи с поверхностью указанного комплекса при десорбции метиловым спиртом. При элюировании смеси через сорбент, содержащий фталоцианин цинка, последний разрушается, и чем длительнее этот процесс, тем менее воспроизводим результат анализа.

Проведенные исследования указывают на возможность использования фталоцианинов металлов в качестве сорбентов для извлечения фторбензойных кислот из водных растворов. Минимальная концентрация ФБК, которую возможно определить в модельном солевом растворе при стандартной процедуре концентрирования составляет $6 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

ВЫВОДЫ

Сорбент с фталоцианатом никеля проявляет селективность к кислородсодержащим соединениям, что связано с сорбцией за счет селективного комплексообразования электронодефицитных частей хелата в адсорбционном слое с нуклеофильными веществами. Наиболее эффективным представляется использование такого сорбента для предварительного концентрирования фторбензойных кислот из водных растворов с последующим ВЭЖХ определением, поскольку он проявляет стабильность при воздействии паров спирта и воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Faustova Zh.V., Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A.** // Russian J. Phys. Chem. 2013. V. 87. N 7. P. 1215-1217.
2. **Purkait M.K., DasGupta S., De S.** // Separation and Purification Tech. 2006. V. 51. P. 137–142.
3. **Müller K., Seubert A.** // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1260. P. 9– 15.
4. **Kresinová Z., Muziká M., Olsovská J., Cajthamla T.** // Talanta. 2011. V. 84. P. 1141–1147.
5. **Creaser C., Santos L.F., Lamarca D.G., New A., Wolff J.-C.** // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 454. P. 137–145.
6. **Sidelmann U., Hansen S.H., Gavaghan C., Nicholls A.W., Carless H.A.J., Lindon J.C., Wilson I.D., Nicholson J.K.** // J. Chromatogr.B. 1996. V. 685. P. 113-122.
7. **Gavrilenko M.A., Gavrilenko N.A., Amerkhanova S.K., Uali A.S., Bilyalov A.A.** // Advanced Materials Research. 2014. V. 880. P. 276-281.
8. **Gavrilenko M.A., Gavrilenko N.A.** // Mendeleev Comm. 2006. N 2. P. 117-119.
9. **Гавриленко М.А., Малышева Ж.В., Кузьмина А.Г.** Патент РФ 2384363. 2010;
   Gavrilenko M.A., Malysheva Zh. V., Kuzmina A.G. RF Patent. 2384363. C1. 2010 (Bull. 8, 20.03.2010) (in Russian).
10. **Gavrilenko M.A., Gavrilenko N.A.** Experimental methods of pretreatment. Chromatography. Tomsk: TPU Publishing House. 2014. 116 p.

Институт природных ресурсов,
Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УДК 543.645.9

Д.А. Вишенкова, Е.И. Короткова, Е.В. Дорожко, О.А. Воронова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГУАНИНА И ТИМИНА НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: vishenkova_darya@mail.ru

В данной работе для исследования электрохимических свойств азотистых оснований гуанина (Г) и тимина (Т) использовался метод вольтамперометрии с постоянно-токовой разверткой потенциала с дифференцированием. Изучено электрохимическое поведение Г и Т на поверхности стеклоуглеродного электрода, подобраны условия регистрации для их совместного определения в растворе. Область прямолинейной зависимости сохраняется в диапазоне концентраций Г от $2{,}0\cdot10^{-7}$ до $3{,}0\cdot10^{-6}$ моль/дм^3 (R^2=0.9966) и от $6{,}0\cdot10^{-6}$ до $1{,}1\cdot10^{-4}$ моль/дм^3 (R^2=0,9987), для Т от $1{,}0\cdot10^{-5}$ до $1{,}1\cdot10^{-3}$ моль/дм^3 (R^2=0,999).

Ключевые слова: вольтамперометрия, азотистые основания, гуанин, тимин

ВВЕДЕНИЕ

Нуклеотиды относятся к числу важных в биологическом отношении веществ [1]. В составе нуклеотидов обнаружены два класса азотистых оснований, являющихся производными двух ароматических гетероциклических соединений – пиримидина и пурина (пуриновые и пиримидиновые основания) [2]. К пуриновым основаниям относятся – аденин (А) и гуанин (Г), к пиримидиновым – цитозин (Ц), урацил (У) и тимин (Т) [3].

Гетероциклические основания (пурины и пиримидины) являются исходными структурными элементами молекул нуклеотидов и нуклеозидов. Нуклеотиды присутствуют во всех без исключения живых клетках, выполняя целый ряд ключевых функций. В их числе построение нуклеиновых кислот из рибозо- и дезоксирибозонуклеозидмонофосфатных звеньев (РНК и ДНК соответственно); перенос энергии (АТР); образование коферментов (АМР); участие в роли акцепторов в окислительном фосфорилировании (ADP), а также в качестве аллостерических регуляторов активности ряда ферментов и «вторичных посредников» (cAMP и cGMP) [4].

На сегодняшний день определение пуриновых и пиримидиновых оснований выполняют с использованием различных методов анализа. Minniti с соавторами предложили определение азотистых оснований в моче с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии [5], Klampfl с коллегами провели определение пуринов и пиримидинов в образцах пива методом капиллярного зонного электрофореза [6], имеются сообщения об электрохимическом определении аденина, гуанина, тимина на различных модифицированных электродах [7,8]. Все пуриновые и пиримидиновые основания нуклеиновых кислот интенсивно поглощают в ультрафиолетовой области спектра при 260-280 нм. Эта особенность широко используется для обнаружения и количественного определения не только свободных оснований, но также нуклеозидов, нуклеотидов и нуклеиновых кислот [2].

Данная работа посвящена исследованию электрохимических свойств гуанина и тимина на поверхности стеклоуглеродного электрода методом вольтамперометрии с целью их дальнейшего определения в различных объектах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

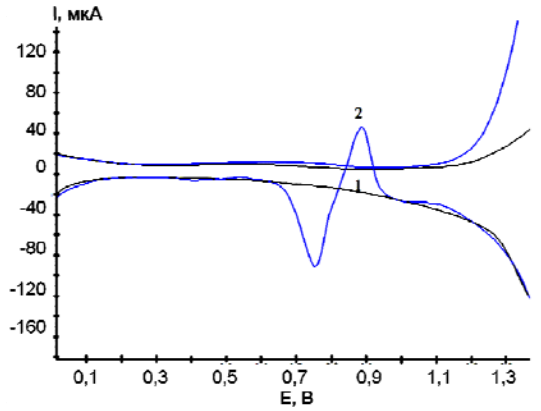
Все электрохимические исследования проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «Томьаналит», Томск) с постоянно-токовой разверткой потенциала с дифференцированием. Измерения выполнялись в трехэлектродной электрохимической ячейке, в которой индикаторным электродом выступал стеклоуглеродный электрод (СУЭ), в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовались хлорид-серебряные электроды. Для уменьшения ошибки эксперимента, используемый в работе индикаторный СУЭ проходил предварительную поляризацию в области потенциалов от -2 В до 2 В методом циклической вольтамперометрии со скоростью развертки 60 мВ/с в течение 10 циклов.

В работе использовались растворы, приготовленные из «х.ч.» (99%) гуанина и тимина (производство Германия, «Chemical line»). Раствор тимина готовили растворением его навески 0,0126±

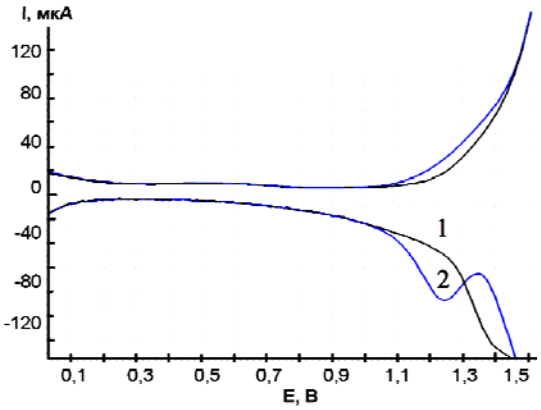
±0,0002 г в 10 мл бидистиллированой воды. Исходя из того, что гуанин плохо растворим в эфире, спирте, аммиачных и нейтральных растворах, нерастворим в воде, но хорошо растворим в кислотах и щелочах [9], раствор гуанина готовили растворением его навески 0,0151±0,0002 г в 10 мл 0,1М раствора NaOH. Приготовленные растворы азотистых оснований хранились в холодильнике при температуре 4 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические свойства Г и Т исследовались методами циклической и анодной вольтамперометрии с постоянно-токовой разверткой потенциала с дифференцированием, при скорости развертки 40 мВ/с, на СУЭ. На рис. 1 изображены циклические вольтамперограммы Г и Т на СУЭ.



а



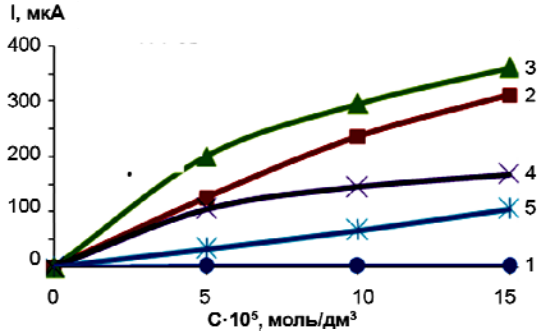
б

Рис. 1. Циклические вольтамперограммы окисления-восстановления Г (а) и Т (б) на СУЭ. 1 – фоновая кривая; 2 - Г (а) и Т (б) с С = 2,0·10^{-5} моль/дм^3. pH 6,86, W=40 мВ/с

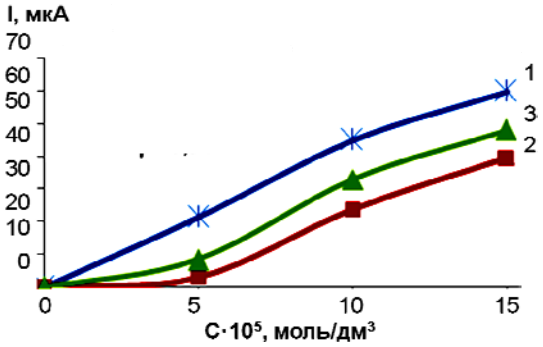
Fig. 1. Cyclic voltammograms of oxidation-reduction of G(a) and T(b) on GCE: 1-background curve; 2 - G(a) and T(b) with C = 2.0·10^{-5} mol/dm^3. pH 6.86, W=40 mV/s

Из представленных на рис. 1 вольтамперограмм видно, что Г и Т электрохимически активны только в анодной области.

Значение pH фонового электролита является важным параметром, влияющим на электрохимическое поведение различных соединений. Влияние pH на сигналы электроокисления Г и Т исследовалось в диапазоне pH от 1,65 до 12 (рис. 2).



а



б

Рис. 2. Зависимости токов электроокисления Г (а) и Т (б) от их концентраций на СУЭ при разных значениях pH среды: а) 1 – pH 1,65; 2 – pH 4,01; 3 – pH 6,86; 4 – pH 9,18; 5 – pH 12; б) 1 – pH 6,86; 2 – pH 12; 3 – pH 9,18

Fig. 2. Dependences of currents of electro oxidation of G (a) and T (b) on their concentrations on GCE at different values of pH. a) 1 – pH 1,65; 2 – pH 4,01; 3 – pH 6,86; 4 – pH 9,18; 5 – pH 12; б) 1 – pH 6,86; 2 – pH 12; 3 – pH 9,18

Из рис. 2 видно, что максимальное значение токов как для Г, так и для Т наблюдается при pH 6,86, тогда как в щелочных (pH 9,18; 12) и кислых (pH 1,65) средах ток Г имеет меньшие значения, а сигнал Т при pH 1,65 и 4,01 вовсе не был обнаружен. Кроме того, при исследовании влияния pH на пики окисления Г и Т получено, что при изменении pH фонового электролита от кислой среды к щелочной, наблюдается смещение потенциала в менее положительную область (таблица).

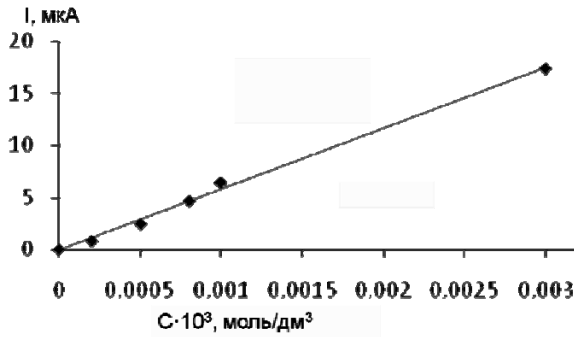
Таблица

Значения потенциалов электроокисления Г и Т в зависимости от pH фонового электролита

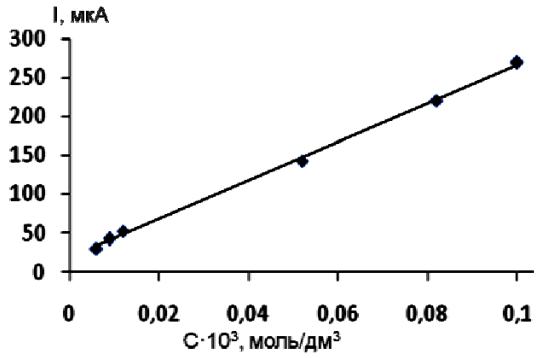
***Table 1.* Potentials of electrooxidation of G and T depending on the pH of background electrolyte**

pH фонового электролита	$E_Г$, В	$E_Т$, В	($E_Т – E_Г$), В
1,65	1,198	–	
4,01	1,072	–	
6,86	0,904	1,439	0,535
9,18	0,752	1,275	0,523
12	0,504	0,99	0,486

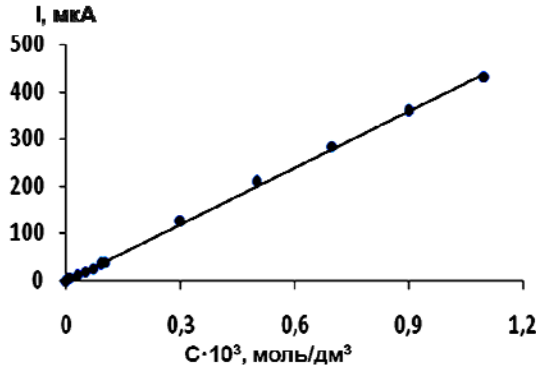
Исходя из данных, представленных на рис. 2 и в таблице, можно предположить, что для совместного определения Г и Т на СУЭ, более подходящим значением pH фонового электролита является pH 6,86, так как именно при этом значении токи электроокисления Г и Т и интервал между их сигналами максимальны.



а



б



в

Рис. 3. Графики зависимости токов окисления Г (а, б) и Т (в) от их концентраций в электрохимической ячейке: а) $y=5821,9x$; $R^2=0,9966$; б) $y=2481,7x+18,033$; $R^2=0,9987$; в) $y=398,27x$; $R^2=0,999$

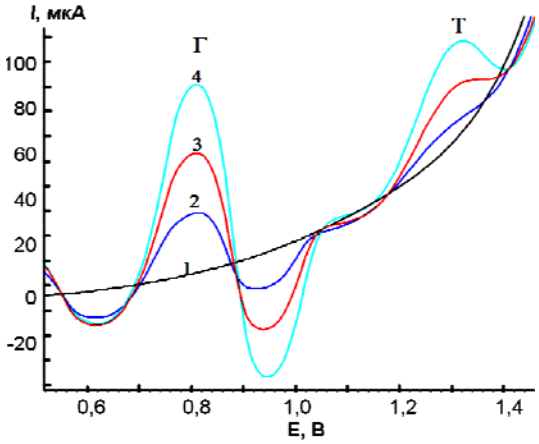
Fig. 3. Graphs of dependence of oxidation currents of G (a) and T (b) on their concentrations in an electrochemical cell. а) $y=5821,9x$; $R^2=0,9966$; б) $y=2481,7x+18,033$; $R^2=0,9987$; в) $y=398,27x$; $R^2=0,999$

Изучение влияния скорости развертки потенциала (W) на пики электроокисления Г и Т показало, что для Г при последовательном увеличении W интенсивность сигнала растет, тогда как для Т величина тока достигает своего максимума при W=40 мВ/с и при последующем увеличении W ток падает. На основании этого, дальнейшее совместное определение Г и Т проводили при W=40 мВ/с.

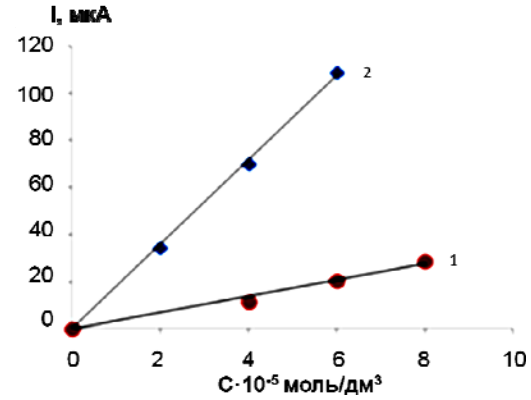
На рис. 3 графически отображены данные изменения интенсивности токов окисления Г и Т в зависимости от их концентраций в электрохимической системе при индивидуальном определении методом анодной вольтамперометрии.

Из графиков, представленных на рис. 3, видно, что с увеличением концентраций Г и Т в ячейке, интенсивность токов окисления увеличивается в прямолинейной области концентраций для Г от $2,0\cdot10^{-7}$ до $3,0\cdot10^{-6}$ моль/дм^3 ($R^2=0,9966$) и от $6,0\cdot10^{-6}$ до $1,1\cdot10^{-4}$ моль/дм^3 ($R^2=0,9987$), для Т от $1,0\cdot10^{-5}$ до $1,1\cdot10^{-3}$ моль/дм^3 ($R^2=0,999$).

Совместное определение Г и Т на СУЭ выполнялось при подобранных ранее условиях (рис. 4).



а



б

Рис. 4. Вольтамперограмма окисления Г и Т на СУЭ при их совместном присутствии в растворе. а: 1 – Фоновая кривая, 2 – Г $2,0\cdot10^{-5}$ моль/дм^3, Т $4,0\cdot10^{-5}$ моль/дм^3; 3- Г $4,0\cdot10^{-5}$ моль/дм^3,Т $6,0\cdot10^{-4}$ моль/дм^3; 4- Г $6,0\cdot10^{-5}$ моль/дм^3, Т $8,0\cdot10^{-5}$ моль/дм^3; W = 40мВ/с, pH = 6,86. б: 1 – Тимин ($y=3,4611x+18,03$; $R^2=0,9869$), 2– гуанин ($y=17,912x$; $R^2=0,9992$)

Fig. 4. Voltammogram of oxidation of G and T on GCE at their simultaneous presence in a solution.a: 1-Background curve; 2 - G - $2.0\cdot10^{-5}$ mol/dm^3, T -$4.0\cdot10^{-5}$ mol/dm^3; 3- G -$4.0\cdot10^{-5}$ mol/dm^3, T - $6.0\cdot10^{-4}$ mol/dm^3; 4- G- $6.0\cdot10^{-5}$ mol/dm^3, T -$8.0\cdot10^{-5}$ mol/dm^3; W = 40mV/s, pH = 6.86. б: 1- thymine($y=3,4611x+18,03$; $R^2=0,9869$), 2– guanine ($y=17,912x$; $R^2=0,9992$)

Таким образом, по данной методике возможно одновременное определение Г и Т в смеси в соотношении 1:2.

В ходе работы было исследовано влияние pH фонового электролита и скорости развертки потенциала на токи электроокисления азотистых оснований Г и Т. По результатам исследований pH фонового раствора равное 6,86 при W=40 мВ/с были выбраны как оптимальные значения для совместного определения Г и Т на СУЭ. При оптимизированных условиях получена линейная зависимость в диапазоне концентраций для Г от $2{,}0\cdot10^{-7}$ до $3{,}0\cdot10^{-6}$ моль/дм^3 (R^2=0,9966) и от $6{,}0\cdot10^{-6}$ до $1{,}1\cdot10^{-4}$ моль/дм^3 (R^2=0,9987), для Т от $1{,}0\cdot10^{-5}$ до $1{,}1\cdot10^{-3}$ моль/дм^3 (R^2=0,999).

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» (1.1310.2014).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фердман Д.Л.** Биохимия М.: Высшая школа. 1962. С. 47; **Ferdman D.L.** Biochemistry. M.: Vysshaya shkola. 1962. P. 47 (In Russian).
2. **Ленинджер А.** Биохимия. Молекулярные основы структуры и функции клетки. М. Мир. 1974. С. 284; **Lehninger A.** Biochemistry. The Molecular basis of cell structure and function. M.: Mir. 1974. P. 284 (In Russian).
3. **Румянцев Е.В., Антина Е.В., Чистяков Ю.В.** Химические основы жизни. М.: Химия. 2007. С. 221; **Rumyantsev E.V., Antina E.V. Chistyakov Yu.V.** Chemical basis of life. M.: Khimiya. 2007. P. 221 (In Russian).
4. **Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В.** Биохимия человека. М.: Мир. 1993. Т. 2. С. 5; **Murray R., Granner D. Mayes P. Rodwell V.** Harper's biochemistry. M.: Mir. 1993. V. 2. P. 5 (In Russian).
5. **Minniti G., Caruso U., Cerone R., de Toni E.** // Adv. Exp. Med. Biol. 1998. V. 431. P. 843-848.
6. **Klampfl C.W., Himmelsbach M., Buchberger W., Klein H.** // Analytica Chimica Acta. 2002. V. 454. N 2. P. 185–191.
7. **Shen-Ming Chen, Ching-Hung Wang, Kuo-Chiang Lin.** // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7. P. 405-425.
8. **Wie Sun, Megying Xi, Le Zhan, Hongwei Gao, Kui Jiao.** // Electrochimica Acta. 2010. V. 56. P. 222-226.
9. **Кнунянц И.Л.** Краткая химическая энциклопедия. // М.: Советск. энциклопедия. 1967. Т. 1. С. 1012; **Knunyants I.L.** Short Chemical Encyclopedia. // M.: Sovetskaya entsiklopedia. 1967. V. 1. P. 1012. (In Russian).

Кафедра физической и аналитической химии

УДК546.162'14:546.161

В.И. Соболев, Р.В. Оствальд, С.И. Ивлев, В.В. Шагалов, И.И. Жерин

СИНТЕЗ БАРИЯ ФТОРОБРОМАТА (III) С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖИДКОГО ТРИФТОРИДА БРОМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: vsobolev1989@tpu.ru

Взаимодействием фторида бария и жидкого трифторида брома синтезировано соединение вида $Ba(BrF_4)_2$. Методами термогравиметрии изучен характер его термического разложения, химическими и инструментальными методами анализа определен его количественный состав, пикнометрическим методом найдена истинная плотность $Ba(BrF_4)_2$, методом изотермической калориметрии определен тепловой эффект реакции взаимодействия BrF_3 и BaF_2, определены кинетические параметры этого процесса.

Ключевые слова: бром, фтор, фториды галогенов, фторогалогенаты

В ряде случаев BrF_3 является излишне агрессивным реагентом [1,2]. С этой точки зрения определенный научный интерес представляет использование таких аналогов трифторида брома, как соединения типа $Me^{I}BrF_4$ и $Me^{II}(BrF_4)_2$, где Me^{I} и Me^{II} – щелочные и щелочноземельные металлы. Эти соединения являются более «мягкими» и селективными реагентами по сравнению с BrF_3 в аналитической химии благородных металлов [3], а также показали перспективные результаты при взаимодействии с некоторыми органическими соединениями [4].

Продукты взаимодействия трифторида брома с соединениями элементов I группы достаточно хорошо изучены [5-7], в то время как данные о свойствах продуктов взаимодействия BrF_3 с соединениями элементов II группы практически не освещены в литературе. Шарп и Эмелеус [7] указывают на принципиальную возможность синтеза фтоpобромата бария и примерные границы его температурной устойчивости. Наиболее полные сведения о свойствах тетрафтоpобромата бария приведены в [8], однако и они в недостаточной мере характеризуют свойства и закономерности синтеза этого соединения.

Цель данного исследования – изучение процесса взаимодействия фторида бария с жидким трифторидом брома, установление состава получаемого соединения и определение его термодинамических и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения $Ba(BrF_4)_2$ проводили в трехкомпонентной системе фторид бария-трифторид брома-(фреон-113) согласно методике для $KBrF_4$ [5]. Использовали барий фтористый квалификации ЧДА, ГОСТ 7168-80; фреон-113 (трифтортрихлорэтан), ГОСТ 23844-79; трифторид брома готовили по методике, описанной в [1]. Реакция синтеза фтоpобромата бария протекает по схеме:

$$BaF_2 + 2BrF_3 \rightarrow Ba(BrF_4)_2, \qquad (1)$$

при этом фреон-113 служит для предотвращения выкипания BrF_3 и расплавления твердых продуктов реакции.

Все вещества смешивались строго в стехиометрических количествах: для получения 1г (2,2 ммоль) $Ba(BrF_4)_2$ необходимо 0,39г (2,2 ммоль) фторида бария, 0,61г (4,4 ммоль) трифторида брома и 5г фреона-113.

Количественный анализ полученного соединения на содержание бария, брома и фтора проводили методами химического анализа по методикам [9-11]. Для этого навеску соединения гидролизовали слабым раствором аммиака для перевода твердых продуктов в растворимые формы; этот метод успешно зарекомендовал себя в [7]. Термогравиметрический анализ полученного соединения проводили с помощью термоанализатора SDTQ600 (TA Instruments, США) по методике, описанной в [5].

Рентгенофлуоресцентный анализ аммиачного гидролизата проводили с целью оценки возможности экспрессного анализа $Ba(BrF_4)_2$ на содержание бария и брома, а так же определения содержания примесей. Анализ образца проводился с использованием энерго-дисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра ARLQUANT'X (ThermoFisherScientific, США) по методике, описанной в [6]. Определение энтальпии образования $Ba(BrF_4)_2$ проводили методом изотермической калориметрии [5].

Определение истинной плотности $Ba(BrF_4)_2$ проводили пикнометрическим методом, описанным в [6]. Определение кажущейся энергии активации процесса синтеза $Ba(BrF_4)_2$ проводили косвенным методом по времени полупревращения [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОСБУЖДЕНИЕ

Результаты количественного анализа полученного соединения показали, что состав соединения по результатам как химического, так и рентгено-флуоресцентного анализа соответствует $Ba(BrF_4)_2$. Спектр рентгеновской флуоресценции $Ba(BrF_4)_2$ представлен на рис. 1.

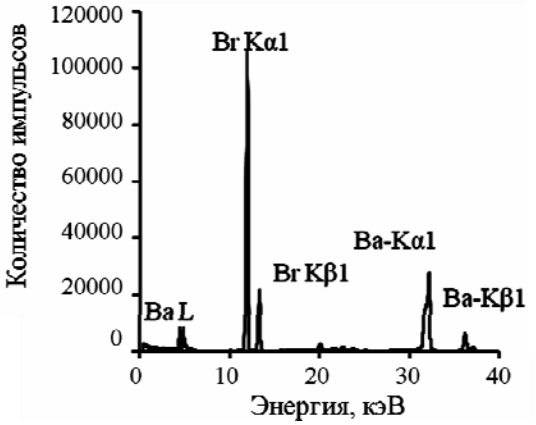


Рис. 1. Спектр рентгеновской флуоресценции $Ba(BrF_4)_2$
Fig. 1. $Ba(BrF_4)_2$ X-ray fluorescence spectrum

На спектре присутствуют характеристические линии бария ($L\alpha$=4,51 кэВ, L_β=4,91 кэВ, L_{g1}= =5,61 кэВ, L_{g3}=5,81 кэВ) и брома (K_α=11,92 кэВ, K_β=13,29 кэВ). Также на спектре обнаружены характеристические пики родия (K_α=20,15 кэВ, $K_{\beta1}$=22,69 кэВ, $K_{\beta2}$=23,31 кэВ), что объясняется использованием родиевого анода в рентгеновской трубке.

Данные термогравиметрического анализа $Ba(BrF_4)_2$приведены на рис. 2.

На кривой теплового потока присутствуют 2 эндотермических эффекта и 2 экзотермических.

Первый эндотермический эффект при 47,6 °С соответствует процессу испарения следов фреона 113. Второй эндотермический пик с вершиной при температуре 315,5 °С отвечает плавлению тетрафтоpобромата бария и сопряжен с интенсивной потерей массы. Это обусловлено инконгруэнтным характером плавления $Ba(BrF_4)_2$ и согласуется с литературными данными [12]. Следующий пик на кривой теплового потока при температуре 406,8 °С

является экзотермическим. Этот пик можно объяснить взимодействием BrF_3, выделяющегося при разложении $Ba(BrF_4)_2$, с материалом углеродных тиглей. Наиболее вероятным здесь является образование фторполимеров в форме соединений внедрения – интеркалированных соединений графита с общей формулой $C_xF{\cdot}yBrF_3$, способных разлагаться при нагревании до 500 °С. Последний экзотермический эффект, соответствующий температуре 536,8 °С, относится к экзотермическому [12] процессу разложения фторполимера на поверхности тигля. На кривой изменения массы образца ABCDEFG четко выражены перегибы, отмеченные точками A, B, C, D, E, F и G. В пределах каждого из этих участков (AB, BC, CD и т.д.) происходит плавное уменьшение массы образца вследствие выделения продуктов термической диссоциации в газовую фазу. Участок AB соответствует первому эндотермическому пику и отвечает испарению фреона-113. На участке BC происходит преимущественное удаление BrF_3. Точка C при температуре 262,3 °С отвечает началу плавления $Ba(BrF_4)_2$ и далее кривая CD характеризует процесс инконгруэнтного плавления $Ba(BrF_4)_2$. На участке DE заканчивается процесс разложения $Ba(BrF_4)_2$ и начинает преобладать процесс взаимодействия BrF_3, выделяющегося при разложении $Ba(BrF_4)_2$, с материалом тигля, соответствующий первому экзотермическому пику. В точке E этот процесс заканчивается и начинается процесс разложения интеркалированного соединения фторированного графита (ИСФГ), т.е. при температуре ~530 °С имеет место химическое равновесие процессов образования – разложения ИСФГ $C_xF{\cdot}yBrF_3$. В точке F все процессы термического разложения заканчиваются, и образец представляет собой фторид бария; на участке FG масса образца остается неизменной.

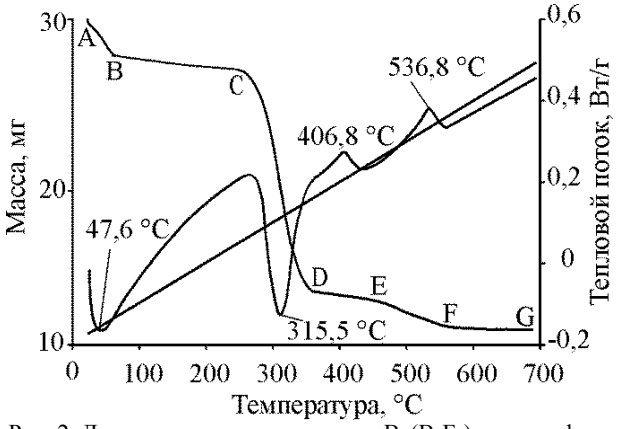


Рис. 2. Дериватограмма разложения $Ba(BrF_4)_2$ в атмосфере аргона

Fig. 2. Thermogravimetric data of $Ba(BrF_4)_2$ decomposition process

Значение энтальпии образования $Ba(BrF_4)_2$ составило -2280 кДж/моль; истинная плотность $Ba(BrF_4)_2$ составила 3,97±0,02 г/см^3 по результатам 20-ти серий экспериментов.

Величина кажущейся энергии активации процесса синтеза тетрафтороброматa бария с использованием фторида бария и жидкого трифторида брома составила 24,2 кДж/моль, что указывает на протекание процесса в переходной области реагирования. Для интенсификации таких процессов необходимо повышать температуру и увеличивать интенсивность массообмена.

ВЫВОДЫ

Взаимодействием фторида бария и жидкого трифторида брома синтезировано соединение состава $Ba(BrF_4)_2$. В отличие от метода с применением хлорида бария, предложенного в работе [7], использование BaF_2 предпочтительнее ввиду отсутствия газообразных продуктов реакции и примесей хлора. Изучена термическая устойчивость фтороброматa (III) бария в условиях атмосферы аргона и линейного нагрева, найдены его истинная плотность (3,98 г/см^3) и значение энтальпии образования (2280 кДж/моль), определено значение кажущейся энергии активации процесса взаимодействия фторида бария с жидким трифторидом брома (24,2 кДж/моль). Полученные сведения являются основой для разработки технологиисинтеза фтороброматa (III) бария с целью его применениякак в аналитической химии благородных металлов, так и в реакциях органического синтеза.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Rosen S.** // Adv. Synth. & Cat. 2010. V. 352. P. 2691-2707.
2. **Rosen S.** // J. Org. Chem. 1993. N 58. P. 239-240.
3. **Шагалов В.В., Зюбанова В.И., Оствальд Р.В., Жерин И.И.** // Цв. мет. 2010. Вып. 5. С. 76-78;
   Shagalov V.V., Zyubanova V.I., Ostvald R.V., Zherin I.I. // Tsv. met. 2010. V. 5. P. 76-78 (in Russian).
4. **Соболев В.И., Радченко В.Б., Ивлев С.И., Оствальд Р.В., Филимонов В.Д., Жерин И.И.** // Изв. ТПУ. 2013. Т. 322. № 3. С. 44-49;
   Sobolev V.I., Radchenko V.B., Ivlev S.I., Ostvald R.V., Filimonov V.D., Zherin I.I. // Izv. TPU. 2013. T. 322. N 3. P. 44-49 (in Russian).
5. **Шагалов В.В.** Физико-химические основы синтеза тетрафтороброматa калия. Дис. … к.х.н. Томск: ТПУ. 2010. 156 с.;
   Shagalov V.V. Physical chemical basics of potassium tetrafluorobromates synthesis. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Tomsk. TPU. 2010. 156 p. (in Russian).
6. **Ivlev S.I., Woidy P., Sobolev V.I., Zherin I.I., Ostvald R.V , Kraus F.** // ZAAC. 2013. V. 639. N 15. P. 2846-2850.
7. **Sharpe A. G., Emeleus H. J.** // J. Chem. Soc. 1948. P. 2135.
8. **Киселев Н.И., Лапшин О.Н., Садикова А.Т., Суховерхов В.Ф., Чурбанов М.Ф.** // Высокочист. в-ва. 1987. № 3. С. 178-182;

Kiselev N.I., Lapshin O.N., Sadikova A.T., Sukhoverkhov V.F., Churbanov M.F. // Vysokochist. v-va. 1987. N 3. P. 178-182 (in Russian).
9. **Полянский Н.Г**. Аналитическая химия брома. М.:Наука. 1980. 244 с.;
Polyanskiy N.G. Analytical chemistry of bromine. M.:Nauka. 1980. 244 p. (in Russian).
10. **Николаев Н.С.** Аналитическая химия фтора. М.: Наука. 1970. С. 196;
Nikolaev N.S. Analytical chemistry of fluorine. M.: Nauka. 1970. P. 196 (in Russian).
11. **Фрумина Н.С.** Аналитическая химия бария. М.: Наука. 1977. С. 2;
Frumina N.S. Analytical chemistry of barium. M.: Nauka. 1977. P. 2 (in Russian).
12. **Макотченко В.Г., Назаров А.С., Федоров В.Е., Богданов С.Г., Пирогов А.Н., Скрябин Ю.Н.** // Современ. неорг. фториды: Сб. трудов I Междунар. сиб. семинара ISIF–2003 по соврем. неорг. фторидам. Новосибирск. 2003. С. 177-180;
Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Fedorov V.E., Bogdanov S.G., Pirogov A.N., Skryabin Yu.N. // Modern inorg. Fluorides: Proceedings of I Int. Sib. Seminar ISIF-2003 on modern inorganic fluorides. Novosibirsk. 2003. P. 177-180 (in Russian).

Кафедра химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов

УДК 543.054

О.В. Ветрова*, К.Б. Коновалов, М.А. Гавриленко*****

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

(*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,
**Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
***Национальный исследовательский Томский государственный университет)
e-mail: vetrovao.v@mail.ru, konoko@tpu.ru, dce@mail.ru

Сорбент, приготовленный последовательной обработкой силикагеля полигексаметиленгуанидином линейного строения и гуминовыми кислотами торфа, был предложен для предварительного концентрирования ионов металлов (Pb^{2+}, Cu^{2+} и Hg^{2+}) из водных сред.

Ключевые слова: сорбция, гуминовый сорбент, предварительное концентрирование, полигексаметиленгуанидин

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем защиты окружающей среды является присутствие в природных водных средах ионов тяжелых металлов [1-4]. Мониторинг загрязняющих ионов металлов в объектах окружающей среды давно стал необходимостью, поэтому разработаны различные процессы для их удаления из водных сред [5]. Сорбция широко применяется в аналитической практике водных образцов для концентрирования элементов, так как позволяет проводить экстракцию и концентрирование микрокомпонентов в небольшом объеме сорбента [4].

Химически модифицированные силикагели с функциональными группами, ковалентно связанными с поверхностью матрицы, рассматриваются в последнее время как самые эффективные и наиболее распространенные сорбенты на основе минеральных носителей. Одним из вариантов создания поверхностных слоев является пропитка силикагеля гуминовыми кислотами (ГК) [1,3]. Существенный недостаток данного метода - механическая нестойкость поверхностного слоя ГК на поверхности силикагеля. При проведении сравнительных испытаний в динамическом режиме гуминовый сорбент, полученный без промежуточного слоя полимера, начинал разрушаться и деструктировал на 20% в течение 8 часов. Таким образом, мы пришли к выводу, что необходимо выбрать для дальнейших исследований гуминовый

сорбент, содержащий промежуточный слой полигексаметиленгуанидина (ПГМГ).

В настоящей работе изучены процессы сорбции ионов металлов (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}) ГС, полученным путем закрепления ГК на поверхности силикагеля через слой ПГМГ линейного строения, обладающего подходящей конфигурацией аминогрупп. Фиксация ПГМГ на поверхности силикагеля осуществляется за счет образования многоцентровых водородных связей между аминогруппами ПГМГ и гидроксильными группами поверхности силикагеля [1,2,7].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Для синтеза гуминовых сорбентов (ГС) использовали силикагель марки Силохром С-80 (фракция 0,1–0,2 мм, удельная поверхность 80 $м^2/г$, средний диаметр пор 50 нм). Сорбент синтезировали по методу, предложенному в работе [1]. Полученный сорбент отделили от раствора декантацией, затем тщательно промыли дистиллированной водой и высушили при 85-90 °С. После этого, 50 мл щелочного раствора ГК добавили к активированному ПГМГ силикагелю, смесь перемешивали при комнатной температуре, затем отфильтровывали и промывали раствором NaCl и дистиллированной водой. Полученный сорбент отцентрифугировали, промыли дистиллированной водой и высушили при 120 °С.

Для установления стадий формирования сорбента был проведен термический анализ на анализаторе NETZSCH STA 449C, при скорости нагрева 5 ºС/мин в воздушной атмосфере в интервале температур 25-400 °С. Для подтверждения закрепления ГК на модифицированной поверхности силикагеля были сняты ИК спектры ГК, исходных матриц, промежуточных и конечных продуктов. Регистрацию ИК спектров препаратов проводили с разрешением 4 $см^{-1}$ на спектрофотометре «Nicolette 3700» в интервале значений от 500 до 4000 $см^{-1}$.

Изучили сорбцию ионов металлов (Pb^{2+}, Cu^{2+} и Hg^{2+}) из водных растворов в интервале концентраций от 0 до 15 ммоль/л в статическом режиме, содержание адсорбированных ионов металлов определяли по разности между концентрацией иона металла в исходном растворе и после сорбции. Концентрацию Pb^{2+}, Cu^{2+} и Hg^{2+} ионов в растворе определяли атомно-адсорбционной спектрометрией в пламени ацетилена (спектрометр Perkin-Elmer 2380 с двойным лучом), pH растворов поддерживали цитратно-фосфатным буфером. ГК извлекали из торфа щелочным методом [2, 6].

Десорбцию поглощенных ионов можно не делать, поскольку дальнейшее определение может быть проведено спектроскопией диффузионного отражения. В случае необходимости десорбции, можно использовать метод, описанный в работе [2], где авторы десорбируют поглощенные ионы последовательной обработкой сорбентов ацетонитрилом, 1% фосфорной кислотой и бидистиллированной водой. Элюат помещают в коническую пробирку и высушивают в атмосфере азота. Высушенный элюат растворяют в подходящем растворителе и исследуют выбранными методами, например полярографией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После обработки минеральной матрицы ПГМГ и ГК на поверхности силикагеля все три реагента закреплены за счет невалентных взаимодействий, т.е. получили супрамолекулярный сорбент. Поверхность исходного силикагеля может рассматриваться как макромолекула с большим количеством гидроксогрупп. Таким образом, ансамбль на поверхности силикагеля включает три вида групп: гидроксогруппы поверхности, аминогруппы ПГМГ и функциональные группы ГК, которые могут взаимодействовать с экстрагируемыми органическими веществами и ионами металлов при соответствующих условиях.

Фиксация ГК обеспечивается за счет электростатических взаимодействий между отрицательно заряженными карбоксильными группами ГК и протонированными аминогруппами ПГМГ, которые не вовлечены в образование водородных связей с поверхностными гидроксильными группами. Таким образом, фиксируется значительное количество реагента на поверхности силикагеля, обработанного ПГМГ. При низкой концентрации органических реагентов остаются свободные аминогруппы, которые взаимодействуют с ионами металлов.

Термогравиметрические исследования показали тесную взаимосвязь массовых потерь с количеством органических молекул, закрепленных на поверхности силикагелевых матриц. Термогравиметрические кривые полученных образцов сорбентов были относительно идентичны и свидетельствуют о возможности использования сорбентов в температурном интервале до 160 ºС.

ИК-Фурье спектры интерпретировали с учетом литературных данных [1,5,7]. Анализ ИК спектров показал сильное взаимодействие на границе силикагель-ПГМГ, а также на границе ПГМГ-ГК. Следовательно, фракция ГК на поверхности модифицированного силикагеля образует устойчивый поверхностно-привитой слой.

Рассмотрено влияние кислотности растворов Cu (II), Pb (II) и Hg (II) на их взаимодействие с

ГС, для установления оптимальных интервалов pH сорбции ионов и их комплексообразование (рис. 1). Видно, что наибольшая сорбция ионов металлов наблюдается в интервале pH: 4-8 − для меди (II), 4-6 − для свинца (II) и 5-11 − для ртути (II).

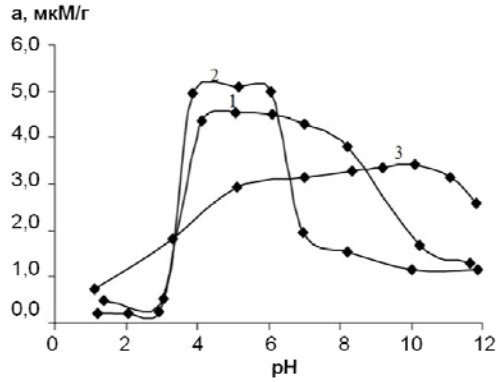


Рис. 1. Зависимость сорбции ионов Cu (II) – (1), Pb (II) – (2), Hg (II) – (3) с ГК, от pH раствора
Fig. 1. The dependence of sorption of Cu (II) – (1), Pb (II) – (2), and Hg (II) – (3) by humic sorbents on solution pH

Сорбция Cu (II) и Pb (II) начинается с pH 4, это вероятно связано с изменением состава функциональных групп ГК при подавлении кислотности в области pH ниже 4.

При pH>6 для свинца (II) и pH>8 для меди (II) сорбция уменьшается, это связано с гидролитическими процессами. Ртуть (II) в данной области pH сорбируется, и по литературным данным область pH определяется склонностью элементов образовывать прочные соединения с данной функциональной группой и скоростью их образования, а не скоростью диссоциации комплексов в кислой среде.

Поскольку в водных растворах присутствуют различные ионы металлов, то гуминовый сорбент с ионами металлов в определенном интервале pH образует внутрикомплексные соли, благодаря наличию разнообразных функциональных групп. Ионы металлов не будут оказывать мешающего влияния на взаимную сорбцию за счет большого количества сорбционных центров гуминового сорбента и возможности связывать ионы загрязнителей, как путем хемосорбции, так и физической адсорбции порами. Предпочтительная сорбция в конкретном диапазоне будет определяться значением pH среды. Например, в диапазоне pH 5-6 будет предпочтительнее сорбция ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} (рис. 1), если дальше повышать pH, за счет гидролитических процессов сорбция ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} будет уменьшаться, а сорбция ионов Hg^{2+} будет увеличиваться, т.к. ионы Hg^{2+}, будут быстрее образовывать прочные соединения с функциональными группами гуминового сорбента.

Для изучения взаимодействия ионов металлов с ГС получены изотермы сорбции в оптимальных условиях взаимодействия металлов: для свинца (II) при pH 4, ртути (II) при pH 1 и меди (II) при pH 4.

Ртуть (II) взаимодействует с образованием двухзамещенного комплекса ртути (II) при pH 0-3 и однозамещенного комплекса при pH 5-10. Медь (II) взаимодействует с ГК с образованием однозамещенного комплекса меди (II) при pH 4-10.

Изотермы сорбции свинца (II), ртути (II) и меди (II), полученные в оптимальных условиях сорбции металлов, представленные на рис. 2 и 3, принадлежат к L-типу, что свидетельствует о достаточно прочном связывании ионов металлов с ГК.

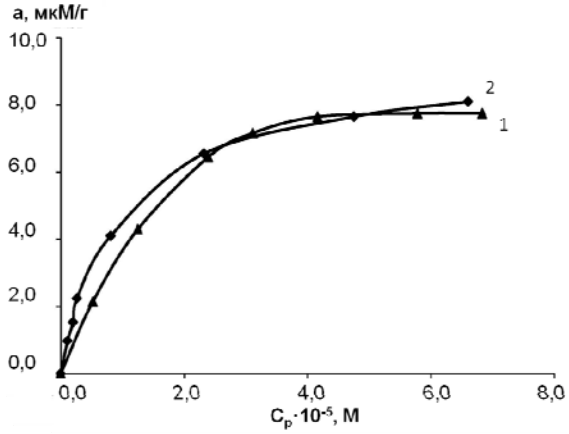


Рис. 2. Изотерма сорбции ионов Pb (II) t=30 мин и Cu (II) t=120 мин гуминовым сорбентом (SiO_2–ПГМГ-ГК) (V=50 мл): 1 – Pb (pH=6), 1 – Cu (pH=4)
Fig. 2. Isotherms of Pb (II) (t=30 min) and Cu (II) (t=120 min) sorption by humic sorbent (SiO_2–PHMG–HA) (V=50 ml): 1 – Pb (pH=6), 1 – Cu (pH=4)

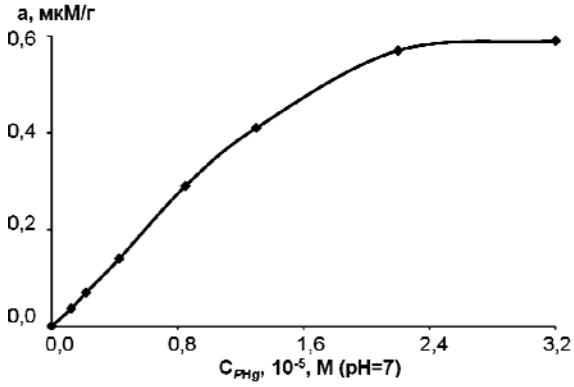


Рис. 3. Изотерма сорбции ионов Hg (II) гуминовым сорбентом (SiO_2–ПГМГ-ГК) (V=50 мл, pH 7, t=120 мин)
Fig. 3. Isotherms of Hg (II) ions sorption by humic sorbent (SiO_2–PHMG–HA) (V=50 ml, pH=7, t=120 min)

Медь (II) имеет большее сродство к сорбционному слою по сравнению с ртутью (II), т.к. начальный участок изотермы меди (II) вогнут относительно оси концентраций, что говорит о вы-

сокой адсорбции при низких концентрациях металла в растворе. Как видно из рис. 3, изотерма сорбции ртути (II) имеет область Генри, т.е. величина адсорбции прямо пропорциональна концентрации металла в растворе. Это свидетельствует о возможной равноценности центров сорбции в данном диапазоне концентраций и о том, что число занятых адсорбционных центров намного меньше числа свободных, то есть сорбция происходит в условиях, соответствующих приближению идеальных растворов.

Изотермы сорбции ионов металлов (Cu^{2+} и Hg^{2+}) хорошо описываются уравнением Фрейндлиха. Помимо химической сорбции, происходит и физическая адсорбция порами сорбента, и на поверхности ГС образуются определенные ансамбли. Изотерму сорбции ионов Pb^{2+} хорошо описывает уравнение Ленгмюра. Ионы Pb^{2+} химически адсорбируются на ГС за счет координационных связей с образованием мономолекулярного слоя.

ВЫВОДЫ

Гуминовый сорбент эффективно связывает ионы Pb^{2+} в интервале pH 4-6; ионы Cu^{2+} – в интервале pH 4-8 и ионы Hg^{2+} – в интервале pH 5-11.

Предлагаемый гуминовый сорбент способен применяться в аналитической химии в качестве твердофазного сорбента для предварительного концентрирования ионов тяжелых металлов из воды, для их последующего анализа различными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Losev V.N., Didukh S.L., Trofimchuk A.K., Leshchenko V.N.** // J. Mendeleev Commun. 2009. V. 19. N 3. P. 124–169.
2. **Erny G.L., Goncalves B.M., Esteves V.I.** // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1306. P. 104–108.
3. **Ramos L**. // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1221. P 84–98.
4. **Erny G.L., Calisto V., Lima D.L.D., Esteves V.I.** // J. Talanta. 2011. V. 84. N 2. P. 424–429.
5. **Luo D., Yu Q.-W., Yin H.-R., Feng Y.-Q.** // J. Anal. Chim. Acta. 2007. V. 588. N 2. P. 261–267.
6. **Klavins M., Eglite L., Zicmanis A.** // J. Chemosphere. 2006. V. 62. N 9. P. 1500–1506.
7. **Prado A.G.S., Miranda B.S., Dias J.A.** // J. Colloid Surf. A.: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 242. N 1–2. P. 137–143.

Кафедра общей химической технологии

УДК 541.128

Д.В. Мартемьянов, А.И. Галанов, Т.А. Юрмазова, Е.И. Короткова, Е.В. Плотников

СОРБЦИЯ ИОНОВ AS^{3+}, AS^{5+} ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ВЕРМИКУЛИТОБЕТОНЕ И ГАЗОБЕТОНЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСОГИДРОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: martemdv@yandex.ru, and-galanov@yandex.ru, yur-tatyana@yandex.ru eikor@mail.ru, plotnikov.e@mail.ru

Разработаны новые сорбционные материалы на основе вермикулитобетона и газобетона, модифицированные оксогидроксидом железа. Показана их высокая сорбционная активность при очистке водных сред от ионов As^{3+}, As^{5+}.

Ключевые слова: газобетон, вермикулитобетон, оксогидроксид железа, мышьяк, очистка воды, сорбция

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных проблем, стоящих перед человечеством, является проблема обеспечения населения чистой питьевой водой [1]. Среди известных технологий водоподготовки наиболее простыми и эффективными являются методы сорбционной очистки водных сред от ионов тяжелых металлов и мышьяка [2,3]. В обзорах [4,5] достаточно полно и исчерпывающе были проанализированы данные по различным видам сорбционных материалов, и показано, что использование оксогидроксида железа (гетита) позволяет

обеспечить достаточно высокую степень извлечения обширного круга неорганических ионов из водных сред. В тоже время использование FeOOH в чистом виде практически невозможно, в виду его низкой механической прочности. Это предполагает разработку новых сорбционных материалов в виде композиций гетита, нанесенного на прочный и устойчивый в водных средах носитель. Исходя из этого, целью настоящей работы явилось получение новых сорбционных материалов на основе синтетических носителей (вермикулитобетон и газобетон), с нанесенной фазой гетита для использования их в процессах водоочистки от ионов мышьяка As^{3+}, As^{5+}.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

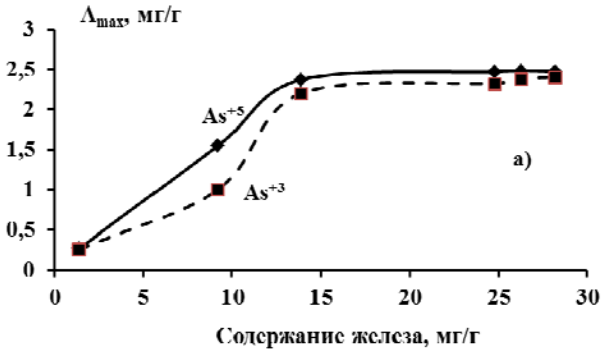
Для получения сорбентов, вермикулитобетон и газобетон измельчались, просеивались и отбирались фракции 1,5-2,5 мм. Далее проводили пропитку подготовленных носителей в растворе хлорного железа, с последующей обработкой раствором гидроксида натрия при 50 ºС. Полученные образцы промывались декантацией водой до достижения pH среды 6,5-7,2, с последующей фильтрацией и сушкой. В результате были синтезированы образцы на основе вермикулитобетона (ВБ) и газобетона (ГБ), модифицированные оксогидроксидом железа. Для оценки структурных характеристик образцов сорбционных материалов использовали метод тепловой десорбции азота. Содержание железа в полученных сорбентах определяли по полной растворимости железа в соляной кислоте с последующим определением по стандартной методике с сульфосалициловой кислотой [6].

Сорбция ионов As^{3+}, As^{5+} проводилась в статическом режиме. Масса сорбента во всех экспериментах составляла 0,2 г, объем раствора адсорбата – 25 мл с исходной концентрацией ионов 2 – 40 мг/л. Процесс сорбции проводился с перемешиванием на магнитной мешалке, в течение 2,5 ч. При достижении сорбционного равновесия раствор отделяли от сорбента центрифугированием при 20000 об/мин и определяли равновесные концентрации адсорбатов (C_p). Равновесные концентрации ионов As^{3+} определяли методом инверсионной вольтамперометрии, а As^{5+} – методом фотоколориметрии с молибдатом аммония (λ=740 нм).

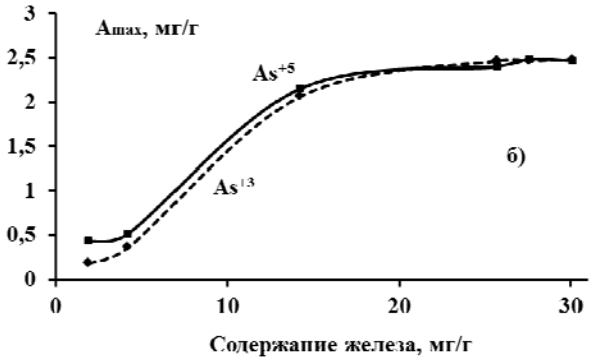
Для определения прочности адсорбционного поверхностного соединения были проведены эксперименты по десорбции ионов As^{5+} и As^{3+}. Для этого 200 мг высушенных образцов с адсорбированными As^{5+} и As^{3+} помещали в 50 мл воды и выдерживали в течение 2 ч с перемешиванием, после чего проводили определение содержания As^{5+} и As^{3+} в растворе. Дополнительно для оценки характера поверхностного соединения были получены ИК спектры диффузного отражения индивидуального $FeAsO_4$ и сорбентов с адсорбированным арсенат-ионом в диапазоне длин волн 400-4000 $см^{-1}$ с использованием прибора Nicolet5700. Для оценки времени достижения состояния сорбционного равновесия исследовались кинетические закономерности процесса адсорбции при одинаковой исходной концентрации ионов мышьяка 20 мг/$дм^3$ в диапазоне температур 20 – 60 °С. Из полученных данных определялась энергия активации процесса и параметры формального кинетического уравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты показали, что введение железа приводит к увеличению удельной поверхности и общей мезопористости образцов. Анализ образцов методом рентгенофазового анализа показал, что введенное железо в составе образцов находится в виде оксогидроксида (FeOOH). Очевидно, что при введении железа происходит его накопление в виде FeOOH в макропорах исходных носителей с увеличением общей мезопористости. В результате происходит пропитка образцов и увеличение доли активного компонента в виде FeOOH, как на внутренней, так и на внешней поверхностях образцов.



а



б

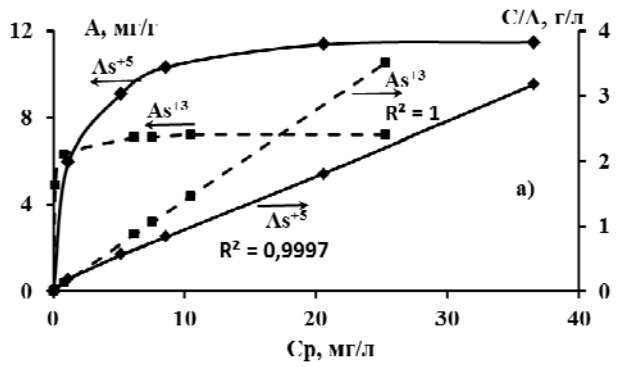
Рис. 1. Зависимость сорбции As^{3+}, As^{5+} от содержания железа для газобетона (а) и вермикулитобетона (б)

Fig. 1. The dependence of sorption of As^{3+} As^{5+} ions on the iron content: aerated concrete (a); vermiculite concrete (б)

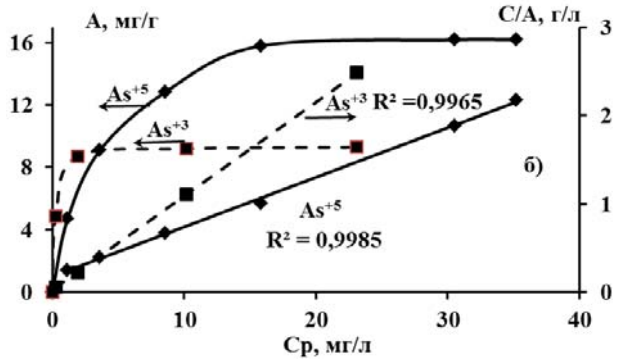
Исследование эффективности сорбции по As^{3+}, As^{5+} различных образцов показало, что введение железа до концентрации 15 мг/г приводит к линейному росту сорбционной емкости (рис. 1).

Дальнейшее увеличение содержания железа более 15 мг/г не влияет на величину сорбционной емкости. Кроме того, при концентрации более 15 мг/г, наблюдается выделение в раствор оксогидроксида железа в виде самостоятельной фазы. Таким образом, с учетом данных по оценке эффективности сорбции можно сделать вывод, что для вермикулитобетона и газобетона оптимальным содержанием железа является 15 мг/г и дальнейшее увеличение его содержания нецелесообразно.

Для образцов ГБ 2 и ВБ 2, как оптимальных с точки зрения их сорбционной активности и высокой механической устойчивости в растворах, были проведены дополнительные эксперименты по оценке термодинамических характеристик процесса сорбции в изотермических условиях. Соответствующие изотермы адсорбции для данных образцов приведены на рис. 2.



а



б

Рис. 2. Изортермы сорбции As^{3+}, As^{5+} и их линеренизированная форма в кординатах уравнения Ленгмюра для образца сорбента ГБ 2 (а) и для образца ВБ 2 (б)

Fig. 2 Sorption isotherms of As^{3+}, As^{5+} ions and their linearized form in coordinates of the Langmuir equation: GB 2 (a); WB 2 (б)

Данные изотермы были обработаны в координатах уравнения Ленгмюра, были рассчитаны максимальные сорбционные емкости и константы адсорбции, значения которых приведены в таблице. На основании значений коэффициентов корреляции был сделан вывод о том, что изотермы сорбции описываются уравнением Ленгмюра, т.е. адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах с мономолекулярным характером адсорбционного слоя.

Таблица

Зависимость максимальной сорбционной емкости (A_∞) и константы адсорбции (К) от сорбента и степени окисления мышьяка

***Table.* The dependence of the maximum sorption capacity (A_∞) and sorption constant (K) on the type of sorbent and arsenic oxidation degree**

Сорбент	Ион	A_∞, мг/г	К, л/г
ГБ 2	As^{+5}	11,96	0,76
	As^{+3}	7,23	9,8
ВБ 2	As^{+5}	17,82	0,32
	As^{+3}	9,38	5,12

Исследование временной зависимости достижения сорбционного равновесия показало, что кинетика адсорбции подчиняется уравнению псевдо-первого порядка, и время достижения максимальной адсорбционной емкости составляет 2,5 ч (в условиях эксперимента). При этом энергия активации составила для образца ВБ-2 – 16 кДж/моль, а для образца ГБ-2 – 12 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что процесс адсорбции лимитируется стадией внешней диффузии адсорбата к поверхности и, несмотря на значительную мезопористость образцов, адсорбция ионов мышьяка протекает только на внешней поверхности сорбентов.

Исследование прочности адсорбционного соединения показало, что при десорбции в раствор выделялось не более 0,01 % адсорбированных ионов мышьяка как в случае образца ВБ-2, так и в случае ГБ-2. Это свидетельствует о хемосорбционном характере взаимодействия ионов мышьяка и поверхности сорбента. Это также подтверждается данными ИК-спектроскопии диффузного отражения. В ИК спектре арсената железа проявляется полоса при 870 $см^{-1}$, аналогичная полоса проявляется и образце ГБ с адсорбированным арсенат-ионом, это свидетельствует об образовании нерастворимого арсената железа [7]. Согласно данным работы [8], образующиеся арсенаты железа можно отнести к четвертому классу опасности пригодных для захоронения.

ВЫВОДЫ

Были получены образцы сорбционных материалов на основе газобетона и вермикулитобетона, модифицированные оксогидроксидом желе-

за. Показано, что адсорбция ионов As^{3+}, As^{5+} на модифицированных вермикулитобетоне и газобетоне протекает на внешней поверхности сорбентов и лимитируется стадией внешней диффузии к поверхности.

В результате сорбционного процесса происходит образование малорастворимых арсенатов и арсенитов железа, пригодных для захоронения. Высокая прочность поверхностного соединения делает данные сорбенты перспективными для использования в сорбционной технологии очистки воды.

Работа поддержана Гос. заданием "Наука" РФ (тема 1.1310.2014).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Калыгин А.В.** Промышленная экология. М.: Издательский центр "Академия". 2004. 432 с.;
Kalygin A.V. Industrial ecology. M.: Publishing center "Academy". 2004. 432 p. (in Russian).
2. **Зосин А.П., Примак Т.И.** // Химия и технология неорганич. сорбентов. 1980. С. 92-97;
Sosin A.P., Primack T.I. // Khimiya in tekhnologiya neorganich. sorbentov. 1980. P. 92-97 (in Russian).
3. **Мисин В.М., Майоров Е.В., Белоус Н.В.** // Вода: химия и экология. 2012. № 3. С. 42-47;
Misin V.M, Maiyorov E.V., Belous N.V. // Voda: khimiya i ekologiya. 2012. N 3. P. 42-47 (in Russian).
4. **Criscenti L.J., Sverjensky D.A.** // Amer. J. Sci. 1999. V. 299. P. 828-899.
5. **Печенюк С.И.** // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 3. С. 380-429;
Pechenyuk S.I. // Sorbtsionnye i khromatograficheskie processy. 2008. V. 8. P. 380-429 (in Russian).
6. **Лурье Ю.Ю.** Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия. 1973. 376 с.;
Lurie Yu.Yu. Unified methods of water analysis. M.: Khimiya. 1973. 376 p. (in Russian).
7. **Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Юрмазова Т.А.** // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 5. С. 768-773;
Danilenko N.B., Saveliev G.G., Yavorovskiy N.A., Yurmazova T.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2008. V 81. P. 768-773 (in Russian).
8. **Ван Е.Ю.** Совершенствование технологии переработки и обезвреживания высокотоксичных мышьяксодержащих растворов свинцово-цинкового производства. Автореф. к.т.н. Усть-Каменогорск: Восточно-Казахстанск. гос. технич. ун-т. 2010. 24 с.;
Van E.Yu. Improvement of the technology of processing and deactivation of highly toxic arsenic solutions of lead and zinc production. Extended abstract of candidate dissertation on technical science. East- Kazakhstan State Technical University. 2010. 24 p.

Институт природных ресурсов,
Кафедра физической и аналитической химии

УДК 666.32/.36:666.3.015.4

Т.В. Вакалова, Л.П. Говорова, А.Ю. Токарева

ДУНИТОВАЯ ПОРОДА ИОВСКОГО (КЫТЛЫМСКОГО) МЕСТОРЖДЕНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПРОПАНТОВ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: lgovorovatpu@yandex.ru

Одним из самых распространенных современных методов интенсификации добычи нефти является гидравлический разрыв нефтеносного пласта, проведение которого невозможно без использования расклинивающего агента – керамических пропантов. В работе приводятся результаты комплексного исследования дунитовой породы Иовского месторождения как сырья для получения форстеритовых пропантов. Приведены результаты исследований химико-минералогического состава иовского дунита и его структурно-фазовых изменений при нагревании.

Ключевые слова: гидравлический разрыв пласта, керамические пропанты, магнезиально-силикатное сырье, дуниты, форстеритовая керамика

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время из широкого разнообразия современных методов интенсификации добычи нефти наибольшее распространение получил гидравлический разрыв пласта (ГРП) [1]. Это связано с тем, что для многих разрабатываемых нефтяных объектов с низкой проницаемостью коллекторов отсутствуют альтернативные способы эф-

фективного извлечения углеводородов. Поэтому только метод ГРП позволяет максимально интенсифицировать малопродуктивные скважины, подключая к разработке слабодренируемые зоны нефтегазоносного пласта [2]. Сущность данного метода заключается в совместном введении в коллектор смеси вязкой жидкости разрыва с пропантом под давлением, превышающим предел прочности породы, в результате чего в горной породе образуется трещина [3]. Функции пропанта (зернистого расклинивающего агента) сводятся, с одной стороны, к предотвращению самопроизвольного закрытия образовавшейся трещины после завершения закачки жидкости разрыва, а с другой – к сохранению проницаемости призабойной зоны пласта [1,3].

Первоначально в технологии гидроразрыва в качестве пропанта использовался кварцевый песок, обладающий невысокой стоимостью и способностью сохранять высокую проницаемость на небольших глубинах. Но наряду с преимуществами данного природного материала, он обладает рядом недостатков, основным из которых является низкая прочность. Применение других материалов, таких как ореховая скорлупа, алюминиевые или стеклянные шарики, также не дало ожидаемых результатов [4]. В связи с этим в нефтегазодобыче предпочтение было отдано искусственным керамическим пропантам, которые отвечают всем современным требованиям, предъявляемым к расклинивающему агенту.

В настоящее время среди керамических пропантов наибольшее распространение получили пропанты алюмосиликатной природы на основе огнеупорных глин, каолинов и бокситов. В то же время появляется спрос на пропанты магнезиально-силикатного, в частности, форстеритового состава.

Сырьем для получения форстеритовой керамики служат оливиниты, серпентиниты, дуниты, представляющие собой оливиниты в стадии серпентизации, содержащие 45-60 % оливинита и 40-55 % серпентинита, а также тальк и талькомагнезиты [5].

Многообразие разновидностей природного магнезиально-силикатного сырья и их дифференцированный состав обусловливает необходимость детального исследования отечественных пород указанного вида с целью разработки технологии керамических пропантов на их основе.

В России основные, практически неисчерпаемые месторождения магнезиально-силикатного сырья сосредоточены на Урале, дунито-серпентинитовый пояс которого имеет протяженность от Полярного до Южного Урала. Одним из самых крупных месторождений данного региона является Иовское (Кытлымское) месторождение дунитов [5].

Поэтому целью данной работы являлось комплексное исследование дунитовой породы Иовского месторождения и установление возможности использования его в качестве основного сырья в технологии форстеритовых пропантов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химический анализ пробы исследуемого дунита проводился согласно ГОСТ 2642- 81.

Минералогический состав иовского дунита устанавливался комплексом физико-химических методов анализа (рентгеновским и термическим методами). Рентгенографическое исследование проводилось на дифрактометре ДРОН-3,0 в CuKα-излучении, при напряжении на трубке 40 кВ и токе 25 mA, скорость вращения гониометра 4 градуса в минуту.

Поведение иовского дунита при обжиге в температурном интервале от 600 до 1500 °С исследовалось на образцах полусухого прессования, сформованных под давлением 15 МПа. Выдержка при максимальной температуре обжига составила 2 ч.

Структурно-фазовые изменения при нагревании оценивались методом рентгенофазового анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования был установлен химический состав пробы иовского дунита, (% мас.): SiO_2 – 38,50; Al_2O_3 – 0,21; Fe_2O_3 – 7,59; CaO – 0,39; MgO – 48,91; TiO_2 – 0,41; MnO – 0,25; K_2O – 0,09; Na_2O – 0,10; $\Delta m_{прк}$ – 3,55.

Из приведенных данных следует, что исследуемая проба дунита характеризуется невысоким содержанием оксида алюминия и оксида кальция, которые являются вредными компонентами в форстеритовой керамике и их содержание не должно превышать 0,5-1 % Al_2O_3 и не более 2-3 % CaO. Невысокое значение потери массы при прокаливании указывает на то, что исследуемый дунит сложен преимущественно оливином с низкой степенью серпентинизации.

Для оценки качества магнезиально-силикатного сырья имеют значение его магнезиально-силикатный (MgO/SiO_2) и магнезиально-железистый (MgO/Fe_2O_3) модули, которые в случае иовского дунита равны 1,27 (для минерала форстерита – 1,34) и 6,44 соответственно, что свидетельствует о его повышенном качестве, поскольку, чем больше значения этих модулей, тем более магнезиально-силикатное сырье огнеупорно. Получен-

ные результаты химического анализа иовского дунита хорошо согласуются с результатами рентгеновского анализа, согласно которым основными породообразующими минералами являются оливин ($(Mg,Fe)_2SiO_4$), о чем свидетельствуют характеристические рефлексы на дифрактограмме с межплоскостным расстоянием 0,387; 0,275; 0,245 и 0,226 нм, а также форстерит (Mg_2SiO_4) (0,508; 0,348; 0,298 нм) (рис. 1). Кроме того, в данной породе в небольших количествах присутствуют серпентинит и магнетит (Fe_3O_4), на что указывают рефлексы с межплоскостным расстоянием 0,298; 0,250 и 0,174 нм.

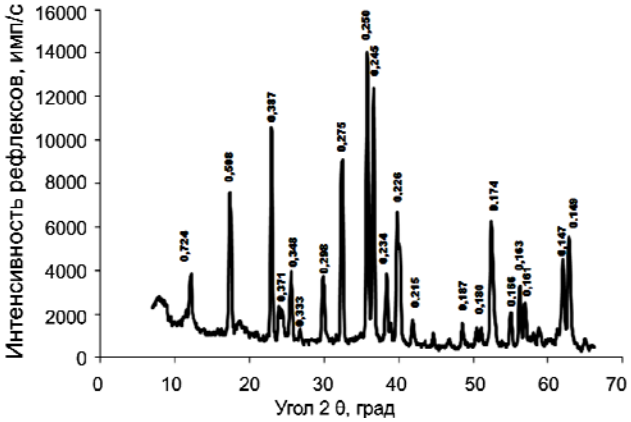


Рис. 1. Дифрактограмма дунита Иовского месторождения
Fig. 1. Diffractogram of Iovsk deposit dunite

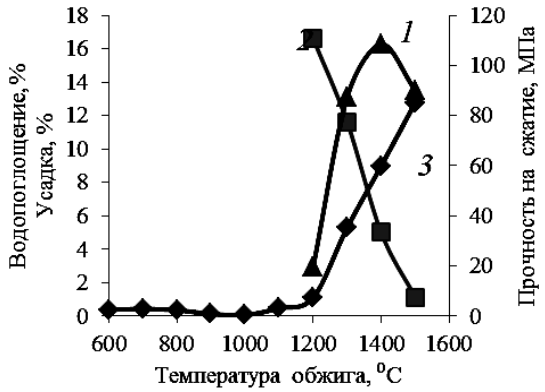


Рис. 2. Кривые спекания дунита Иовского месторождения: 1 – прочность на сжатие (МПа); 2 – водопоглощение (%); 3 – усадка (%)
Fig. 2. Sintering curves of Iovsk deposit dunite: 1 – compressive strength (MPa); 2 – water absorption (%); 3 – shrinkage (%)

Химико-минералогический состав исследуемого дунита определяет его поведение при обжиге, обеспечивая спекание в температурном интервале от 1200 до 1500 °С (рис. 2). Анализ кривых спекания указывает на то, что в спеченном состоянии изделия полусухого прессования из пробы иовского дунита характеризуются достаточно высокой прочностью на сжатие – на уровне 108 МПа при температуре обжига 1400 °С. Дальнейшее увеличение температуры обжига способствует образованию большого количества расплава, что отрицательно сказывается на прочности образцов.

Оценка фазового состава продуктов обжига от 600 до 1500 °С исследуемого дунита показала (рис. 3), что в качестве основной фазы в температурном интервале 800-1200 °С образуется форстерит с выделением из структуры оливина гематита (Fe_2O_3) и энстатита ($2MgO{\cdot}SiO_2$) по реакции:

$$[Mg,Fe]_2SiO_4 \rightarrow MgO{\cdot}SiO_2 + 2MgO{\cdot}SiO_2 + Fe_2O_3 \quad (1)$$

При температуре выше 1200 °С оксид железа Fe_2O_3взаимодействует с форстеритом по реакции:

$$2MgO{\cdot}SiO_2 + Fe_2O_3 \rightarrow MgO{\cdot}SiO_2 + MgO{\cdot}Fe_2O_3 \quad (2)$$

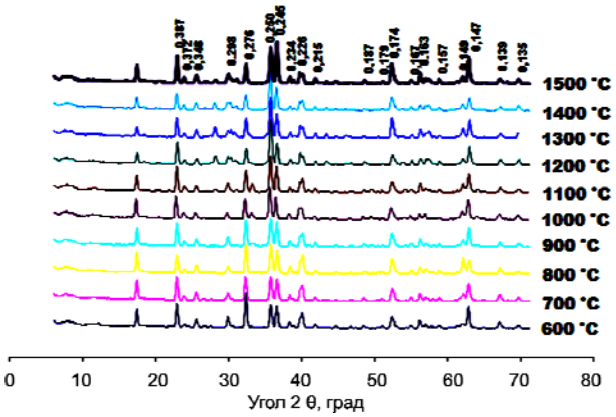


Рис. 3. Фазовый состав продуктов обжига иовского дунита в интервале температур от 600 до 1500 °С
Fig. 3. Phase composition of Iovsk dunite firing products at the temperatures range from 600 to 1500 ° С

Таким образом, установлено, что фазовый состав иовского дунита, обожженного при температурах выше 1300 °С, представлен форстеритом, магнезиоферритом и энстатитом. Поэтому для получения из исследуемого иовского дунита керамики форстеритового состава необходимо перевести образующийся энстатит в форстерит путем доших-товки дунита магнийсодержащими добавками.

ВЫВОДЫ

Выявленные особенности химико-минералогического состава иовского дунита и его поведения при нагревании свидетельствуют о том, что дуниты Иовского месторождения перспективны в качестве основного сырья для производства форстеритовых пропантов. Причем данный вид магнезиально-силикатного сырья не нуждается в предварительной термоподготовке ввиду невысоких потерь массы при прокаливании. Эта особенность иовского дунита позволит исключить из технологического цикла стадию высокотемпературного прокаливания породы, что повлечет за

собой сокращение производственных затрат. В качестве возможных добавок для повышения суммарного выхода форстерита могут быть использованы тальковые, магнезитовые и бруситовые породы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» №1235.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Юрченко А.А., Горлова З.А.** // Нефтепромысловое дело. 1998. Вып. 1. С. 5-8;
Yurchenko A.A., Gorlova Z.A. // Neftepromyslovoe delo. 1998. N 1. P. 5-8 (in Russian).
2. **Гавура В.Е.** Геология и разработка нефтяных и газонефтяных месторождений. М.: ВНИИОЭНГ. 1995. 496 с.;
Gavura V.E. Geology and development of oil and gas deposits. M.: VNIIOENG. 1995. 496 p. (in Russian).
3. **Миллер М., Дисмюк К.** // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47. Вып. 4. С. 78-91;
Miller M., Dismyuk. K. // Ross. Khim. Zh. 2003. V. 47. N 4. P. 78-91 (in Russian).
4. **Рябоконь С.А.** Технологические жидкости для заканчивания и ремонта скважин. Краснодар. 2002. 274 с.;
Ryabokon S.A. Process fluids for pumping-in and repair of holes. Krasnodar, 2002. 274 p. (in Russian).
5. **Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М.** Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. Томск: ТПУ. 2009. 332 с.;
Solodkiy N.F., Shamrikov A.S., Pogrebenkov V.M. Mineral resources base of the Urals for ceramic, refractory and glass industries. Tomsk: TPU. 2009. 332 p. (in Russian).

Кафедра технологии силикатов и наноматериалов

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (11) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

УДК 549.761.5

И.В. Фролова*, В.В. Тихонов*, О.И. Налесник*, А.Д. Соколова*, А.А. Стрельцова*, Р.В. Ситников**

ИССЛЕДОВАНИЕ ХВОСТОВ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД БОМ-ГОРХОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ОБОГАТИМОСТЬ

(*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
**ООО «Разрез Тигнинский»)
e-mail: fiv.08@mail.ru

Представлены результаты минералогических исследований техногенного вольфрамсодержащего сырья (лежалые хвосты Бом-Горхонского месторождения). Установлен его гранулометрический состав и определено распределение вольфрама и сопутствующих элементов по фракциям. Показана необходимость измельчения содержимого отвалов до размера 0,2-0,25 мм, что позволит увеличить степень извлечения в два и более раз по сравнению с традиционной схемой переработки хвостов.

Ключевые слова: вольфрам, руда, техногенное месторождение, обогащение, гранулометрический состав, физико-механические характеристики, рентгенофазовый анализ

Несмотря на значительные запасы полезных ископаемых и сокращение в последние годы ресурсопотребления, истощение минеральных ресурсов является одной из важнейших проблем в России [1]. Важной составной частью общей стратегии рудной отрасли, в том числе вольфрамовой, является рост использования отходов рудообогащения, как дополнительных источников минерального сырья. Кроме того, хранилища отходов рудообогащения являются объектами повышенной экологической опасности из-за их негативного воздействия на воздушный бассейн, подземные и поверхностные воды, почвенный покров на обширных территориях [2].

Объектом исследования в данной работе явились хвосты обогащения вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения, расположенные в Петровско-Забайкальском р-не Читинской области на водоразделе рек Бом-Горхон, Мышетая и Зун-Тигня. Жильное месторождение содержит вольфрам, преимущественно, в виде гюбнерита (74-95 %), остальное – шеелит. Из разведанного объема запасов только 13,4 тыс. т. имеют сравнительно высокое качество (содержание WO_3 составляет 0,917 %). Запасы категории С1 + С2 составляют 2120 тыс. т. (пересчет в 2006 г.).

При обогащении Бом-Горхонской руды гравитационным методом накоплены сотни тысяч тон хвостов обогащения с содержанием WO_3 от 0,1 до 0,35 %. Таким образом, эти хвосты соответствуют бедным вольфрамсодержащим рудам рассыпного типа.

Учитывая, что это техногенное месторождение находится на поверхности и в рассыпном виде, т.е. не требует добычи и затрат на грубое и среднее дробление, просматривается экономическая целесообразность по доизвлечению вольфрама даже при таком невысоком его содержании.

По данным минералогического исследования хвосты обогащения содержат две разновидности руды: кварцевую и грейзеновую. Первая представлена белым кварцем с гюбнеритом, пиритом, сфалеритом, кассетиритом, козалитом, серым сливным кварцем с гюбгнеритом и другими рудными минералами, вторая – в основном кварцем, полевыми шпатами и слюдой, в меньшем количестве присутствуют пирит, гюбнерит, сфалерит, лимонит, шеелит. Кроме основного элемента вольфрама, имеются попутные компоненты – висмут и олово.

На месте нахождения техногенного месторождения реализована традиционная для вольфрамовых руд схема: предварительное гравитационное обогащение с выделением коллективного концентрата, его подсушивание и двухстадийная магнитная сепарация. Сначала осуществляется

выделение общей магнитной фракции, а затем ее разделение с выделением гюбнерита в слабомагнитную фракцию и магнетита с пиритом – в сильномагнитную. Однако работы по предложенной схеме дают извлечение вольфрама менее 30 % от химически определяемого в хвостах.

В данной работе была поставлена задача понять причину такого низкого выхода при доизвлечении вольфрама и предложить пути по его увеличению. Сложный минералогический, химический и гранулометрический состав лежалых хвостов, набор содержащихся полезных и породообразующих минералов требуют дополнительных исследований физико-механических и технологических свойств сырья.

Для выполнения исследований использовалась представительная технологическая проба лежалых хвостов обогащения вольфрамовых руд. Подготовку проб исследуемого материала осуществляли по ГОСТ 14180-80.

Физико-механические характеристики хвостов обогащения определяли по ГОСТ 25732-88. Влажность исследуемого материала составила 0,82 %, насыпная плотность – 1410 кг/м^3, удельная поверхность – 711 см^2/г. Гранулометрический состав руды, определенный методом ситового анализа, представлен на рис. 1.

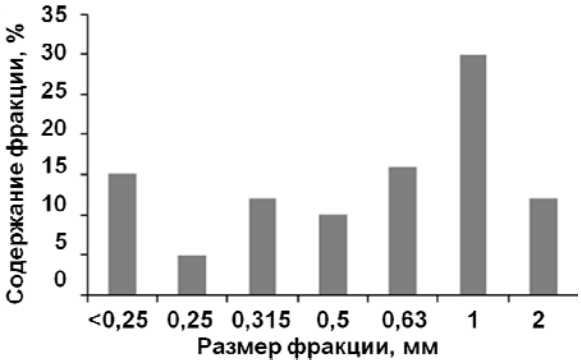


Рис.1. Гистограмма распределения частиц по размерам
Fig. 1. Particle size distribution

Как видно из рис. 1, исследуемый материал является полидисперсным. Элементный состав хвостов обогащения для каждой фракции был определен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с ИСП (таблица) и показал существенное содержание вольфрама, а также цинка, кадмия, меди и никеля.

Как видно из таблицы, максимальное содержание вольфрама имеет фракция < 0,25 мм и более 2 мм. Минимальное содержание присутствует во фракциях – 0,63+0,25 мм. Неуклонное снижение содержания вольфрама с уменьшением размера фракции показывает на постоянное вскрытие вольфрамовых вкраплений по мере извлечения и выход их в самую тонкую фракцию, что подтверждается анализом.

Таблица

Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии исследуемого материала

***Table.* The results of atomic emission spectroscopy of the material under study**

Размер фракции, мм	Содержание элементов, мг/кг				
	Cd	Cu	Ni	W	Zn
>2	20,26	9,80	5,05	1787,0	1607,0
-2+1	14,64	36,75	4,79	1084,0	1163,0
-1+0,63	13,14	25,76	4,49	1110,0	1025,0
-0,63+0,5	14,95	25,27	4,69	736,7	1175,0
-0,5+0,315	7,65	17,40	3,75	706,4	641,8
-0,315+0,25	8,36	36,50	4,63	524,7	630,7
<0,25	50,76	29,21	5,33	1239,0	4400,0

На следующем этапе работы проведен рентгенофазовый анализ каждой фракции хвостов обогащения на дифрактометре ДРОН-2.

В результате расшифровки и сравнения рентгенограмм разных фракций установлено, что преимущественный компонент вмещающей породы – кварц (рис. 2).

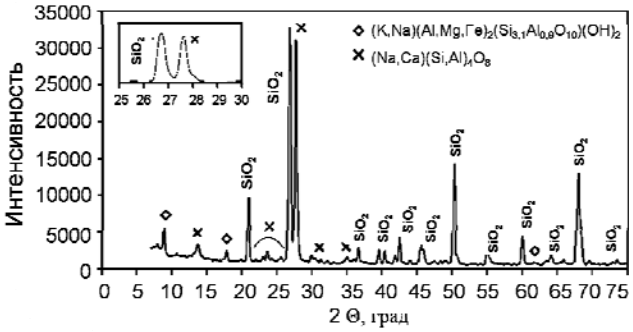


Рис. 2. Рентгенограмма фракции > 2 мм
Fig. 2. XRD pattern of fraction > 2 mm

Кроме кварца, во всех фракциях подтверждается присутствие алюмосиликата натрия, кальция $(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$ и алюмосиликата натрия, калия, содержащего ионы алюминия, магния, железа $(K,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si_{3,1}Al_{0,9}O_{10})(OH)_2$. Однако, если содержание первого соединения велико во фракциях –0,315+0,25; –0,5+0,315; > 2,0, то второе соединение в значительных количествах входит в состав фракций –1,0+0,63 и –2,0+1,0.

На рис. 3 представлены снимки хвостов обогащения, из которых следует одновременное присутствие прозрачных и полупрозрачных кристаллов кварца и кристаллов с желтой и розовыми тонами окраски, а так же выраженными тонкими вкраплениями от темно-синего до черного цвета размерами 0,01–0,1 мм. При этом часть окрашенных зерен обладает слабомагнитными свойствами.

а б в

Рис. 3. Микрофотографии хвостов обогащения фракций >2 мм (а), 0,5+0,315 мм (б), <0,25 мм (в)
Fig. 3. SEM images of concentration tails of fractions > 2 mm (a), −0.5+0.315 mm (б), <0.25 mm (в)

Таким образом, проведенные исследования показали, что содержание вольфрама по фракциям распределено неравномерно. Наибольшее содержание вольфрама в мелкой и крупной фракции свидетельствует о том, что зерна вольфрама имеют размер, преимущественно, менее 0,25 мм. Это значит, что доизмельчение хвостов обогащения до фракции менее 0,25 мм позволит вскрыть породу и доизвлечь вольфрамсодержащие минералы.

Кафедра общей химической технологии

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дерягин А.А., Котова В.М., Никольский А.Л.** // Маркшейдерия и недропользование. 2001. № 1. С. 15−19; **Deryagin A.A., Kotova V.M., Nikolskiy A.L.** // Marksheyderiya i nedropolsovanie. 2001. N 1. P. 15−19 (in Russian).
2. **Смолдырев А.Е.** // Горный журнал. 2002. № 7. С. 54−56; **Smoldyrev A.E.** // Gornyiy zhurnal. 2002. N 7. P. 54−56 (in Russian).

УДК 628.164-926.41

Н.В. Маланова, В.И. Косинцев, В.В. Коробочкин

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ УМЯГЧЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: malanova.nat@yandex.ru

Показана возможность применения микропузырьковой обработки в реагентных способах умягчения воды. При обработке воды гидроксидом аммония создание микропузырьковой газожидкостной среды увеличивает скорость превращения гидрокарбоната кальция в карбонат в 1,4 раза и позволяет снизить жесткость водопроводной воды до 1,6 °Ж.

Ключевые слова: микропузырьковая газожидкостная среда, гидродинамический генератор, жесткость воды, умягчение воды

Многие районы Западной Сибири располагают значительными запасами подземных вод, которые характеризуются высоким значением жесткости [1]. Для использования таких подземных вод в технических целях необходимо применение водоподготовки с обязательной стадией умягчения воды.

На сегодняшний день существует целый ряд способов для снижения жесткости воды, а именно, термические, реагентные, ионного обмена и комбинированные, представляющие собой различные их сочетания [2-6]. Перечисленные методы хотя и используются, но имеют ряд недостатков, связанных с необходимостью предварительной подготовки воды, большим расходом реагентов, утилизацией продуктов очистки.

Перспективным способом повышения эффективности технологических процессов является увеличение степени дисперсности систем и по-

верхности контакта фаз, что можно достичь получением микропузырьковых газожидкостных сред [7]. Исходя из этого, было предложено применение микропузырьковых сред в реагентных способах умягчения воды.

Целью данной работы является исследование влияния микропузырьковой газожидкостной обработки на реагентное умягчение подземных вод.

Особенностью водопотребления в Томской области является приоритетное использование для водоснабжения подземных вод [8]. На Томском городском водозаборе принятая схема подготовки воды предусматривает обезжелезивание упрощенной аэрацией с последующим прохождением через контактный резервуар, фильтрование через песчаную загрузку и обеззараживание гипохлоритом натрия [8]. Таким образом, водоподготовка на Томском водозаборе не включает стадию умягчения воды. Поэтому в качестве объекта исследований была выбрана водопроводная вода г. Томска с общей жесткостью в пределах 5,60-5,80 °Ж.

Для обработки воды применяли гидродинамический генератор (рис. 1), представляющий собой вертикальный аппарат с мембраной, имеющей значение проходного сечения, равное 5 %, и диаметр отверстий 400 мкм. Длина канала отверстий L выбиралась из условия L≥10d, где d – диаметр одного отверстия.

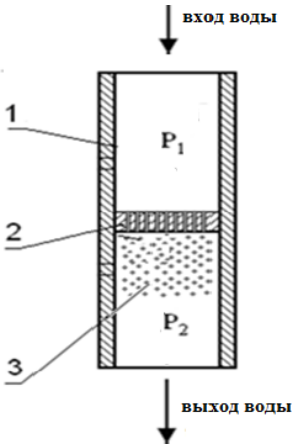


Рис. 1. Схема гидродинамического генератора: P_1 – давление на входе; P_2 – давление на выходе; 1 – корпус установки; 2 – мембрана; 3 – микропузырьковая газожидкостная среда
Fig. 1. The scheme of hydrodynamic generator: P_1 is the input pressure; P_2 is the output pressure; 1 − set up body; 2 − membrane; 3 − micro bubbles gas-liquid medium

Для формирования микропузырьковой газожидкостной среды воду пропускали через мембрану при избыточном давлении в водопроводной сети 0,25 МПа. В обработанную воду вводили раствор гидроксида аммония с содержанием 25 % мас. в количестве 0,12−1,00 см^3 на 1 дм^3 воды. В результате происходило образование карбоната кальция из содержащегося в растворе гидрокарбоната кальция. Полученную суспензию отфильтровывали.

Измерение общей жесткости проводили в соответствии с ГОСТ Р 52407-2005 «Метод определения общей жесткости». Определение мутности водных растворов проводили согласно ГОСТ 3351-74 «Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности». Суммарную концентрацию аммиака и ионов аммония в воде определяли согласно ГОСТ 4192-82 «Вода питьевая. Методы определения азотосодержащих веществ».

Ранее было показано [9], что микропузырьковая обработка водных растворов, содержащих ионы кальция и гидрокарбонат-ионы, приводит к созданию гетерогенной системы вода–газ, где газовая фаза движется в жидкой среде в виде дискретных пузырьков. Для подземных вод Западной Сибири характерно содержание диоксида углерода, и при создании микропузырьковой газожидкостной среды происходит его удаление из раствора и концентрирование в микропузырьках, что приводит к повышению pH.

В работе [10] показано, что ионы OH^-, образующиеся при диссоциации гидроксида аммония, вступают в реакцию с ионами HCO^-_3, смещая равновесие реакции 1 в сторону образования карбонат-ионов:

$$OH^- + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \qquad (1)$$

Образующийся по реакции 2 карбонат кальция выделяется в твердую фазу, это приводит к снижению жесткости воды.

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow \qquad (2)$$

В табл. 1 представлены значения общей жесткости водопроводной воды после добавления аммиачного раствора. Как следует из данных табл. 1, жесткость воды уменьшается с увеличением количества вводимого раствора аммиака и ростом температуры воды.

Таблица 1

Зависимость изменения общей жесткости водопроводной воды от содержания гидроксида аммония
***Table 1.* The dependence of the total hardness of tap water on the content of ammonium hydroxide**

Содержание NH_4OH в воде, % мас.	Общая жесткость, (°Ж)	
	15 °C	40 °C
0	5,60	5,50
0,003	5,30	5,00
0,006	4,80	4,50
0,012	4,40	4,00
0,025	3,20	3,05

Аналогичные эксперименты были выполнены на воде, предварительно обработанной в гидродинамическом генераторе, при температуре воды 15 °С. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость изменения общей жесткости водопроводной воды от содержания гидроксида аммония с предварительной обработкой в гидродинамическом генераторе

***Table 2.* The dependence of the total hardness of tap water on the content of ammonium hydroxide with preliminary processing in a hydrodynamic generator**

Содержание NH_4OH в воде, % мас.	Общая жесткость, (°Ж)
0	5,60
0,003	4,70
0,006	3,60
0,012	1,60
0,025	1,60

Сравнивая результаты, приведенные в табл. 1 и 2, можно сделать вывод: применение микропузырьковой обработки повышает эффективность умягчения воды. В необработанной воде с температурой 40 °С и концентрацией аммиака 0,025 % мас. общая жесткость составляет 3,05 °Ж, в то время как в обработанной воде значение общей жесткости снижается до 1,60 °Ж уже при температуре 15 °С и концентрации аммиака 0,012 % мас.

Увеличение эффективности умягчения воды при использовании микропузырьковой обработки связано с удалением диоксида углерода из воды, которое сопровождается образованием карбоната кальция. Одновременно со смещением углекислотного равновесия в процессе микропузырьковой обработки на поверхности образовавшихся пузырьков возникают центры кристаллизации карбоната кальция (первичное зародышеобразование). При введении гидроксида аммония в обработанный раствор происходит интенсивное формирование частиц карбоната кальция (вторичное зародышеобразование), согласно реакциям 1 и 2. Кроме того, вследствие создания высокодисперсной гетерогенной системы вода–газ повышается эффективность процесса умягчения воды с применением раствора гидроксида аммония.

Кристаллизацию карбоната кальция в объеме раствора при введении гидроксида аммония можно наблюдать и по изменению мутности. На рис. 2 приведены результаты экспериментов по влиянию микропузырьковой обработки на скорость образования карбоната кальция. Исследования выполнены при равных содержаниях гидроксида аммония (0,025 % мас.) и температуре воды 15 °С.

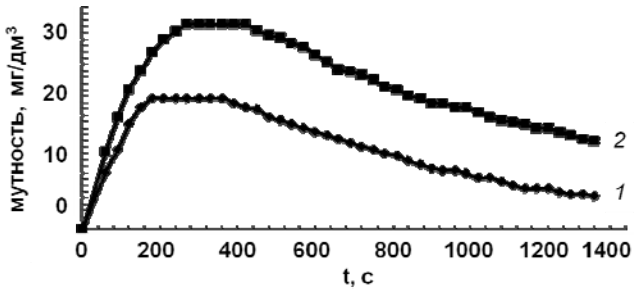


Рис. 2. Зависимость изменения мутности воды во времени: *1* – без микропузырьковой обработки; *2* – с применением микропузырьковой обработки

Fig. 2. The dependence of water turbidity change with respect to time: *1* − no micro bubble processing; *2* − with the use of microbubble processing

Как видно из рис. 2, образование карбоната кальция в воде, обработанной в гидродинамическом генераторе, протекает с большей скоростью, чем в воде, не прошедшей обработку. Максимальное значение мутности в обработанной воде составляет 32,19 мг/дм^3, тогда как в необработанной – 20,59 мг/дм^3. Результаты показывают, что при микропузырьковой обработке скорость образования карбоната кальция увеличивается в 1,4 раза, а эффективность процесса умягчения повышается в 1,6 раза.

Обработка воды в гидродинамическом генераторе с получением гетерогенной газожидкостной системы позволяет достигнуть более глубокого умягчения воды при меньшем расходе реагента и без дополнительного подогрева воды. Равномерное распределение микропузырьков по объему камеры обеспечивает наиболее эффективный процесс кристаллизациии на границе раздела фаз, что исключает образование нерастворимого осадка на стенках оборудования.

При обработке воды в гидродинамическом генераторе с введением аммиачного раствора жесткость воды снижается до 1,6 °Ж, суммарная концентрация ионов аммония и аммиака в воде составляет 117 мг/дм^3. Обработанная вода удовлетворяет требованиям к качеству технической воды, применяемой на различных промышленных предприятиях [11]. Вода, умягченная с применением микропузырьковой обработки и аммиачного раствора, может быть использована в качестве технической воды в системах оборотного водоснабжения, в текстильной промышленности, в производстве дубления кожи [12].

Исходя из вышеописанного, микропузырьковую обработку воды рекомендуется использовать как предварительную стадию при реализации ряда химических методов умягчения технических вод для уменьшения материальных и энергетических затрат.

ВЫВОДЫ

Создание микропузырьковой газожидкостной среды с помощью гидродинамического генератора увеличивает скорость превращения гидрокарбоната кальция в карбонат при обработке воды аммиачным раствором в 1,4 раза и позволяет снизить жесткость водопроводной воды до 1,6 °Ж.

Применение микропузырьковой обработки как предварительной стадии умягчения подземных вод для технических целей позволяет увеличить эффективность и снизить стоимость процесса.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2009 году». М.: НИА-Природа, 2010. 288 с.;
State Report “On the condition and use of water resources of Russian Federation in 2009”. M.: NIA-Priroda, 2010. 288 p. (in Russian).
2. Водоподготовка: Справочник. Под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм. 2007. 240 с.;
Water treatment. Handbook. Ed. S.E. Belikov. M.: Akva-Term. 2007. 240 p. (in Russian).
3. **Долгов Е.К.** // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2011. Т. 45. № 9. С. 56□63.;
Dolgov E.K. // Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie. 2011. V. 45 . N 9. P . 56□63 (in Russian).
4. **Савочкин А.Ю.** // Сантехника, отопление, кондиционирование. 2012. № 6 (126). С.18-21.;
Savochkin A.Yu. // Santekhnika, otoplenie, konditsionirovanie. 2012. N 6 (126). P. 18-21 (in Russian).
5. **Быкова П.Г., Стрелков А.К., Занина Ж.В., Васильев В.В., Цабилев О.В.** // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. № 9 С. 34-39.;
Bykova P.G., Strelkov A.K., Zanina Zh.V., Vasil′ev V.V., Tsabilev O. V. // Vodosnabzhenie I sanitarnaya tekhnika.. 2011. N 9. P. 34-39 (in Russian).
6. **Рябчиков Б.Е.** Современная водоподготовка. М.: ДеЛи плюс. 2013. 680 с.;
Ryabchikov B. E. Actual water treatment. M.:DeLee plus. 2013. 680 p. (in Russian).
7. **Бошенятов Б.В.** // Изв. вузов. Физика. 2005. Т. 48. № 11. С. 49–54.;
Boshenyatov B.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fizika. 2005. V. 48. N 11. P. 49–54 (in Russian).
8. Труды Томских ученых по системам водоснабжения. Под ред. Э.Б. Цхай. Томск: Цхай и К°, 2005. 648с.;
Proceedings of Tomsk scientists on systems of water treatment. Ed. Je. B. Tshay. Tomsk: Tshay & Co, 2005. 648 p. (in Russian).
9. **Маланова Н.В., Косинцев В.И., Коробочкин В.В.** // Изв. ТПУ. Химия. 2014. Т. 324. № 3. С. 108−112.;
Malanova N.V., Kosintsev V.I., Korobochkin V.V. // Izv. TPU. Khimiya.. 2014. V. 324. N 3. P. 108−112 (in Russian).
10. **Куликова М.В.** Устранение временной жесткости воды аммиачным способом в аппаратах интенсивного перемешивания. Дис. … к.т.н. Томск: ТПУ. 2011. 104 с.;
Kulikova M.V. Removal of temporary hardness of water by ammonium way in devices of intensive mixing. Candidate dissertation for for engineering sciences. Tomsk. TPU. 2011. 104 p. (in Russian).
11. ГОСТ 17.11.04-80. Классификация подземных вод по целям водоиспользования. М.: ИПК Изд-во стандартов. 2003. С. 11-14;
SU State Stantard 17.11.04-80. Underground waters classification according to water usage. M.: IEC standards publishing house. 2003. P. 11-14 (in Russian).
12. **Кожинов В.Ф.** Очистка питьевой и технической воды. Примеры и расчеты. М.: ООО БАСТЕТ. 2008. 304 с.
Kozhinov V.F. Purification of drinking and technical water. Examples and calculations. M.: OOO BASTET. 2008. 304 p. (in Russian).

Кафедра общей химической технологии

УДК 541.128; 542.943; 54.057

Е.Н. Грязнова*, Л.Н. Шиян*, А.И. Галанов, О.И. Сидорова**, В.В. Коробочкин***

МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ОСНОВЕ НАНОВОЛОКНИСТОГО ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

(*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
**Национальный исследовательский Томский государственный университет)
e-mail: t_elena@mail2000.ru; lshiyan@rambler.ru; galanov@xf.tsu.ru; vkorobochkin@tpu.ru

Показано, что нановолокна оксигидроксида алюминия, модифицированные ионами марганца (II), обладают каталитическими свойствами в реакции глубокого окисления метана. Установлено, что каталитическая активность возрастает при прокаливании образцов на воздухе при температуре 850 °С, что связано с формированием оксидных фаз марганца на поверхности оксидов алюминия. Установлено, что наиболее перспективным катализатором высокотемпературного сжигания метана является система с содержанием марганца в катализаторе 5,7 мас. %.

Ключевые слова: марганецсодержащие катализаторы, нановолокна оксигидроксида алюминия, модифицирование, термоактивация, каталитическая активность

Марганецсодержащие катализаторы обладают высокой селективностью к продуктам мягкого окисления углеводородов в «периодическом» режиме. При отсутствии кислорода в газовой фазе селективное окисление углеводородов проходит за счет кислорода кристаллической решетки катализатора [1, 2]. При совместной подаче воздуха и углеводорода системы MnO_x/Al_2O_3 используются как катализаторы глубокого окисления углеводородов [3] и в большей части как катализаторы высокотемпературного сжигания [4]. В настоящее время наиболее распространенными методами получения марганецсодержащих катализаторов являются пропитка или смешение носителя (гидроксида алюминия) с активным компонентом (нитратом марганца или оксидом марганца (IV)) с последующим прогревом катализатора. Получение полноценного катализатора в одну стадию является перспективным для многих каталитических систем. Поэтому, способ получения катализатора в одну стадию, совмещающую получение нановолокнистого оксигидроксида алюминия – носителя и введение ионов марганца (II) – активного компонента в его структуру [5,6], является перспективной технологией получения катализаторов [7].

Целью настоящей работы является изучение каталитических свойств модифицированных ионами марганца (II) нановолокон оксигидроксида алюминия (AlOOH) в процессе окисления метана.

Синтез и модифицирование нановолокон AlOOH проводили в водном растворе сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) с различной концентрацией ионов марганца [5,6]. В качестве исходного материала использовали нанопорошок алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводника в среде аргона. Полученные образцы сушили при температуре 150 °С до постоянной массы. Концентрация алюминия при синтезе оксигидроксида алюминия была постоянной и составляла 375 мг/л, а содержание ионов марганца (II) в растворе изменяли в диапазоне от 1,0 до 1000 мг/л. Количественное содержание ионов марганца в модифицированных нановолокнах определяли методом химического анализа в соответствии с ГОСТ 4974-72, после растворения твердого образца в концентрированной азотной кислоте и выражали в мас. %. Концентрация марганца в образцах варьировалась в диапазоне от 3,0 до 10 мас. %. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра MiniFlex 600 (Япония, Rigaku) с использованием CuK_α-излучения (λ=1,5418 Å). Условия съемки: скорость сканирования 2 град/мин, диапазон углов сканирования 2Θ: от 10 до 100°. Каталитические свойства образцов исследовали в проточном режиме с неподвижным слоем материала. Реакционная смесь (об. %) состояла из метана – 0,53, кислорода – 12,70, и азота – 86,77. Время контакта реакционной смеси с катализатором составляло 0,17 с, рабочая температура составляла 300–800 °С. Активацию образцов проводили путем прокаливания в атмосфере воздуха при подъеме температуры со скоростью 10 град/мин от 20 до 850 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 1 часа. Для оценки степени окисления метана проводили анализ исходных газов и продуктов реакции с использованием газового хроматографа «Кристалл-5000.1» (Россия).

В таблице приведены результаты рентгенофазового анализа катализаторов с различной массовой концентрацией марганца в зависимости от режимов обработки.

Таблица

Фазовый состав марганецсодержащих катализаторов в зависимости от режимов прокаливания

***Table.* Phase composition of the manganese catalysts depending on the modes of calcination**

Режим прокаливания	Не прокаленные образцы		
Название образца	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Содержание марганца, мас. %	3,2	5,7	10,5
Фазовый состав	γ-AlOOH, Al	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, Al	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, Al
Режим прокаливания	Прокаливание на воздуха при температуре 850 °C		
Фазовый состав	Al_2O_3 (ромбоэдр), Al_2O_3 (корунд), $MnAl_2O_4$	$MnAl_2O_4$, σ-Al_2O_3	Al_2O_3 (корунд), Mn_3O_4, Mn_2O_3
Режим прокаливания	После эксплуатации		
Фазовый состав	$MnAl_2O_4$, γ-Al_2O_3, σ-Al_2O_3	$MnAl_2O_4$, σ-Al_2O_3, Al	Al_2O_3 (корунд), Mn_3O_4

Из таблицы видно, что фазовый состав синтезированных образцов 1–3 состоит из фазы непрореагировавшего алюминия и оксигидроксида алюминия с различным содержанием воды. Несмотря на то, что для этих образцов методом химического анализа была определена концентрация марганца, которая составила 3,2; 5,7 и 10,5 мас. %, методом рентгенофазового анализа соединения марганца не были обнаружены. Это связано с высокой рентгеноаморфностью полученных образцов оксигидроксида алюминия [6].

На рисунке представлены результаты испытаний синтезированных катализаторов в процессе окисления метана. Для сравнения эффективности работы катализаторов испытания проводили как на модифицированных, так и на немодифицированных нановолокнах оксигидроксида алюминия.

Как видно из рисунка, образец оксигидроксида алюминия, не прошедший термообработку (кр. 4), не обладает каталитической активностью ввиду того, что при синтезе марганец, равномерно распределяясь в объеме, не формирует собственной фазы, необходимой для образования активных центров катализа [6]. Согласно литературным данным [8], для катализаторов глубокого окисления метана необходима термоактивация на воздухе при температуре 850°C. Такой вид активации катализатора приводит к формированию смешанных оксидных структур алюминия и марганца (MnO_x/Al_2O_3), что должно привести к увеличению активности будущего катализатора. Поэтому, в работе использована данная методика, и проведена термическая обработка образцов 1–3 на воздухе при температуре 850 °C. Результаты рентгенофазового анализа прокаленных образцов показали, что в образцах 1 и 2 марганец формирует структуру шпинели $MnAl_2O_4$, а в образце 3, с содержанием ионов марганца (II) 10,5 мас. %, формируются оксиды Mn_3O_4 и Mn_2O_3. Формирование шпинельной структуры для высокотемпературных катализаторов является основным фактором эффективной работы катализатора. Результаты каталитической активности прокаленных образцов показали, что полное окисление метана для образцов 1 и 2 достигается уже при температуре 650 °C (кр. 1, 2). Для образца 3, с максимальным содержанием марганца полное окисление наступает при температуре значительно большей, чем для образцов 1 и 2 (кривая 3), что, вероятно, связано с разложением активных центров – Mn_2O_3 в процессе эксплуатации катализатора по реакции:

$$Mn_2O_3 \rightarrow 2/3\ Mn_3O_4 + 1/6\ O_2.$$

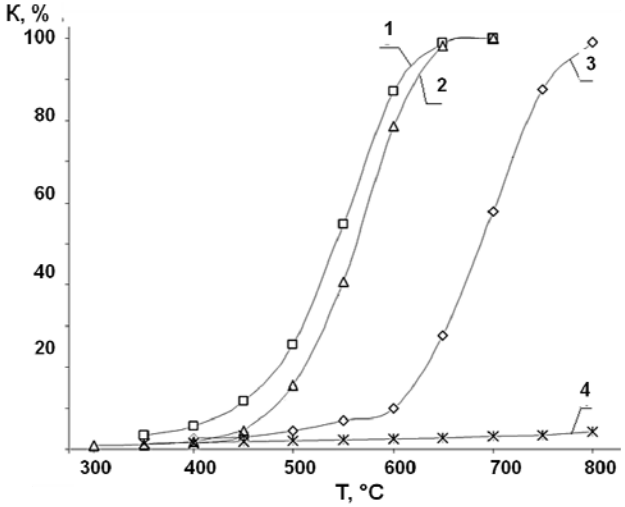


Рис. Зависимость степени окисления метана от температуры при использовании марганецсодержащих катализаторов: кривые 1, 2, 3– образцы, прокаленные при 850 °C; 4 – образец не содержащий ионов марганца и образца 1–3 не прошедший термообработку

Fig. The degree of methane oxidation versus temperature at using manganese catalysts: curves 1, 2, 3 – after heating at 850 ° C. samples 1, 2, 3; 4 – sample no manganese ions and samples 1–3 without heating

Одним из требований, предъявляемых к катализаторам, является стабильность фазового состава при эксплуатации. Оценка стабильности фазового состава катализаторов при эксплуатации была проведена с помощью рентгенофазового

анализа. Из таблицы видно, что образцы 2 и 3, с содержанием ионов марганца (II) 5,7 и 10,5 мас. % соответственно, сохраняют фазовый состав носителя – оксида алюминия. Образец 1, содержащий 3,2 мас. % ионов марганца (II), претерпевает полиморфные превращения состава носителя с образованием смеси – σ-Al_2O_3 и γ-Al_2O_3, при неизменном фазовом составе активной части катализатора, что позволяет сохранять высокую каталитическую активность. Полученные экспериментальные данные позволили выбрать катализатор, наиболее удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к катализаторам глубокого окисления метана.

ВЫВОДЫ

Установлено, что нановолокнистый оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами марганца (II), может быть использован в качестве катализатора в реакции глубокого окисления метана.

Показано, что формированию активных каталитических центров способствует термоактивация оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами марганца, при 850 °C.

Установлено, что наиболее эффективным в промышленном окислении метана является образец с содержанием ионов марганца (II) 5,7 мас. %, что обусловлено формированием шпинельной структуры при прокаливании и неизменностью фазового состава при эксплуатации.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Галанов С.И., Новиков С.С., Истомин П.Ю., Сидорова О.И.** // Газохимия. 2010. № 13 (3). С. 66−69;
   Galanov S.I., Novikov S.S., Istomin P.Yu., Sidorova O.I. // Gazokhimiya. 2010. N 13 (3). P. 66–69 (in Russian).
2. **Jones C.A., Leonard J.J., Sofranko J.A.** // J. Catal. 1987. V. 103. N 2. P. 311–318.
3. **Досумов К., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т.** // Катализ в промышленности. 2009. Вып. 6. С. 60–67;
   Dosumov K., Popova N.M., Zheksenbaeva Z.T. // Katalis v promyshlennosti. 2009. N 6. P. 60–67 (in Russian).
4. **Krieger T.A., Tsybulya S.V., Tsyrulnikov P.G.** // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. V. 75. N 1. P. 141–146.
5. **Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Яворовский Н.А.** // Изв. ТПУ. 2012. Т. 321. № 3. С. 46–49;
   Gryaznova E.N., Shiyan L.N., Yavorovskiy N.A. // Izv. TPU. 2012. V. 321. N 3. P. 46–49 (in Russian).
6. **Gryaznova E.N., Shiyan L.N., Yavorovskiy N.A., Korobochkin V.V.** // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 3. P. 360–365.
7. **Пахомов Н.А., Буянов Р.А.** // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 711–727;
   Pakhomov N.A., Buyanov R.A. // Kinetika i Kataliz. 2005. V. 46. N 5. P. 711–727 (in Russian).
8. **Цырульников П.Г.** // Росс. хим. журн. 2007. Т. 51. № 4. С. 133–139;
   Tsyrulnikov P.G. // Ross. Khim. Zhurn. 2007. V. 51. N 4. P. 133–139 (in Russian).

Кафедра общей химической технологии

УДК 544.022.79

Н.В. Усольцева, В.В. Коробочкин, М.А. Балмашнов, А.С. Долинина

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: usoltseva.nv@mail.ru

Исследованы продукты переменнотокового электрохимического окисления меди и алюминия методами РФА, БЭТ и СЭМ. Установлено, что продукты электролиза обладают мезопористой структурой со средним диаметром пор около 4 нм. Продукт электрохимического окисления алюминия представляет собой ажурные агломераты (1-5 мкм) из пластинчатых частиц толщиной до 10 нм. Частицы оксида меди в составе продукта электрохимического окисления меди имеют форму пластин толщиной до 500 нм. Частицы гидроксокарбоната меди могут быть охарактеризованы как сростки иголок с размерами 4-6 мкм.

Ключевые слова: электролиз, переменный ток, оксид меди, оксид алюминия, фазовый состав, пористая структура, микроструктура

Решение ряда теоретических и практических задач невозможно без знаний о пористой структуре материала, зависящей от формы и размеров частиц, их распределения по размерам [1]. Энергия адсорбции различна на разных гранях кристалла. Таким образом, форма кристалла, следовательно, соотношение граней, определяющее адсорбционные свойства, зависит от способа получения материала [2].

Электрохимическое окисление металлов под действием переменного синусоидального тока характеризуется протеканием катодных и анодных процессов на одном и том же электроде в разные периоды времени. Продукты этих процессов оказывают влияние друг на друга. В условиях постоянного и с высокой скоростью изменения потенциала и полярности электродов отсутствует возможность установления равновесия как отдельных стадий, так и процесса окисления металлов в целом. Это способствует образованию нанодисперсных порошков оксидов [3]. Исследование характеристик пористой структуры продуктов электрохимического окисления ряда металлов показало, что неравновесный электролиз позволяет получать оксиды металлов с удельной поверхностью и суммарным объемом пор, превышающими данные характеристики промышленных образцов в 2-5 раз [4].

В настоящее время уделяется большое внимание синтезу и исследованию свойств оксидов меди и алюминия. Выбор указанных оксидов металлов обусловлен их широким использованием в промышленности. Особый интерес представляет медь-алюминиевая оксидная система, эффективная в ряде технологических процессов [5-6].

Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока проводилось в растворе хлорида натрия квалификации «ч.д.а.» с концентрацией 3 % мас. при плотности тока 1 А/см^2 и температуре 90 °С. В качестве электродов использовались пластины из меди (марка М1) и алюминия (марка А0).

Фазовый состав образцов определялся рентгенофазовым анализом (РФА), проводимым с помощью дифрактометра ДРОН 3М ($Cu_{K\alpha}$-излучение, 25 мкА, 35 кВ, 4 θ/мин, 10−70°). Адсорбционные измерения проводились с помощью прибора NOVA Station, version 2.11. В качестве адсорбата использовался азот. Перед измерениями навески образцов (0,12–0,20 г) тренировались в среде газообразного азота в течение 17 ч при температуре 150 °С. Расчет удельной поверхности проводился с помощью метода БЭТ (по изотерме адсорбции) по результатам измерений в интервале равновесных относительных давлений азота P/P_0 = =0.05−0.33. Посадочная площадка молекулы азота в заполненном монослое принималась равной 0.162 нм^2. Погрешность измерения величины удельной поверхности составляет ±2.8 отн. %. Суммарный объем пор определялся по величине адсорбции при P/P_0 = 0.999. Микрофотографии образцов получены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7500FA.

При электрохимическом окислении меди в растворе хлорида натрия формируется оксид меди (I). Хранение на воздухе продукта электролиза, высушенного без предварительного старения в растворе для предотвращения формирования гидроксокарбоната меди, приводит к окислению оксида меди (I) до оксида меди (II) [7]. При старении

в растворе оксид меди (I) окисляется до оксида меди CuO (рис. 1, ***I***). Продуктом неравновесного электрохимического окисления алюминия является слабоокристаллизованный оксигидроксид алюминия (бемит) AlOOH (рис. 1, ***II***).

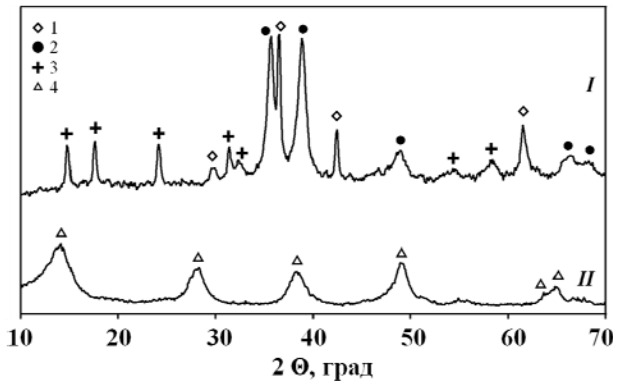


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди (I) и алюминия (II) в растворе хлорида натрия. 1 – Cu_2O, 2 – CuO, 3 – $Cu_2(OH)_2CO_3$, 4 – AlOOH

Fig. 1. XRD patterns of products of AC electrochemical oxidation of copper and aluminum in sodium chloride solution: 1 – Cu_2O, 2 – CuO, 3 – $Cu_2(OH)_2CO_3$, 4 – AlOOH

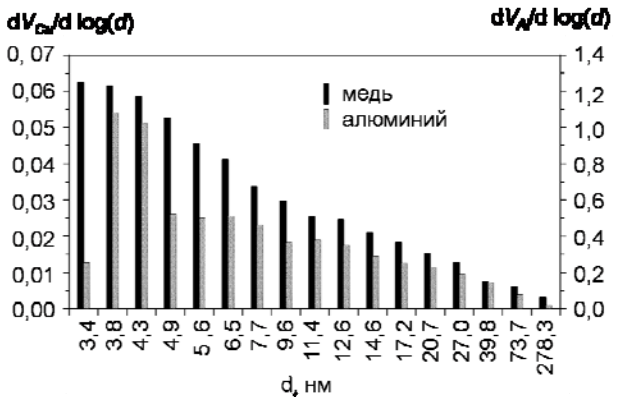


Рис. 2. Распределение пор по размерам продуктов электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия

Fig. 2. Pore size distribution of products of AC electrochemical oxidation of copper and aluminum in sodium chloride solution

Высокое сродство карбонат-ионов к оксигидроксидам ряда металлов вызывает их адсорбцию на поверхности продуктов электролиза при сушке на воздухе: оксид меди образует гидроксокарбонат меди $Cu_2(OH)_2CO_3$ (рис. 1, ***I***), продукт окисления алюминия содержит натриевый гидроксокарбонат алюминия $NaAl(CO_3)(OH)_2$, низкое содержание которого не позволяет идентифицировать его методами рентгенофазового анализа. Однако, ряд полос поглощения на ИК-спектре достоверно свидетельствует о формировании данного соединения [8].

При проведении процесса электролиза в растворах хлорсодержащих соединений формируются хлоридные комплексы. Постоянное изменение потенциала электродов, смена полярности электродов, диффузия хлоридных комплексов в объем раствора обусловливают неустойчивость этих комплексов и их гидролиз с образованием кислородных комплексов, которые в свою очередь превращаются в оксиды/гидроксиды металлов.

Суммарный объем пор продукта окисления алюминия, как и его удельная поверхность, в 13 раз превышает соответствующие характеристики продукта окисления меди: $S^{Al}_{уд.}$ =277.9 м^2/г, $S^{Cu}_{уд.}$=20.8 м^2/г; V^{Al}_{Σ}=0.493 см^3/г, V^{Cu}_{Σ}=0.037 см^3/г. Существенное различие характеристик пористой структуры продуктов электролиза определяется как плотностью материала, так и скоростью отдельных стадий процесса формирования оксидов и гидроксидов. Истинная плотность бемита (3,09 г/см^3) примерно в 2 раза ниже истинной плотности оксидов меди CuO и Cu_2O – 6,45 и 6,11 г/см^3, соответственно [9]. В тоже время, высокое поверхностное натяжение и растворимость, а также фазовые переходы, более характерные для оксидов меди, способствуют интенсивному протеканию процессов коагуляции, переконденсации и коалесценции в продуктах окисления меди, приводящих к деградации пористой структуры [2].

При электрохимическом окислении переменным током основным процессом в катодный полупериод тока является процесс образования водорода, а в анодный – процесс окисления металла. Поскольку в работе окисление металлов проводилось в водном растворе соединения, не содержащего кислород (хлорид натрия), формирование оксидов/гидроксидов металлов происходило при смене полярности электродов за счет гидроксид-ионов, образующихся при разложении воды. Количество окисленного металла эквивалентно количеству образовавшихся водорода и гидроксид-ионов. Таким образом, формирование оксидов/гидроксидов полностью нивелирует подщелачивание раствора, которое могло бы повлиять на характеристики пористой структуры продуктов электролиза.

Согласно гистограммам распределения пор по размерам (рис. 2) пористая структура продуктов окисления меди и алюминия подобна и представлена мезопорами. В структуре полученных продуктов преобладают поры с размерами около 4 нм, также имеются поры во всем диапазоне мезопор. Однако, если для бемита объем пор с размерами около 4 нм вносит наибольший вклад в удельную поверхность материала, то в структуре продукта окисления меди объем каждого вида пор плавно снижается во всем диапазоне мезопор.

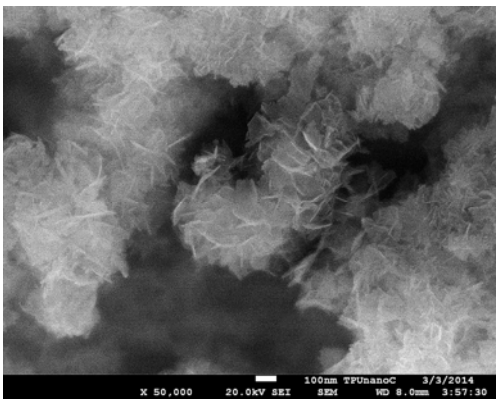


Рис. 3. Микрофотография продукта электрохимического окисления алюминия в растворе хлорида натрия (× 50000)
Fig. 3. SEM image of product of AC electrochemical aluminum oxidation in sodium chloride solution (× 50000)

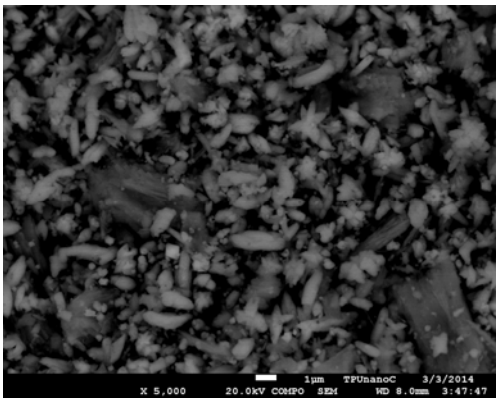


Рис. 4. Микрофотография продукта электрохимического окисления меди в растворе хлорида натрия (× 5000)
Fig. 4. SEM image of product of AC electrochemical copper oxidation in sodium chloride solution (× 5000)

Продукт электрохимического окисления алюминия на переменном токе представляет собой ажурные агломераты с размерами 1-5 мкм из пластинчатых частиц толщиной до 10 нм (рис. 3). Частицы оксида меди в составе продукта электрохимического окисления меди, имеющие форму пластин толщиной до 500 нм, расположены под углом к поверхности подложки, поэтому не представляется возможным точно определить их форму и размеры. Частицы оксида меди подобной формы были получены при совместном электрохимическом окислении меди и алюминия [10]. Частицы гидроксокарбоната меди могут быть охарактеризованы как сростки иголок с размерами 4-6 мкм (рис. 4).

Установлено, что продукты электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока представляют собой агломераты, состоящие из более мелких частиц, характеризующиеся высокими значениями параметров пористой структуры, представленной преимущественно мезопорами.

Кафедра общей химической технологии

Результаты исследования микроструктуры получены на оборудовании Научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Стайлз Э.Б.** Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. Пер. с англ. / Под ред. А.А. Слинкина. М.: Химия. 1991. 240 с.;
Stiles A.B. Catalyst supports and supported catalysts: theoretical and applied concepts. Boston: Butterworth-Heinemann, 1987. 270 p.
2. **Дзисько В.А., Карнаухова А.П., Тарасова Д.В.** Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука. 1978. 384 с.;
Dzisko V.A., Karnaukhova A.P., Tarasova D.V. Physicochemical Foundations of the Synthesis of Oxide Catalysts. Novosibirsk: Nauka. 1978. 384 p. (in Russian).
3. **Коробочкин В.В.** Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока. Дис. … д.т.н. ТПУ. 2004. 273 с.;
Korobochkin V.V. Processes of Nanodispersed Oxide Obtaining Using Alternating Current Electrochemical Oxidation of Metals: Doctor dissertation for engineering science. TPU. 2004. 273 p. (in Russian).
4. **Коробочкин В.В., Ханова Е.А., Жданова Н.В.** // Успехи современ. естествознания. 2004. № 4. С. 55–56;
Korobochkin V.V., Khanova E.A., Zhdanova N.V. // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2004. N 4. P. 55-56 (in Russian).
5. **Сенников А.А., Морозов Л.Н., Ляхин Д.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 9. С. 93-96;
Sennikov A.A., Morozov L.N., Lyakhin D.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2008. V. 51. N 9. P. 93-96 (in Russian).
6. **Сенников А.А., Морозов Л.Н., Шкарина Я.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 129-131;
Sennikov A.A., Morozov L.N., Shkarina Ya.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2009. V. 52. N 7. P. 129-131 (in Russian).
7. **Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Богодяж Ю.Е.** Сб. науч. трудов «Промышленная химия и катализ». / Под ред. В.Н. Грунского. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. Вып. 185. С. 115–120;
Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Balmashnov M.A., Bogodyazh Yu.E. Collection of scientific works “Industrial Chemistry and Catalysis”.Ed. V.N. Grunskogo. M.: D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia. 2012. N 185. P. 115–120 (in Russian).
8. **Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Balmashnov M.A.** // Intern. J. Engineer. Res. Technol. 2013. V. 2. N 11. P. 2355–2362.
9. **Рабинович В.А., Хавин З.Я.** Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1978. 392 с.;
Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Short chemical handbook. L.: Khimiya. 1978. 392 p. (in Russian).
10. **Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А.** // Фундаментальные исследования. 2013. № 8 (3). С. 750−755;
Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Balmashnov M.A. // Fundamentalnye issledovaniya. 2013. N 8 (3). P. 750−755 (in Russian).

УДК 544.022.79

В.В. Коробочкин, А.С. Долинина, Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов, Д.А. Горлушко, С.Е. Пугачева

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕДИ И КАДМИЯ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: asa87asa87@mail.ru

Изучены зависимости скорости процесса совместного электрохимического окисления на переменном токе промышленной частоты металлических меди и кадмия от состава и концентрации электролитов, плотности тока и температуры электролиза. Установлено, что скорость окисления металлов уменьшается с ростом концентрации электролитов в интервале 3-25 % мас. и возрастает в интервале плотности тока 1-3 А/см^2 для кадмия в 3-4 раза, а для меди в 6-8 раз при тех же условиях.

Ключевые слова: электролиз, переменный ток, кинетика, оксиды меди и кадмия

Проблемы получения двойных систем оксидов металлов с равномерным распределением компонентов по матрице твердого тела остро стоят при производстве смешанных катализаторов, керамических композитов, сенсорных датчиков, стекольных шихт [1]. Большую актуальность приобретает решение задачи равномерного распределения фаз в силу стремления улучшить свойства систем путем уменьшения размерных характеристик порошков оксидов металлов до нанодисперсных. Из существующих методов эта задача наиболее эффективно решается соосаждением гидроксидов металлов из растворов солей щелочными реагентами [2]. Другие методы специфичны, ограничены выбором исходных реагентов и технологических режимов их осуществления и не отличаются универсальностью [3,4].

В синтезе нанопорошков хорошо зарекомендовали себя электрохимические методы, базирующиеся на нестационарном электролизе.

Варьируя параметры процесса можно получить порошки с заданными свойствами [5-9]. Уникальной особенностью электрохимического синтеза на переменном токе является возможность получения двойных оксидных систем [10].

Синтез медь-кадмиевой оксидной системы направлен на получение материалов, которые применяются в качестве активных масс химических источников тока и аккумуляторов, как компоненты полупроводниковых композитов и люминофоров, а в гомеопатической медицине в качестве противоопухолевых препаратов [11].

Для получения нанодисперсной смеси оксидов кадмия и меди нами был применен метод электрохимического синтеза на переменном токе промышленной частоты. Наиболее важной характеристикой процесса является скорость совместного окисления металлических кадмия и меди, которая изменяется в зависимости от параметров электролиза. Установлено, что наибольшее влияние на скорость процесса образования фазовых оксидов металлов оказывают следующие факторы: состав и концентрация электролита, температура электролиза и плотность переменного тока [5-7,9].

Данная статья посвящена рассмотрению основных кинетических закономерностей, которые влияют на свойства порошков.

Целью работы является установление зависимостей скорости процесса совместного электрохимического окисления на переменном токе промышленной частоты металлических меди и кадмия от состава и концентрации электролитов, плотности тока и температуры электролиза.

Исследование кинетики совместного электрохимического окисления двух металлов кадмия (марка Кд0) и меди (марка М1) с использованием переменного тока промышленной частоты проводили согласно методике, изложенной в работе [12], при варьировании температуры от 60 до 100 °С и плотности тока от 1,0 до 3,0 А/см^2. Такой интервал плотностей тока обусловливается тем, что при плотности тока ниже 1 А/см^2 скорость процесса низкая и не представляет практического интереса; при плотности тока выше 3 А/см^2 происходит интенсивный разогрев раствора и его выкипание, что приводит к нарушению стабильного режима работы установки. При высоких концентрациях электролита температуру поддерживали с помощью термостата, так как в ходе электролиза электролит не нагревался до 100 °С, при низких концентрациях электролит нагревался до заданной температуры, в случае разогрева (101-103 °С), электрохимическую ячейку помещали в охлаждающую жидкость.

В качестве электролитов были использованы соли хлоридов натрия и аммония (марка «ч.д.а») с концентрацией в растворе от 3 до 25 % мас. Варьирование значений плотности переменного тока на электродах осуществлялось изменением площади их рабочей поверхности. Достоверность полученных результатов обеспечивалась 3–5-ти кратным повторением экспериментов. Скорость процесса окисления меди и кадмия рассчитывалась по следующей формуле:

$$q = \frac{\Delta M}{S \times t},$$

где q – скорость окисления электродов, г/см^2·ч; ΔM – суммарная потеря массы электродов, г; S – рабочая поверхность электродов, см^2; t – время электролиза, ч.

Эксперименты, проведенные в растворах хлоридов натрия и аммония, показали, что скорость процесса возрастает с увеличением температуры, независимо от величины плотности тока, и достигает своего максимума при 100 ºС. На рис. 1 представлены зависимости скорости совместного окисления меди и кадмия от температуры в растворах NH_4Cl различной концентрации.

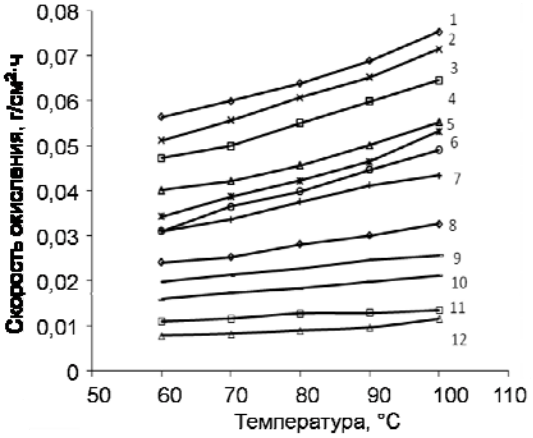


Рис. 1. Зависимости скорости окисления кадмия (1–6) и меди(7–12) от температуры при плотности тока 1 А/см^2 и концентрации хлорида аммония: (1,7) – 3; (3,9) – 5; (4,10) –10; (2,8)– 15; (5,11) – 20; (6,12) – 25 % мас.

Fig. 1. Temperature dependences of the oxidation rate of cadmium (1-6) and copper (7-12) at the current density of 1 A/cm^2 and concentration of ammonium chloride: (1,7) − 3; (3,9) − 5; (4,10) −10; (2,8) − 15; (5,11) − 20; (6,12) – 25 % wt.

Из рис. 1 видно, что скорость окисления кадмия при данных параметрах процесса в 2–3 раза выше, чем скорость окисления меди. Аналогичные зависимости получены для окисления меди и кадмия в растворах хлорида натрия. На рис. 2 представлены зависимости скорости совместного окисления кадмия и меди от концентрации NH_4Cl и NaCl в растворах. Видно, что скорость окисления металлов с ростом концентрации электролитов в указанном интервале уменьшается. При этом в растворах хлорида аммония скорость выше, чем в растворах хлорида натрия, примерно в 2 раза. Скорость окисления кадмия в обоих случаях выше, чем для меди.

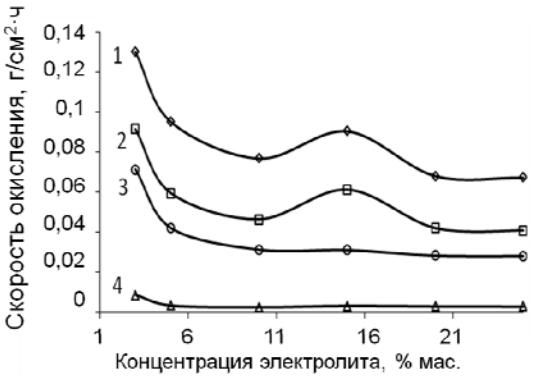
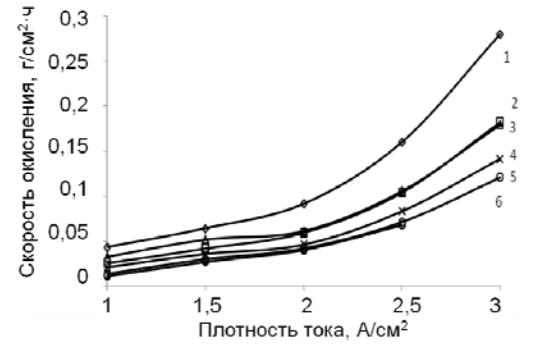


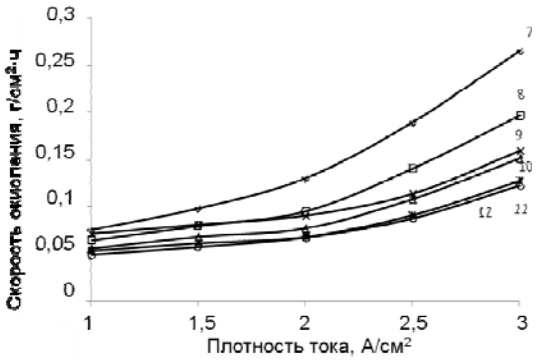
Рис. 2. Зависимости скорости окисления кадмия(1,3) и меди (2,4) от концентрации NH_4Cl (1,2) и NaCl (3,4) в растворе при плотности тока 2 А/см^2 и температуре 100 °С

Fig. 2. The dependences of the oxidation rate of cadmium (1, 3) and copper (2, 4) on the concentration of NH_4Cl (1, 2) and NaCl (3, 4) in solution at the current density of 2 A/cm^2 and temperature of 100 °C

Зависимости скорости окисления металлов от плотности тока при различных концентрациях NH_4Cl в растворе представлены на рис. 3.



а



б

Рис. 3. Зависимости скорости окисления меди (1–6) и кадмия (7–12) от плотности тока при различной концентрации хлорида аммония: (1,7) – 3; (3,9) – 5; (4,10) –10; (2,8)– 15; (5,11) – 20; (6,12) – 25 % мас.

Fig. 3. The dependences of the oxidation rate of cadmium (1−6) and copper (7−12) on the current density at various concentrations of ammonium chloride: (1,7) – 3; (3,9) – 5; (4,10) –10; (2,8)– 15; (5,11) – 20; (6,12) – 25 % wt.

Видно, что скорость окисления кадмия при электролизе под действием переменного тока возрастает в интервале плотности тока 1–3 А/см^2 в 3–4 раза при всех значениях концентраций NH_4Cl в растворе, а для меди в 6–8 раз при тех же условиях. Наибольшая скорость процесса достигается при концентрации хлорида аммония, равной 3 % мас.

Установлено, что процесс в целом контролируется диффузией (значения кажущейся энергии активации, вычисленные по тангенсу угла наклона прямых зависимости ln q от 1/T и построенных для различных концентраций, варьируются в интервале 8–10 кДж/моль), скорость которой зависит, в основном, от состояния оксидной пленки (барьера) и пористой структуры фазового оксидного слоя [7,13].

После того, как осадок промыли и высушили, был проведен анализ РФА продуктов, полученных в электролите хлорида аммония с концентрацией 3 мас. % и 25 мас. %.

РФА показал, что продукты, полученные в растворах NH_4Cl с концентрацией 3 мас. %, преимущественно содержат γ-$Cd(OH)_2$ и Cu_2O, в то время как при использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25 мас. %. в состав продуктов входит γ-$Cd(OH)_2$, Cu_2O, а также CuO и $Cu(OH)_2$ [15].

Таким образом, скорость совместного окисления меди и кадмия увеличивается с уменьшением концентрации NH_4Cl и NaCl в интервале 3–25 % мас. и возрастает с ростом плотности тока от 1 до 3 А/см^2 для кадмия в 3–4 раза, меди в 6–8 раз. Процесс в целом контролируется диффузией: значения кажущейся энергии активации составляют 8–10 кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гусев А.И., Ремпель А.А.** Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 224 с.;
   Gusev A.I., Rempel A.A. Nano crystal materials. M.: Fizmalit. 2001. 224 p. (in Russian).
2. **Вассерман И.М.** Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия. 1980. 206 с.;
   Vasserman I.M. Chemial precipitation from solutions. L.: Khimiya. 1980. 206 p. (in Russian).
3. **Чертов В.М., Литвин В.И., Миронов И.Ф., Цырина В.В.** // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 2. С. 235–237;
   Chertov V.M., Litvin V.I., Mironov I.F., Tsyrina V.V. // Neorganicheskie materialy. 1993. T. 29. N 2. P. 235–237 (in Russian).
4. **Торхов Д.С., Барухин А.А., Чурагулов Б.Р., Румянцева М.Н., Максимов В.Д.** // Неорганич. материалы. 2003. Т. 39. № 11. С. 1342 – 1346;
   Torkhov D.S., Barukhin A.A., Churagulov B.R., Rumyantseva M.N., Maksimov V.D. // Neorganicheskie materialy.2003. T. 39. N 11. P. 1342 – 1346 (in Russian).
5. **Коробочкин В.В., Ханова Е.А.** // Изв. Томск. политех. ун-та. 2003. Т. 306. № 1. С. 36 – 41;
   Korobochkin V.V., Khanova E.A. // Izvestiya Tomsokogo politehnicheskogo universiteta. 2003. T. 306. № 1. P. 36 – 41 (in Russian).
6. **Коновалов Д.В. Коробочкин В.В., Ханова Е.А.** // Изв. Томск. политех. ун-та. 2003. Т. 306. № 5. С. 67–71;
   Konovalov D.V. Korobochkin V.V., Khanova E.A. // Izvestiya Tomsokogo politehnicheskogo universiteta. 2003. T. 306. N 5. P. 67–71 (in Russian).
7. **Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А., Усольцева Н.В., Бочкарева В.В.** // Фундаментальные исследования. 2011. № 4. С. 89–93;
   Korobochkin V.V., Balmashnov M.A., Gorlushko D.A., Usoltseva N.V., Bochkareva V.V. // Fundamentalnye issledovaniya. 2011. N 4. P. 89–93 (in Russian).
8. **Озеров А.М.** Нестационарный электролиз. Волгоград: Нижне-Волжск. изд-во. 1972. 160 с.;
   Ozerov A.M. Non-stationary electrolysis. Volgograd: Nizne-Volzhsk. izd-vo. 1972. 160 p. (in Russian).
9. **Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П.** // Неорганич. материалы. 2002. Т. 38. № 9. С. 1087–1090;
   Korobochkin V.V., Kosintsev V.I., Bystritskiy L.D., Kovalevkiy E.P. // Neorganicheskie materialy. 2002. T. 38. N 9. P. 1087–1090 (in Russian).
10. **Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А.** // Фундаментальные исследования. 2012. № 11. С. 143–147;
    Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Balmashnov M.A. // Fundamentalnye issledovaniya. 2012. N 11. P. 143-147 (in Russian).
11. **Lokhande B.J., Patil P.S., Uplane M.D.** // Materials Chemistry and Physics. 2004. V. 84. P. 238–242.
12. **Коробочкин В.В., Ханова Е.А.** // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 6. С. 20–23;
    Korobochkin V.V., Khanova E.A. // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2005. T. 71. N 6. P. 20–23 (in Russian).
13. **Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Горлушко Д.А., Балмашнов М.А.** // Изв. Томск. политех. ун-та. 2010. Т. 317. № 3. С. 13 – 16;
    Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Gorlushko D.A., Balmashnov M.A. // Izv. Tomsokogo politehnicheskogo universiteta. 2010. T. 317. N 3. P. 13-16 (in Russian).
14. **Долинина А.С. , Коробочкин В.В. , Усольцева Н.В. , Балмашнов М.А., Горлушко Д.А.** // Перспективные материалы. 2014. Вып. 5. С. 77-80;
    Dolinina A.S., Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Balmashnov M.A., Gorlushko D.A. // Perspectivnye materialy. 2014. V. 5. P. 77-80 (in Russian).

Кафедра общей химической технологии

УДК 661.25:094.3-92

Т.Н. Волгина, В.Т. Новиков, О.Ю. Федорова

ГЕНЕРИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ *IN SITU*

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: volgina_t@mail.ru, vikt46@yandex.ru

Установлено, что при электролизе 40 %-ых растворов серной кислоты в присутствии персульфата аммония суммарное содержание таких окислителей, как моно- и надсерная кислоты, озон и кислород повышается в среднем в 4 раза. При плотности тока 0,83 А/см^2, температуре процесса 50 ºС и концентрации персульфата аммония 0,07 % (мас.) их суммарный выход максимален.

Ключевые слова: электролиз серной кислоты, электроокисление, электросинтез, надсерная кислота, кислота Каро, мононадсерная кислота, персульфаты

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в области органического синтеза экологически чистые процессы приобретают все большую популярность. Особенно это актуально для процессов окисления, зачастую протекающих с использованием дорогих и токсичных окислителей, которые относятся к различным классам неорганических соединений (перманганаты, хроматы, персульфаты, пероксиды, гидропероксиды и др.).

Наиболее перспективными являются процессы электроокисления в водных средах вследствие их высокой безопасности для окружающей среды. В этом случае окислители не добавляются извне, а генерируются in situ в виде химически связанных активных форм кислорода: ионы кислорода, свободные радикалы, неорганические и органические перекиси [1].

Целью данной работы являлось исследование влияния плотности тока, температуры, концентрации электролита на выход окислителей, образующихся при электролизе водных растворов серной кислоты в присутствии персульфата аммония.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электросинтез окислителей проводили в 40 %-ом водном растворе серной кислоты с добавкой персульфата аммония в количестве от 0,04 до 0,15 % (мас.).

Лабораторная установка состояла из источника постоянного тока, бездиафрагменного электролизера со свинцовыми электродами, снабженного рубашкой и магнитной мешалкой.

Концентрацию надсерной кислоты и пероксида водорода определяли перманганатометрическим титрованием, а мононадсерной кислоты, озона и кислорода – йодометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время большое значение приобретают непрямые методы окисления органических веществ, при которых образование активных окислителей происходит на электродах *in situ* [1].

Ранее была исследована окислительная система, образующаяся при электролизе водных растворов серной кислоты на аноде из PbO_2 [2], которую было предложено использовать для деструкции токсичных органических соединений до безопасных продуктов [3] и окислительной модификации непредельных соединений с целью получения продуктов с заданной структурой и свойствами [4].

Однако данный метод синтеза окислителей не лишен недостатков, главными из которых являются малое количество образующихся *in situ* окислителей и, как следствие, низкая скорость превращения органических соединений в объеме электролита. Интенсифицировать данный процесс возможно путем введения в электролит дополнительных реагентов. В качестве такой добавки может использоваться кислород, озон, пероксид водорода, бихромат калия, персульфаты и др. В данной работе был использован персульфат аммония, выбор которого обусловлен тем, что при электролизе сернокислых растворов персульфатов увеличивается выход активных окислителей, обладающих высоким окислительным потенциалом, среди которых на первом месте находятся надсерная и мононадсерная кислоты. $H_2S_2O_8$ и H_2SO_5 содержат пероксогруппу (–O–O–) стабильность которой в кислотах по сравнению с H_2O_2 изменяется следующим образом: $H_2SO_5 > H_2O_2 > H_2S_2O_8$, иными словами, для надсерной кислоты характерна наиболее слабая связь [5], поэтому она достаточно быстро гидролизуется в объеме электролита до мононадсерной кислоты.

Регулировать содержание данных окислителей в системе возможно путем варьирования таких параметров, как концентрация электролита H_2SO_4+$(NH_4)_2S_2O_8$ ($C_э$, % мас.), плотность тока (D_i, А/см^2) и температура процесса (Т, ºС).

В результате исследования установлено (рис. 1а, 1б), что за 15 мин электролиза серной кислоты добавка персульфата аммония в электролите, увеличивает выход $H_2S_2O_8$, H_2SO_5 и O_2+O_3 в 10, 4 и 2 раза, соответственно (рис. 1а).

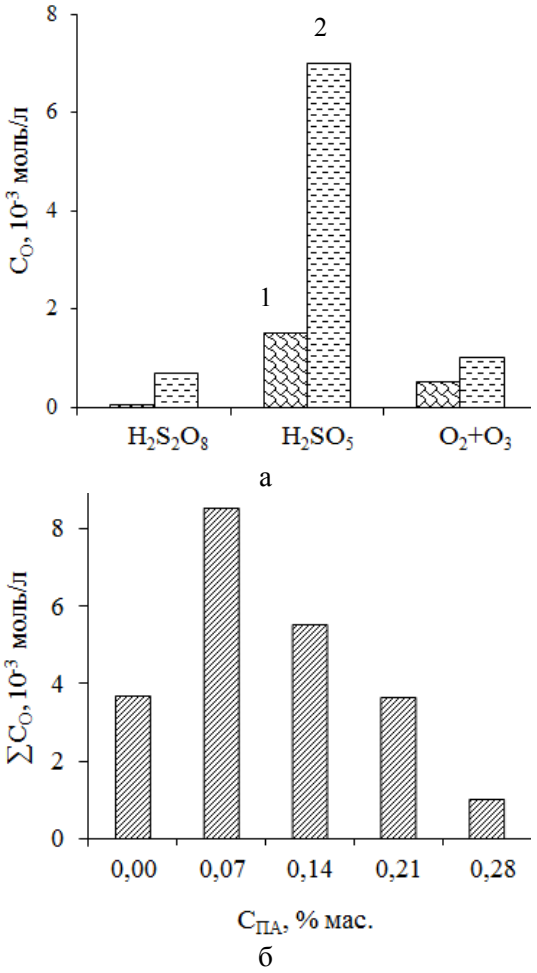


Рис. 1. Влияние концентрации персульфата аммония ($C_{ПА}$): а – на концентрацию индивидуальных окислителей (C_O), где 1 – серная кислота, 2 – серная кислота и персульфат аммония, б – на суммарную концентрацию окислителей ($\sum C_O$)
Fig. 1. Effect of the concentration of ammonium persulfate (PA)on : a – the concentration of individual oxidants (C_O), where 1 – sulfuric acid, 2 – sulfuric acid and ammonium persulfate; б - the total oxidant concentration (ΣC_O)

Наибольший суммарный выход окислителей наблюдается при электролизе серной кислоты с концентрацией 40 % (масс.) в присутствии 0,07 % $(NH_4)_2S_2O_8$ (рис. 1б). Следует отметить, что пероксид водорода на свинцовых электродах образуется в очень малых количествах (порядка 10^{-5} моль/л) и только при концентрациях растворов серной кислоты менее 30 % (мас.).

Значительное влияние на выход окислителей оказывает плотность тока, повышение которой приводит к увеличению концентрации окислителей. Однако следует отметить, что максимальное их количество наблюдается на 15 мин электролиза, независимо от величины тока. Выход мононадсерной кислоты с увеличением D_i возрастает. В силу своей стабильности она накапливается в объеме электролита в течение 25–30 мин, максимальная концентрация H_2SO_5 в растворе наблюдается при плотности тока 0,83 А/см^2 (рис. 2а)

Увеличение температуры электросинтеза приводит к равномерному возрастанию концентрации окислителей (рис. 2б), что полностью согласуется также и с литературными данными [2, 6].

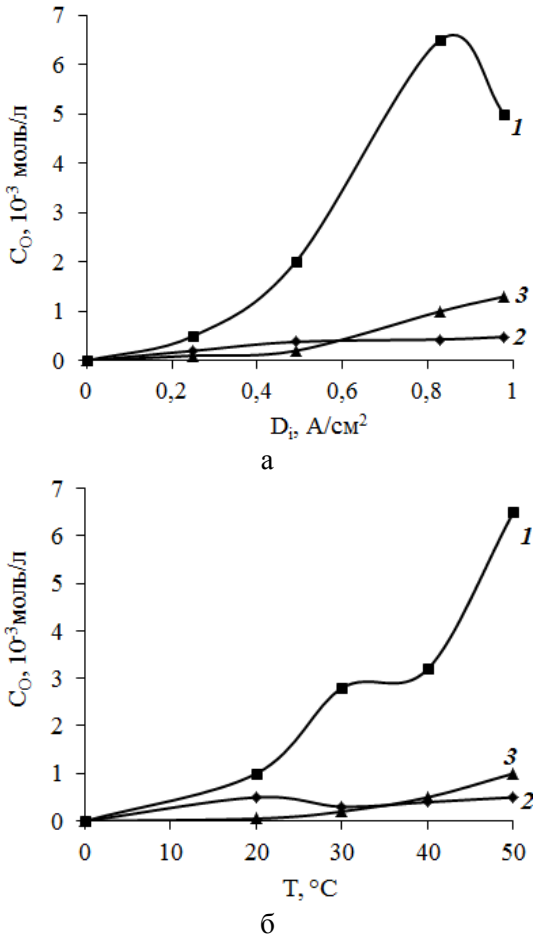


Рис. 2. Влияние плотности тока (а) и температуры (б) на суммарный выход окислителей при электролизе 40 % H_2SO_4 в присутствии 0,07 % $(NH_4)_2S_2O_8$: 1 – мононадсерная кислота, 2 – надсерная кислота, 3 – озон и кислород
Fig. 2. Effect of the current density (a) and the temperature (б) on the yield of oxidants at electrolysis of 40% H_2SO_4 in the presence of 0.07 % $(NH_4)_2S_2O_8$: 1 – mono persulphuric acid, 2 – persulphuric acid, 3 – ozone and oxygen

Однако при температурах выше 50 °С, ввиду термодинамической нестабильности надсерной кислоты, а также вследствие уменьшения растворимости озона и кислорода в электролите,

суммарное содержание окислителей через 15 мин процесса начинает уменьшаться. Поэтому для увеличения времени сохранности активной формы окислителей в объеме раствора рекомендуется вести процесс при температурах ниже 50 °С. Кроме того, так как доля наиболее стабильной мононадсерной кислоты в общем объеме окислителей составляет около 90 %, то будет целесообразным при выборе оптимальной температуры процесса ориентироваться на выход H_2SO_5 – соединения с высоким окислительным потенциалом.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показывают, что введение персульфата аммония в 40 %-ный раствор серной кислоты существенно повышает суммарный выход окислителей, образующихся в результате электролиза. Максимальный выход H_2SO_5, $H_2S_2O_8$, O_2 и O_3 достигается при плотности тока 0,83 А/см^2, температуре 50 ºС, в присутствии 0,07 % (мас.) персульфата аммония. Возможность регулирования состава окислительной системы будет способствовать увеличению селективности и выходу целевых продуктов в процессах непрямого электрохимического окисления органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Будникова Ю.Г.** // Рос. хим. ж. 2005. Т. XLIX. № 5. С. 81-92; **Budnikova Yu.G**. // Ross. Khim. Zhurn. 2005. V. XLIX. N 5. P. 81-92 (in Russian).
2. **Грищенкова О.В., Волгина Т.Н., Новиков В.Т.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 11. С. 58-60; **Grishchenkova O.V., Volgina T.N., Novikov V.T.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 11. P. 58-60 (in Russian).
3. **Волгина Т.Н., Кукурина О.С., Мокринская Е.В.** // Фунд. исследования. 2013. № 8-3. С. 565-569; **Volgina T.N., Kukurina O.S., Mokrinskaya E.V.** // Fund. Issledovaniya. 2013. N 8-3. P. 565-569 (in Russian).
4. **Федорова О.Ю., Бокова Е.В., Мананкова А.А., Волгина Т.Н.** // Ползунов. вестник. 2013. №. 1. С. 13-16; **Fedorova O.Yu., Bokova E.V., Manankova A.A., Volgina T.N.** // Polzunov. Vestnik. 2013. N 1. P. 13-16 (in Russian).
5. **Якименко Л.М., Серышев Г.А.** Электрохимический синтез неорганических соединений. М.: Химия. 1984. 160 с.; **Yakimenko L.M., Seryshev G.A.** Electrochemical synthesis of inorganic compounds**.** M.: Khimiya. 1984. 160 p. (in Russian).
6. **Позин М.Е.** Перекись водорода и перекисные соединения. Л.: Госхимиздат. 1951. 475 с.; **Pozin M.E**. Peroxides and hydrogen peroxide. L.: Goskhimizdat. 1951. 475 p. (in Russian).

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УДК 666.1002.34

М.А. Душкина, О.В. Казьмина

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: dushkinama@tpu.ru, kazmina@tpu.ru

Установлено, что железосодержащие добавки повышают реакционную способность шихты пеностеклокристаллического материала на стадии синтеза низкотемпературного гранулята. Количество стеклофазы в грануляте, полученном с добавкой 2 % Fe_2O_3, увеличивается до 77 %. Показано, что увеличение коэффициента вспенивания гранул при 850 °С наблюдается при введении железосодержащих добавок в количестве 2 % в исходную шихту. При введении Fe_2O_3 свыше 1 % в пенообразующую смесь коэффициент вспенивания уменьшается.

Ключевые слова: пеностеклокристаллический материал, оксид железа, железная руда, силикатообразование, вспенивание, плотность

ВВЕДЕНИЕ

Вопросами расширения сырьевой базы для производства пеностекольных материалов занимаются как в России, так и за рубежом. Европейские исследования направлены, в основном, на использование различных видов стеклобоя, например, стекла электронно-лучевых трубок, экранов компьютеров и т.п. [1-3]. Отечественные ис-

следователи рассматривают в качестве исходного сырья как вторичный стеклобой, так и различные виды природных и техногенных сырьевых материалов [4-6]. Использование местного сырья приобретает особую актуальность, так как позволяет сократить транспортные расходы и снизить себестоимость продукта.

Пеностеклокристаллический материал (далее ПСКМ) получен по разработанной технологии и представляет собой вспененное стекло, содержащее кристаллическую фазу [7]. Технология основана на порошковом двухстадийном способе. На первом этапе синтезируется низкотемпературный (до 900 °С) стеклогранулят, на втором – готовится пенообразующая смесь из порошка гранулята с газообразователем и проводится процесс вспенивания.

Для получения ПСКМ в данной работе основным компонентом шихты выбран тонкодисперсный кварцевый песок, представляющий собой побочный продукт обогащения циркон-ильменитовой руды Туганского ГОК (Томская обл.). Исходная фракция песка, просеянного через сито № 0.15, имеет химический состав: SiO_2 – 98,15; Al_2O_3 – 0,67; Fe_2O_3 – 0,09; CaO – 0,07; MgO – 0,02; TiO_2 – 0,06; $\Delta m_{пр}$ – 0,94. В качестве железосодержащих добавок рассмотрены железная руда (Бакчарское месторождение Томской обл.) и для сравнения химически чистый реактив Fe_2O_3 (ГОСТ 4173-77). Основными оксидами, входящими в состав руды, помимо Fe_xO_y(до 60 %), являются SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, что позволяет количественно упростить компонентный состав шихты.

Цель работы – установить влияние железосодержащих добавок на процесс синтеза низкотемпературного стеклогранулята и свойства готового ПСКМ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В основу методологии положено моделирование химического состава пенообразующей системы, обеспечивающего вспенивание при 800–850 °С. Исследование фазового состава стеклогранулята и ПСКМ осуществляли с использованием рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М в медном излучении. Для обработки рентгенограмм использовали программы Crystallographica Search-Match и «Renex». Физико-химические процессы, протекающие при синтезе гранулята, изучались методом дифференциально-термического анализа на сканирующем калориметре DSC Q2000. Определение интервала размягчения шихты и гранулята с целью сравнительной оценки поведения композиций различных составов при нагревании проводилось по разработанной методике [8]. Основные свойства готового материала, такие как теплопроводность, плотность, водопоглощение определялись по стандартным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор составов, пригодных для получения низкотемпературного гранулята, проводили с использованием диаграммы состояния Na_2O–CaO–SiO_2 и с учетом следующих ограничивающих факторов: температура образования расплава не должна превышать 900 °С; количество расплава должно быть не менее 70 мас. %, что необходимо для обеспечения пропластического состояния на стадии вспенивания; модуль вязкости расплава должен находиться в пределах от 1,6 до 1,85. Для исследований выбраны три состава стеклогранулята, отвечающие данным требованиям: состав на основе шихты из песка, соды и доломита (S), с добавкой оксида железа (S-Fe_2O_3), с добавкой руды (SR), приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Оксидный состав стеклогранулята

Table 1. **Oxide composition of the glass granulate**

Шифр состава	Содержание оксида, мас.%			
	SiO_2	Fe_2O_3	CaO+MgO	Na_2O
S	74,6	0,1	9,9	15,4
S-Fe_2O_3	72,8	2,5	9,7	15,0
SR	73,4	1,3	9,8	15,6

Для получения гранулята данных составов готовились шихты на основе песка, соды и доломита. Предварительно шихты активировались в планетарной мельнице «Активатор 4М» и компактировались методом прессования. Результаты оценки температур размягчения шихт при нагревании показали, что исследуемые шихты размягчаются в интервале от 830 до 850 °С (рисунок).

По данным ДТА потери массы шихт при нагреве до 1000 °С составляют 21–22 %. На термограммах присутствует по одному эндотермическому пику, отвечающему за удаление свободной влаги. Процессы силикатообразования заканчиваются для всех шихт при 800 °С. Степень завершенности реакций образования силикатов при 700 °С, рассчитанная по термограммам, увеличивается от 56 до 62 % в ряду шихта без добавки, с добавкой руды и с добавкой оксида железа. Более высокая реакционная способность шихты с Fe_2O_3 подтверждается и данными РФА, согласно которому, количество стеклофазы увеличивается для составов с железосодержащими добавками.

Полученный гранулят измельчался до удельной поверхности 5000 $см^2/г$ с добавлением

сажи (0,5 %). Пенообразующая смесь гранулировалась с использованием в качестве связки раствора жидкого стекла. Термообработка гранул исследуемых составов осуществлялась в одинаковых условиях при температуре 850 °С с выдержкой 15 мин. С участием оксида железа возможны реакции с газообразным оксидом углерода, протекающие с незначительным поглощением тепла (1, 2). При этом следует учитывать, входит ли оксид железа в состав стекла или находится в свободно дисперсном состоянии. Поэтому для сравнения его поведения на стадии вспенивания дополнительно готовились составы с введением Fe_2O_3 в готовую пенообразующую смесь.

$$3CO + Fe_2O_3 = 3CO_2 + 2FeO \quad (1)$$

$$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3 \quad (2)$$

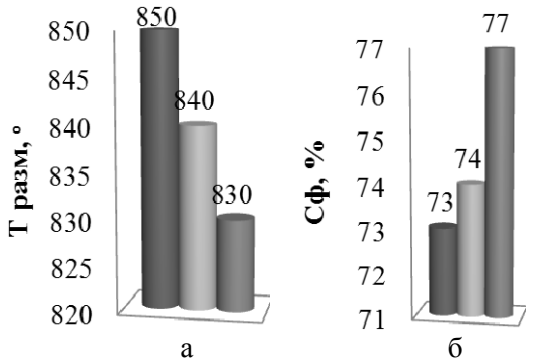


Рис. Характеристика реакционной способности шихт и стеклогранулята: S – SR – S-Fe_2O_3 (слева направо). а - Температура размягчения шихты; б - количество стеклофазы в грануляте
Fig. Characteristics of the reactionary ability of blends and glass granulate: S – SR – S-Fe_2O_3 (from left to right). a - The softening temperature of blends, б - amount of glass phase in granulate

Установлено, что все образцы исследуемых составов имеют относительно низкий коэффициент вспенивания, не выше 3, что объясняется высоким содержанием в грануляте остаточной кристаллической фазы. Наименьшую среднюю плотность имеют гранулы, полученные с добавкой руды, что обусловлено более высоким содержанием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, понижающих вязкость и поверхностное натяжение расплава (табл. 2). Оксид железа, введенный в дисперсном состоянии в пенообразующую смесь, незначительно снижает ее вспенивающую способность.

Полученные образцы ПСКМ имеют достаточно высокую плотность и теплопроводность, сопоставимую со значениями, характерными для керамзита, но низкое водопоглощение. Для увеличения коэффициента вспенивания данных составов и улучшения теплофизических свойств необходима корректировка исходной шихты, направленная на увеличение количества стеклофазы в грануляте.

Таблица 2

Свойства образцов
***Table 2.* Samples properties**

Шифр состава	Плотность, кг/м^3	Водопоглощение, %	Теплопроводность, Вт/м К
S	500	1,3	0,13
S - Fe_2O_3	470	1,4	0,12
SR	430	1,4	0,11
S+1% Fe_2O_3	550	1,5	0,14
S+2% Fe_2O_3	560	1,5	0,14
S +3% Fe_2O_3	560	1,5	0,14

ВЫВОДЫ

Железосодержащие добавки увеличивают реакционную способность шихты на стадии силикато- и стеклообразования при получении низкотемпературного гранулята. Введение в шихту добавок в количестве 2 % увеличивает количество стеклофазы в грануляте до 74 и 77 % по сравнению с 73 % в грануляте, полученном из шихты без добавок.

Железосодержащие добавки, введенные в исходную шихту в количестве 2 %, незначительно увеличивают коэффициент вспенивания гранул при 850 °С с 2,4 до 2,6. Добавки, введенные в пенообразующую смесь в свободно дисперсном состоянии, уменьшают коэффициент вспенивания до 1,7. Для эффективного газообразования и снижения вязкости расплава данных составов температуру вспенивания необходимо увеличивать до 900 – 950 °С.

Стеклогранулят с содержанием кристаллической фазы свыше 23% не позволяет получить ПСКМ со средней плотностью менее 430 кг/см^3. Для улучшения теплофизических характеристик материала требуется корректировка состава и режима термообработки исходной шихты.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № 1235.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Fernandes H., Andreola F., Barbieri L., Lancellotti I., Pascual MJ., Ferreira JMF.** // Ceramics international. 2013. V. 39. P. 9071 – 9078.
2. **Chul-Tae Lee.** // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2013. V. 19. P. 1916 – 1925.
3. **Guo H.W., Gong Y.X., Gao SY.** // Materials letters. 2010. V. 64. P. 997 – 999.
4. **Яценко Е.А., Смолий В.А., Косарев А.С., Дзюба Е.Б., Грушко И.С., Гольцман Б.М.** // Стекло и керамика. 2013. № 1. С. 3–6;
   Yatsenko E.A., Smoliy V.A., Kosarev A.S., Dzyuba E.B., Grushko I.S., Goltsman B.M. // Steklo i keramika. 2013. N 1. P. 3 – 6 (in Russian).
5. **Дамдинова Д.Р., Павлов В.Е., Алексеева Э.М.** // Строительные материалы. 2012. № 1. С. 44–45;
   Damdinova D.R., Pavlov V.E., Alekseeva È.M. // Stroitel'nye materialy. 2012. N 1. P. 44–45 (in Russian).

6. **Казанцева Л.К., Верещагин В.И., Овчаренко Г.И.** // Строительные материалы. 2001. № 4. С. 33 – 35;
Kazantseva L.K., Vereshchagin V.I., Ovcharenko G.I. // Stroitelnye materialy. 2001. N 4. P. 33 – 35 (in Russian).
7. **Казьмина О.В., Верещагин В.И., Семухин Б.С., Абияка А.Н.** // Стекло и керамика. 2009. № 10. С. 5 – 8;
Kaz'mina O.V., Vereshchagin V.I., Semukhin B.S., Abiyaka A.N. // Glass and Ceramics. 2009. V. 66. N 9 – 10. P. 341 – 344.
8. **Казьмина О.В., Абияка А.Н., Верещагин В.И.** Патент на полезную модель. №. 77443. 2008;
Kazmina O.V., Abiyaka A.N., Vereshchagin V.I. RF Patent on useful model. N 77443. 2008 (in Russian).

Кафедра технологии силикатов и наноматериалов

УДК 544.478-03: 661.721.41

Е.В. Попок, А.И. Левашова, Н.В. Чеканцев, М.В. Киргина

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И H_2 НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: evgensan@tpu.ru, levashova@tpu.ru, domik86nik@mail.ru, mkirgina@gmail.com

Изучен дисперсный состав и свойства частиц электровзрывных порошков на основе железа с использованием методов лазерной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазного анализа. По концентрации парамагнитных частиц методом электронного-парамагнитного резонанса оценена каталитическая активность ультрадисперсных железных порошков в синтезе углеводородов из СО и H_2 по Фишеру-Тропшу. На лабораторной каталитической установке проведены синтезы углеводородов при различных составах исходной смеси.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, ультрадисперсный катализатор, каталитическая активность, синтез углеводородов

ВВЕДЕНИЕ

Из-за постоянного повышения мировых цен на нефть и общей готовности технологического комплекса к поиску альтернативных источников углеводородов, внимание специалистов крупных компаний все больше сосредотачивается на способах преобразования этих углеводородов в пригодные для использования формы. Все возрастающий интерес притягивают к себе так называемые GTL-технологии по переводу газа в жидкое состояние. Актуальность использования технологии GTL, в частности синтеза Фишера–Тропша (СФТ), в настоящее время в России обусловлена, прежде всего, переработкой и утилизацией попутных и нефтяных газов месторождений, удаленных от газоперерабатывающих заводов (ГПЗ) и газотранспортных сетей. Наиболее перспективным направлением признана переработка углеводородных газов в синтетические жидкие углеводороды – моторные топлива, масла, парафины и т.п., как для потребления на месте (обеспечение топливом и маслами для автотранспорта, дизельгенераторов и т.п.), так и для транспортировки в другие регионы потребления в жидком (энергокомпактном) виде [1].

Накопленный научный материал по физико-химическим основам реакций гидрирования СО и теории катализа позволяет сделать заключение о достоверной схеме формирования активных центров железосодержащих катализаторов и сформулировать основные требования к условиям получения порошков – катализаторов на основе железа. Технология получения порошков должна обеспечивать присутствие в частицах в основном α-Fe и γ-Fe, около 10 мас.% – FeO, и не более 5 мас. % Fe_3O_4. Выбор железа обусловлен тем, что, при прочих равных условиях, катализаторы на основе железа являются более предпочтительными с экономической точки зрения (по сравнению с кобальтом и никелем) [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы порошков для исследований были получены в Институте физики высоких технологий Томского политехнического университета

на оборудовании и по методике описанными в работе [3].

Масса получаемого порошка в каждом эксперименте составляла не менее 100 г. Рабочей средой, в которой производились взрывы, являлись, в разных случаях – CO, CO_2 и аргон. Энергию, вводимую в проводник при взрыве, определяли из осциллограмм тока с использованием методики описанной в работе [3].

Некоторые свойства порошков, полученных в средах разных газов, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства порошков

***Table 1.* Properties of powders**

Металл (среда)	Фазовый состав	Содержание фазы, мас.%	$S_{уд}$, $м^2/г$	d_s, нм
Fe (CO)	γ–Fe	9,9	8,7	74
	α-Fe	55,9		
	FeO	29,4		
	Fe_3O_4	4,8		
Fe (CO_2)	FeO	22	10,5	70
	γ–Fe	1,6		
	α-Fe	76,4		
Fe (Ar)	α-Fe	90,0	5,0	145
	γ–Fe	6,2		

При анализе рентгенограммы образца Fe (CO_2) было установлено, что значительная часть вещества находится в рентгенаморфном состоянии. Вероятно, что при распаде молекулы CO генерируется атомарный кислород, который, легко внедряясь в решетку металла, образует фазу вюстита. При анализе рентгенограммы образца Fe (CO) было установлено, что распад CO, по-видимому, происходит в незначительной степени, о чем свидетельствует отсутствие следов соединений в кристаллической форме, содержащих углерод. Однако, увеличенное содержание фазы аустенита в образце Fe (CO) по сравнению с образцом Fe (Ar) указывает на то, что углерод участвует в образовании γ-Fe.

По результатам РФА можно сделать вывод, что все исследуемые образцы порошков содержат фазы металлического железа и могут быть использованы в качестве катализатора СФТ.

При анализе микрофотографий исследуемых порошков было замечено, что частицы порошка, полученного в аргоне, имеют сферическую форму. В форме частиц порошков, полученных в CO и CO_2, сферическая форма становится не определяющей, появилось множество поликристаллов различной сингонии и частиц с незавершенной кристаллической структурой, что находится в хорошем согласии с данными РФА.

Порошки представляют собой агрегированные полидисперсные системы, в которых могут присутствовать рентгенаморфные фазы до 30 %.

Для исследования на лабораторной каталитической установке ультрадисперсный порошок подвергался таблетированию. В качестве связующего вещества использовался поливиниловый спирт с концентрацией 8 % масс. Ультрадисперсный порошок обрабатывался раствором связующего вещества, затем подвергался прессованию под давлением 25 МПа, с временем выдержки 30 с. Полученные брикеты высушивались при комнатной температуре в течение суток. Для испытания на каталитической установке использовалась фракция катализатора 1-2 мм.

Тестирование катализатора проводилось на лабораторной установке, схема которой изображена на рисунке.

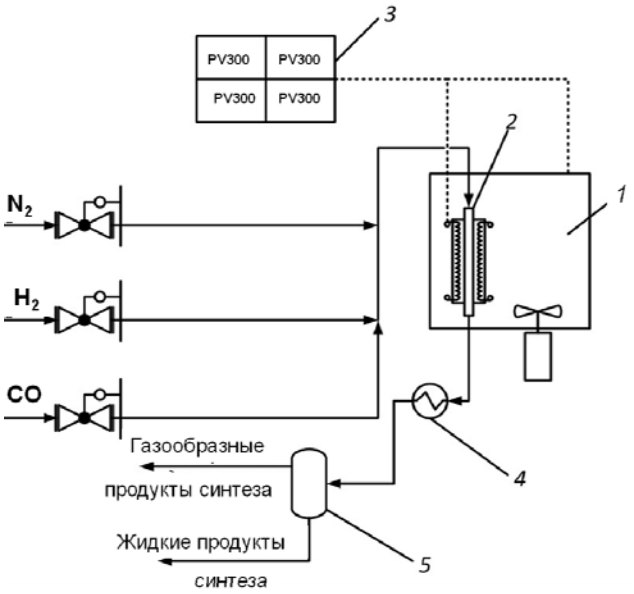


Рис. Схема лабораторной каталитической установки: *1* – термошкаф; *2* – реактор; *3* – микропроцессорный регулятор температуры; *4* – продуктовый холодильник; *5* – продуктовый сепаратор

Fig. The scheme of laboratory catalytic set-up: 1 - oven, 2 - reactor 3 - microprocessor temperature controller, 4 - products refrigerator, 5 - products separator

Исходные газы, предварительно смешиваясь, подаются в расположенный в термошкафу *1* реактор *2* трубчатого типа объемом 12 $см^3$. Температура рубашки реактора, воздуха в термошкафе и слоя катализатора контролируется и регулируется микропроцессорным регулятором *3*. Газопродуктовая смесь из реактора подается в холодильник *4*, где частично конденсируется. Окончательная конденсация и разделение продуктов реакции происходит в сепараторе *5*.

Эксперименты проводились в течение 6-8 ч, время активации катализатора не превышало 3 ч.

Для анализа продуктов использовался хроматографический комплекс «Хроматек-Кристалл 5000».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе на отобранном катализаторе был проведен ряд экспериментов по синтезу Фишера-Тропша при атмосферном давлении при различной температуре. Синтез проводился без предварительного восстановления катализатора. Время выхода катализатора на режим работы составило 1 ч. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты синтеза на Fe(CO) катализаторе при 260 °C

***Table 2.* Results of the synthesis on Fe (CO) catalyst at 260 °C**

Основные показатели	Соотношение H_2:CO				
	2:1	1,5:1	1:1	2:1	2:1
	Опыт № 1			Опыт № 2	После регенерации
Конверсия CO, %	83	71	45	42	58
Селективность, % C	0,65	0,70	0,85	0,78	0,70
CH_4	5,6	4,2	1,9	3,8	5,5
C_2-C_4	10,8	9,0	4,5	6,7	8
C_{5+}	65,8	71,3	85	74,1	67
CO_2	17,8	15,4	8,6	15,3	20
Коэффициент Шульца-Флори	0,6	0,6	0,5	0,4	0,4

Последовательное снижение газового соотношения привело к падению конверсии CO, вероятно, из-за карбидизации катализатора. После регенерации в токе водорода (в течение 8 ч) конверсия увеличилась, однако осталась на низком уровне по сравнению с первым опытом.

Селективность образования жидких продуктов реакции C_{5+} возрастает по мере снижения газового соотношения. Однако с учетом существенного снижения конверсии CO в целом, этот факт не является определяющим в синтезе. Окупаемость заводов по СЖТ в мире колеблется от 5 до 6 лет при конверсии 65–80 % соответственно.

На втором этапе проводились эксперименты по синтезу Фишера-Тропша при повышенном давлении (1 МПа) на катализаторе, полученном методом электровзрыва проводника в среде аргона. Для исследования отбиралась фракция контакта 1–2 мм. Синтез проводился без предварительного восстановления катализатора, время выхода на режим не превышало 3 ч.

Степень конверсии CO осталась приблизительно на том же уровне. В данном случае была получена очень низкая концентрация непредельных соединений, что не характерно для железных катализаторов, обладающих невысокой гидрирующей способностью по сравнению с кобальтовыми и никелевыми соединениями. Также низкой оказалась и концентрация оксигенатов, что объясняется более жесткими условиями синтеза. Октановое число жидкой фракции, рассчитанное с помощью программы «Compaunding» [4] составило по исследовательскому методу 61 ед., а по моторному – 56,6 ед. Содержание ароматических соединений составляет порядка 15 % масс. При увеличении давления процесса происходит утяжеление получаемых жидких углеводородов, что приближает продукты синтеза по составу к дизельной фракции.

ВЫВОДЫ

Ультрадисперсные порошки на основе железа возможно использовать в качестве катализатора в процессе Фишера-Тропша без дополнительной сложной подготовки и предварительного восстановления, поскольку в процессе ЭВП формируется фазовый состав, необходимый для активации реакции синтеза углеводородов из смеси CO и H_2.

Исследование процесса синтеза углеводородов на ультрадисперсном железном катализаторе показало определенную гибкость процесса: изменение условий проведения процесса позволяет влиять на состав получаемых продуктов, и, соответственно, влиять на их эксплуатационные характеристики.

Работа выполнена в рамках госзадания «Наука» т.1.1310.2014.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Holgren J., Glosling C., Marinangell G., Marker T., Faraci G., Perego C.** // Нефтегазовые технологии. 2008. № 1. С. 78–86;
Holgren J., Glosling C., Marinangell G., Marker T., Faraci G., Perego C. // Neftegazovye tekhnologii. 2008. N 1. P. 78-86.
2. **Левашова А.И., Дубинин В.И., Юрьев Е.М.** // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 649–649;
Levashova A.I., Dubinin V.I., Yuriev E.M. // Fundamentalnye issledovaniya. 2013. N 8. P. 649–649 (in Russian).
3. **Яворовский Н.А., Пустовалов А.В.** // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. №. 7/2. С. 164–169;
Yavorovskiy N.A,. Pustovalov A.V. // Russian physics journal. 2013. V. 115. I. 2. P. 1447-1452.
4. **Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Смышляева Ю.А., Кравцов А.В., Фан Фу.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 4. С. 3–8;
Kirgina M.V., Ivanchina E.D., Dolganov I.M., Smyshlyaeva Yu.A., Kravtsov A.V., Fan Fu. // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2012. N 4. P. 3–8 (in Russian).

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УДК 547. 1–3

М.А. Морозова, М.Е. Трусова, И.О. Максимчук, В.Д. Филимонов

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: morozovama@tpu.ru

Впервые изучены реакции гидро-дедиазонирования арендиазоний тозилатов (АДТ) электрохимическим и химическими методами. Показано, что восстановление в растворах этанола протекает неселективно для АДТ, содержащих электронодонорные заместители. Восстановление под действием наночастиц железа, покрытых углеродом (Fe@C), а также терморасширенного и необработанного графита проходит хемоселективно и количественно в воде при комнатных температурах. Данный метод восстановления полностью отвечает критериям «Зеленной химии».

Ключевые слова: ароматические соли диазония, восстановление, наночастицы металла покрытые углеродом, Зеленая химия

Ароматические диазониевые соли являются одними из наиболее универсальных строительных блоков в классическом органическом синтезе. Одним из препаративно важных превращений диазониевых солей является их полное восстановление до соответствующих аренов (реакция гидро-дедиазонирования). В литературе известно много методов такого восстановления [1-7]. Чаще всего в качестве восстановителей используют H_3PO_2 и ее соли [1,2], водный диоксан или тетрагидрофуран с различными добавками [3], станнит натрия [4], щелочной раствор формальдегида [5], диметилформамид [6], борогидрид натрия [7] и некоторые другие. Известны также и методы электрохимического восстановления [8,9]. Однако, многие из перечисленых восстанавливающих агентов дороги, требуют использования тяжелых металлов и не всегда обеспечивают устойчивые выходы целевых продуктов. Кроме того, несмотря на огромные успехи синтезов на основе солей диазония, у большинства из них имеется принципиальный недостаток – нестабильность и взрывоопасность.

Ранее нами получен новый тип ароматических солей диазония – арендиазоний тозилаты (АДТ), которые являются устойчивыми при хранении, невзрывоопасными, хорошо растворимыми во многих органических растворителях и в воде, и обладающими высокой реакционной способностью [10-12]. Реакции восстановления АДТ ранее не изучались, и в данной работе впервые проведено исследование трех вариантов гидро-дедиазонирования АДТ p-$XC_6H_4N^+TsO^-$ [X= NO_2 (**1**), OMe (**2**), COOH (**3**), CN (**4**)].

Оказалось, что АДТ **1, 2** с электроноакцепторной нитро-группой и электронодонорной метокси-группой при нагревании в спирте при 60 °C подвергаются восстановлению до соответствующих аренов **1a, 2a** и продуктов замещения диазониевой группы на этокси-группу (**1b,2b**) за 30 и 45 мин соответственно (схема 1).

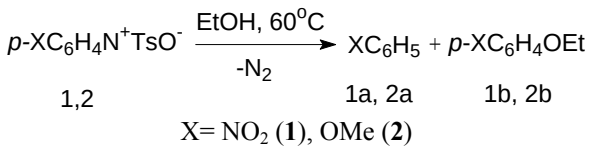


Схема 1. Реакция диазониевых солей с этанолом
Scheme 1. The reaction of diazonium salts 1,2 with ethanol

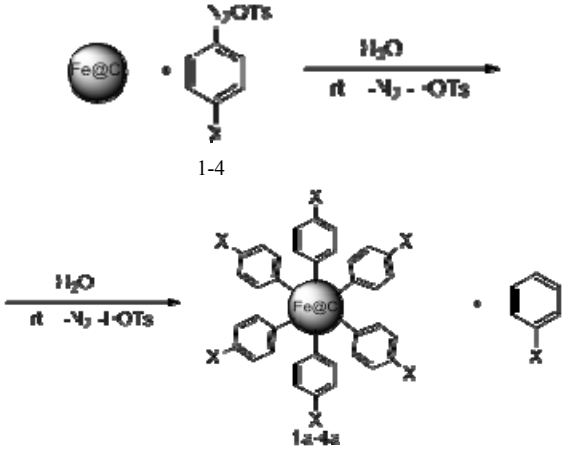
Заместители X оказывают заметное влияние на эти процессы. Так, соль **2** с электронодонорным заместителем не только медленней восстанавливается, но и показывает меньшую селективность – соотношение продуктов **2a/2b** составляет 78/22, в то время как соотношение продуктов **1a/1b** равно 97/3 (данные ГХ/МС).

Наночастицы металлов, покрытые углеродом (Me@C), находят все большее применение в разных областях науки и технике, в том числе и в качестве катализаторов в органических превращениях. Так, капсулированные в углерод наночастицы железа, никеля, палладия, проявляют каталитическую активность в реакциях гидродехлорирования и гидрирования хлорбензолов, хлорированных бифенилов в исключительно мягких условиях, как в жидкой, так и в газовой фазе [14,15]. Мы исследовали возможности использования наночастиц (Me@C) в качестве восстановителей АДТ **1-4**. Ранее было показано, что некоторые АДТ спонтанно реагируют с наночастицами (Me@C) с выбросом азота и ковалентной пришивкой органического остатка на поверхность [15] (схема 2). При этом было установлено, что на процесс модификации углеродной поверхности наночастиц расхо-

дуется до 12 % от общей массы АДТ, но не исследовались другие продукты превращений.

В данной работе мы исследовали влияние наночастиц железа, покрытых углеродом (Fe@C), на превращения АДТ, не вступивших в реакцию ковалентной модификации.

Оказалось, что в водных растворах при комнатной температуре АДТ (**1-4**) в присутствии 1.3 масс. % наночастиц Fe@C полностью восстанавливаются в соответствующие арены (**1a-4a**) в течение 2.5-3 ч. (схема 2)



X= NO_2 (1, 1a), OCH_3 (2, 2a), COOH (3, 3a), CN (4, 4a)

Схема 2. Реакция АДТ 1-4 в присутствии наночастицFe@C в водной среде

Scheme 2. Reactions of ADT 1-4 in the presence of Fe@C nanoparticles in a water

Выделение продуктов вели следующим образом: водные реакционные массы подвергали магнитной сепарации для удаления модифицированных наночастиц, после чего водные растворы содержат только продукт восстановления **1a-4a** и *пара*-толуолсульфокислоту. Потенциально данный метод восстановления диазониевых солей является наиболее чистым и зеленым среди известных методов, поскольку не дает побочных продуктов за исключением *p*-TsOH, которая легко растворяется в воде, не мешает процессу выделения продукта восстановления и может быть легко регенерирована.

Более детально процесс восстановления АДТ действием наночастиц Fe@C исследован на примере диазониевой соли **1**. Мы показали, что АДТ **1** в водных растворах (концентрация 0.003 г/мл) при комнатной температуре медленно разлагается до *n*-нитрофенола за 72 ч, что является типичным для нуклеофильного замещения ароматических диазониевых солей [4]. При повышении температуры до 40 °С разложение АДТ **1** ускоряется, полная конверсия достигается за 12 ч; анализ реакционной массы методом ГХ-МС показывает, что она состоит на 70% из *p*-нитрофенола и 30% нитробензола **1a**, т.е. помимо гидролиза проходит и частичное восстановление АДТ. Однако в присутствии 1,3 масс. % Fe@C при комнатной температуре скорость разложения АДТ **1** резко возрастает – диазониевая соль исчезает за 2,5 ч, т.е. наночастицы Fe@C выступают как эффективный катализатор гидро-дедиазонирования АДТ. При этом наночастицы Fe@C не только ускоряют разложение АДТ в водных растворах, но в корне меняют и направление реакции, поскольку в продуктах разложения обнаруживается только нитробензол **1a** и не фиксируется *p*-нитрофенол даже в примесных количествах.

Качественно тот же эффект наночастиц Fe@C наблюдается и при разложении АДТ **2-4**, как с электронодонорными, так и акцепторными заместителями, т.е. обнаруженный процесс восстановления имеет общий характер. В таблице приведены время реакции и препаративные выходы полученных при восстановлении аренов**1a-4a**.

Таблица

Результаты гидро-дедиазонирования АДТ 1-4 в водной среде в присутствии 1.3 масс. % наночастиц Fe@C при 20°С

Table. **The results of hydro-dediaazonation of ADT 1-4 in water in the presence of 1.3 mass % of Fe@C nano particles at 20°C**

АДТ	Продукт восстановления	Время, ч.	Выход, %
1	**1a**	2,5 (1^a).	80(85^a)
2	**2a**	3.5	75
3	**3a**	2.5	80
4	**4a**	3	85

Примечание: ^{a}эквимолярная добавка AcONa к АДТ

Note: ^{a}equimolar additive of AcONa to ADT

Чистоту и структуру полученных продуктов **1a-4a** доказывали методом ЯМР и ГХ-МС, по результатам которых эти продукты не требуют дополнительной очистки. На примере АДТ **1** мы также показали, что добавки AcONa 1:1 АДТ ускоряют процесс восстановления до нитробензола **1a**. Выделенные после реакции и промытые водой наночастицы Fe@C, как показано, практически не теряют активность и могут быть использованы повторно.

Также для сравнения мы исследовали возможности восстановления АДТ **1** при действии других углеродных материалов – терморасширенного и необработанного графита. Оказалось, что восстановление проходит при комнатной температуре и в присутствии 100 масс % данных материалов, но существенно медленней – 72 ч в присутствии терморасширенного графита и 120 ч под дей-

ствием необработанного графита. Несмотря на продолжительность, восстановление и в этом случае оказывается полностью селективным, в реакционных массах не обнаруживается *п*-нитрофенол, а нитрофенол 1а препаративно получен с выходом 85%.

Помимо поверхностной модификации наночастиц (Me@C) АДТ способны также модифицировать поверхность графитовых электродов для вольтамперометрических методов анализа [16], однако водные растворы после процесса ковалентной пришивки органического остатка на поверхность электродов не исследовались. Мы провели попытки электрохимического восстановления соли **1** на серебряном электроде при наложении циклического потенциала в пределах от минус 2,0 до 2,0 В без добавления вспомогательных электролитов. Оказалось, что при концентрации соли **1** 0,0001 г/мл полное восстановление проходит за 3 ч. Водная фаза экстрагировалась этилацетатом и методом ГХ-МС показано, что экстракт содержит только продукт **1а**, т.е. электрохимическое восстановление проходит селективно. Однако, выделение продукта **1а** в столь малых концентрациях из водных растворов весьма затратно, что не позволяет использовать данный электрохимический метод синтеза в препаративных целях. При увеличении концентрации АДТ **1** в воде до 0,01 г/мл поверхность серебряного электрода быстро покрывается визуально видимыми органическими слоями и процесс электрохимического восстановления прекращается. Таким образом, АДТ способны модифицировать поверхность не только графитовых, но и серебряных электродов. Факты модификации поверхности серебряного электрода солями диазония в литературе известны [17-19].

Таким образом, показано, что АДТ способны восстанавливаться через реакции гидродедиазонирования до углеводородов как химическими, так и электрохимическим методом. При действии нанокомпозитов Fe@C на АДТ в воде при комнатных температурах происходит полное и хемоселективное гидро-дедиазонирование последних. Хотя механизм этой реакции неясен, данный процесс является наиболее мягким и зеленым методом восстановления диазониевых солей до аренов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C записывали на спектрометрах Bruker AC-300, и BrukerAvanteIII 400 внутренний стандарт – ТМС. Температура плавления определялась на приборах Boetius и Electrothermal-9100. ИК спектры сняты на ИК-Фурье спектрометрах Nicolet 5700 и BrukerTensor 27 в режиме МНПВО в таблетках KBr и без наполнителя на кристалле ZnSe. Спектры ГХ-МС получали на газовом хроматографе «ГХ Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C», газ-носитель – гелий. Центрифугирование проводилось на центрифугах EppendorfMiniSpin+ и Sigma 2-16P при 10000 об/мин. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинках SorbfilПТсХ-П-А-УФ и Silufol UV-254. Детектирование пятен проводили УФ светом. Арендиазонийтозилаты**1-4** получали по известному методу [10]. НанокомпозитыFe@C получены по методу [14] в Институте физики металлов УРО РАН.

Методика разложения 4-нитрофенилдиазоний тозилата 1 при 40 ºС. 2 мМоль АДТ **1** (0,64 г) растворяли в 30 мл воды и выдерживали при перемешивании в течение 12 ч при 40 ºС. Аликвота реакционной массы (2 мл) экстрагировалась 3×2 мл этилацетата. Экстракт анализировался на ГХ-МС, соотношение п-нитрофенола и нитробензола **1а** составило 70 % к 30 %.

Типовая методика восстановления ароматических солей диазоний в присутствии наночастиц Fe@C. 0.06 г (0.2 ммоль) АДТ(**1-4)** растворяли в 20 мл воды и прибавляли предварительно диспергированную суспензию 0.06 г Fe@C в 20 мл воды. Наблюдалось бурное выделение газообразного азота. После 2.5-3 ч (отрицательная проба на β-нафтол) наночастицы отделялись в магнитном поле или центрифугировались, промывались этанолом и ацетоном. Водные суспензии экстрагировали 3×50 мл CH_2Cl_2. Экстракт сушили безводным натрием сернокислым, растворитель удаляли на роторном испарителе.

Нитробензол. Выход 80%. m/z (Iotn.,%) 134 (4.3) [M] +, 119 (18.1) 105 (38.3), 91 (100) 79 (48.9) 6 (31.9) 51 (19.1), 39 (61.7). ^{1}HNMR (CCl_4): δ 7,519 (2H, m), 7.65 (2H, m), 8,193 (d, J= 8.35 Hz). ^{13}CNMR (CCl_4): δ 148.30, 134.71, 129.43, 123.46

Бензойная кислота. Выход 80%, m/z (Iotn.,%) 122 (80.9) 105 (100) 77 (75.3) 65 (2.7) 51 (36.5) 38 (2.4) 27 (3.6), 18 (2.8). ^{1}HNMR (CCl_4): δ 7.45 (2H, m), 7.62 (2H, m), 8.12 (d, J=8.35 Hz), 12.09 (s, 1H). ^{13}C NMR (CCl_4): δ 172.77, 133.83, 130.28, 129.44, 128.49.

Метоксибензол. Выход 75% yield. m/z (Iotn., %): 108 (100) 93 (13.9) 79 (11.8) 65 (53.9) 50 (6.5) 39 (19.7). ^{1}H NMR (CCl_4): δ 3.745 (1H, s), 6.880 (2H, m), 6,919 (2H, m), 7,259 (d, J= 8.35 Hz). ^{13}C NMR (CCl_4): δ 159.66, 129.50, 120.72, 113.96, 55.06,

Бензонитрил. Выход 85%. m / z (Iotn.,%): 103 (100) 76 (29.3) 50 (9.9) 39 (3.0) 26 (1.0). ^{1}HNMR (CCl_4): δ 7.33 - 7.74 (5H, m). ^{13}CNMR (CCl_4): δ 132.84, 132.10, 129.21, 118.82, 112.41.

Работа поддержана программой «Наука» (код проекта 3.1344.2014) и частично грантом РФФИ 14-03-00743а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Broxton T.J., Bunnett J.F.** // J. Org. Chem. 1977. V. 42. N 4. P. 643 – 649.
2. **Pazo-Llorente R., Maskill H., Bravo-Diaz C., Gonzalez-Romero E.** // Eur. J. Org. Chem. 2006. N 9. P. 2201 – 2209.
3. **Wassmundt F.W., Kiesman W.F.** // J. Org. Chem. 1997. V. 62. N 24. P. 8304 – 8308.
4. **Zollinger H**. In The Chemistry of amino, nitroso, nitro and related groups. Ed. Patai, S. Wiley & Sons: New York. 1996. Supplement F2. Part 1. 636 – 637 p.
5. **Fieser L.F., Heyman H.** // J. Am. Chem. Soc. 1942. V. 64. N 2. P. 376 – 382.
6. **Hendrickson J. B.** // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. N 5. P. 1251 – 1251.
7. **Rutherford K.G., Redmond W.A.** // J. Org. Chem. 1963. V. 28. N 2. P. 568 – 571.
8. **Isbir A.A., Solak A.O.** // Anal. Cnim. Acta. 2006. V. 573. P. 26–33.
9. **Kariuki J.K., McDermott**. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 5947-5951.
10. **Filimonov V.D., Postnikov P.S., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H. and Ki-Whan Chi**. // Org. Lett. 2008. V. 10. N 18. P. 3961 – 3964.
11. **Kutonova K.V., Trusova M.E., Postnikov P.S., Filimonov V.D., Parello J.** // Synthesis. 2013. V. 45. N 19. P. 2706 – 2710.
12. **Lee Y.M., Moon M.E., Vajpayee V., Filimonov V.D., Chi K.-W.** // Tetrahedron. 2010. V. 66. N 37. P. 7418 – 7422.
13. **Isbir A.A., Solak A.O.** // Anal. Cnim. Acta. 2006. V. 573. P. 26–33.
14. **Ермаков А.Е., Уймин М.А.** // ЖФХ. 2009. Т. 83. 1338; **Ermakov, A.E., Uiymin M.A.** // Zhurn. Fizich. Khim. 2009. V. 83. 1338 (in Russian).
15. **Постников П.С., Трусова М.Е., Федущак Т.А., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Филимонов В.Д.** // Рос. нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 7. С. 15-16; **Postnikov P.S., Trusova M.E., Fedushchak T.A., Uiymin M.A., Ermakov A.E., Filimonov V.D.** // Rossiyskie nanotekhnologii. 2010. V. 5. N 7. P. 15-16 (in Russian).
16. **Слепченко Г.Б., Мартынюк О.А., Трусова М.Е. Постников П.С., Фам Кам Ньюнг, Филимонов В.Д**. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. Вып. 12. С. 11 – 14; **Slepchenko G.B., Martynyuk O.A., Trusova M.E., Postnikov P.S., Fam Kam Hyeng, Filimonov V.D.** // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2009. V. 75. N 12. P. 11 – 14 (in Russian).
17. **Liu Y.C., McCreery R.L .** // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. N 45. P. 11254 – 11259.
18. **Anariba F**. // Anal. Chem. 2003. V. 75. N 15. P. 3837 – 3844.
19. **D'Amours M., Belanger D.** // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. N 20. P. 4811 – 4817.
20. **Дерябина В.И. , Акользина Т.В. , Нохойжав Г.** // Фундамент. исследов. 2013. Вып. 8-3. С. 590-594; **Deryabina V.I., Akolzina T.V., Nokhoiyzhav G.** // Fundamentalnye issledovaniya. 2013. N 8-3. P. 590-594 (in Russian).

Кафедра биотехнологии и органической химии

УДК 54.126+ 54.32

В.Н. Глотова, М.К. Заманова, Т.Н. Иженбина, В.Т. Новиков

ОЧИСТКА ЛАКТИДА МЕТОДОМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: glotovavn@gmail.com

Исследован процесс очистки лактида методом перекристаллизации из различных растворителей и с использованием адсорбентов. Содержание примесей в лактиде определяли методом ВЭЖХ и методом титрования по Фишеру. Показано, что использование адсорбентов существенно повышает чистоту получаемого лактида.

Ключевые слова: молочная кислота, лактид, полилактид

Лактид (дилактид) – циклический димер молочной кислоты (МК) – является основным сырьем для получения полилактида (полимолочной кислоты, ПЛ), а также незаменим в производстве сополимеров МК, которые относятся к группе биорезорбируемых полимеров. В последние годы использование биорезорбируемых полимеров на основе лактида в медицине осуществляется по следующим направлениям: шовные нити, эндопротезы в хирургии; искусственные ткани и органы в трансплантологии; травматология и ортопедия: различные шурупы, стержни и шины; в фармакологии – как основа для обеспечения пролонгированного усвоения медикаментов, принимаемых орально, парентерально (подкожные, внутримышечные инъекции), либо аппликационно в форме имплантатов, микросфер, либо наносфер [1].

Полученный из олигомера МК лактид-сы-

рец, как правило, содержит МК и олигомеры, препятствующие получению ПЛ с высокой молекулярной массой, которая нужна для изготовления медицинских изделий. Поэтому стадия очистки лактида-сырца – необходимый этап для дальнейшего использования лактида в качестве мономера для ПЛ. Очистку лактида-сырца от примесей можно осуществить экстракцией [2], дистилляцией [4], кристаллизацией расплава [3], перекристаллизацией из растворов. Перекристаллизацию лактида обычно рекомендуют проводить из этилацетата (ЭА), но из-за высокой растворимости лактида в ЭА при перекристаллизации наблюдаются большие потери основного вещества [5].

Поэтому представляет практический интерес изучить влияние различных растворителей и адсорбентов на выход и чистоту лактида после первой стадии перекристаллизации лактида-сырца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы 80%-я L-МК (производитель PURAC), этилацетат (ЭА) классификации «х.ч.» (не менее 99,7% масс.), бутилацетат (БА) классификации «ч» (не менее 98,5% масс.), дихлорбензол (ДХБ) классификации «ч» (99% масс.), силикагель классификация КСМГ, активированный уголь марки «КМ».

Анализ лактида на содержание примесей (МК и остатки растворителя) проводился методом обращенно-фазной ВЭЖХ на хроматографе YoungLin Clarity YL9100, оснащенном колонкой Tracer 120 ODS-A C18 (250×4,6)мм с размером частиц 5 мкм и УФ-детектором. Хроматограммы регистрировали при длине волны поглощаемого света 210 нм, с температурой термостата колонки 25 °С. В качестве подвижной фазы использовали систему ацетонитрил – буферный раствор (0,1% H_3PO_4 в воде). Элюирование проб проводили в градиентном режиме со скоростью 1,5 мл/мин. Объем раствора пробы, вводимой в хроматограф – 20 мкл. Качественную идентификацию анализируемых соединений проводили по временам удерживания, установленным по стандартному раствору. Количественный анализ растворителей и МК проводили методом абсолютной градуировки по предварительно построенным градуировочным графикам по каждому из анализируемых веществ. Содержание воды в растворителях и образцах лактида определяли методом титрования по Фишеру на приборе 870 KF Titrino plus metrohm в интервале от нескольких частей на миллион до 100%. Контроль чистоты лактида также осуществляли по температуре плавления на приборе Melting point M 560.

Для изучения процесса перекристаллизации готовили девять растворов, в каждый из которых вносили равное количество растворителя и лактида-сырца с температурой плавления 72 °С в соотношении 1:2 (масс.), а также при необходимости адсорбенты (активированный уголь или силикагель), причем, силикагель сушили перед использованием при температуре выше 250 °С, а активированный уголь – при 60…70 °С в вакууме. Затем проводили процесс перекристаллизации. Полученные осадки лактида сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу и проводили запланированные анализы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лактид-сырец, получаемый из олигомера МК, может содержать в качестве примесей молочную кислоту, олигомеры МК и другие соединения. Наиболее быстрым и менее энергоемким способом очистки лактида в лабораторных условиях является перекристаллизация. Выбор растворителей в данной работе основывался на литературных данных по растворимости лактида [5]. Для оценки влияния растворителей и адсорбентов на чистоту очищаемого лактида определяли температуру плавления образцов и полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики процесса перекристаллизации лактида из этилацетата, бутилацетата и дихлорбензола

***Table 1.* Parameters of lactide process recrystallization from ethylacetate, butyl acetate and dichlorobenzene**

Состав растворителя	$t_{пл\ лакт}$, °С	ω, %
ЭА+силикагель	94,5	45
ЭА+уголь	91,1	43
этилацетат	90,7	39
БА+силикагель	94,2	70
БА+уголь	94,4	70
бутилацетат	85,9	51
ДХБ+силикагель	92,3	86
ДХБ+уголь	94,7	79,23
дихлорбензол	86,6	96,28

Примечание: $t_{пл\ лакт.}$ – температура плавления лактида, ^{0}С; ω, % – выход лактида после 1 стадии перекристаллизации
Note: $t_{пл\ лакт.}$ – lactide melting temperature, ^{0}C; ω, % – lactide yield after first step of recrystallization

Необходимо отметить, если судить по температуре плавления лактида, что использование силикагеля и активированного угля при перекристаллизации ощутимо способствует очистке лактида-сырца, а максимальный выход лактида наблюдается при использовании БА и ДХБ. В зависимости от вида примесей в лактиде-сырце прирост массы адсорбентов составляет: силикагеля до 150%, активированного угля до 260%.

Также представляло интерес определить содержание МК и растворителя в очищенном лактиде методом ВЭЖХ (табл. 2).

Таблица 2

Содержание примесей в перекристаллизованном лактиде

***Table 2.* Impurities content in recrystallized lactide**

Состав растворителя	Содержание примесей, % масс.	
	МК	Растворитель
ЭА	2,29±0,05	0,200±0,003
ЭА + силикагель	1,53±0,03	0,110±0,002
ЭА + активированный уголь	1,93±0,04	0,260±0,004
БА	1,04±0,03	не обнаруж.
БА +силикагель	0,55±0,01	не обнаруж.
БА + активированный уголь	1,37±0,03	не обнаруж.
ДХБ	2,76±0,05	2,02±0,02
ДХБ + силикагель	3,55±0,07	0,190±0,009
ДХБ + активированный уголь	1,27±0,03	0,120±0,001

Данные ВЭЖХ свидетельствуют, что использование в этом процессе БА с силикагелем приводит к минимальной концентрации МК в лактиде. Кроме того, БА легче удаляется при сушке из кристаллов лактида в вакууме.

Необходимо отметить, что при одновременной сушке в сушильном шкафу образцов лактида, полученных из различных растворителей, наблюдается перенос и адсорбция паров растворителей. Например, при одновременной сушке образцов ДХБ обнаруживается в образцах, очищенных из ЭА и БА.

В товарных растворителях имеется в качестве примеси вода, содержание которой регламентировано [6]. Содержание же воды в лактиде для синтеза ПЛ большой молекулярной массы должно быть минимально. В используемых растворителях различных партий содержание воды составляет: ЭА до 0,17 %; БА до 0,23 %. А остаточное содержание воды в осушенном в вакууме лактиде, перекристаллизованном из этих растворителей, равно 0,0088…0,0091 %.

ВЫВОДЫ

Применение адсорбентов (силикагеля и активированного угля) значительно снижает потери лактида при перекристаллизации из БА и ДХБ, а также уменьшает число стадий перекристаллизации за счет хорошей адсорбции олигомеров и МК. Степень чистоты лактида после первой стадии перекристаллизации выше при использовании силикагеля в качестве адсорбента и бутилацетата, как растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Марычев С.Н., Калинин Б.А.** Полимеры в медицине. Владимир: ВГУ. 2001. 68 с.;
   Marychev S.N., Kalinin B.A. Polymers in medicine. Vladimir: VGU. 2001. 68 p. (in Russian).
2. **Ding Hai-bing, Wang Ying-zhi.** // Juzhi gongye. Polyester Ind. 2010. V. 23. N 2. P. 1–3.
3. **Zhang Tao, Shi Jian-ming, Zhang Shao-jun, Jiang Shou-ying** // Huaxue gongcheng. Chem. Eng. (China). 2010. V. 38. N 12. P. 22-25.
4. **Han Ning, Wang Peng, Zhang Ying-min, Shi Shu-jie** // Guocheng gongcheng xuebao. Chin. J. Process Eng. 2007. V. 7. N 2. P. 306–309.
5. **Иженбина Т.Н., Глотова В.Н., Яркова А.В.** // Сб. науч. трудов X Междунар. конф. студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск: Изд-во ТПУ. 2013. С. 318-320;
   Izhenbina T.N., Glotova V.N., Yarkova A.V. // Collection of scientific works of X Int. Conference of students and young scientists Prospects of development of fundamental science. Tomsk: TPU. 2013. P. 318-320 (in Russian).
6. ГОСТ 22300-76 Реактивы. Эфиры этиловый и бутиловый уксусной кислоты. Технические условия;
   State Standard 22300-76. Reagents. Ethyl and Butyl Esters of Acetic Acid.Technical requirements. (in Russian).

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УДК 54.126 + 54.32

А.В. Яркова, В.Т. Новиков, А.А. Шкарин, Ю.Е. Похарукова

СИНТЕЗ ЛАКТИДА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail:yarkovanna@yandex.ru

Найдены оптимальные условия осуществления стадий олигомеризации молочной кислоты в присутствии катализатора. Показано, что молекулярная масса олигомера существенно влияет на выход и чистоту лактида-сырца.

Ключевые слова: биоразлагаемые полимеры, молочная кислота, олигомер молочной кислоты, лактид

В настоящее время активно создаются производства, так называемых, биоразлагаемых пластиков (полимеров). Этот термин также используется в России и подразумевает использование этих полимеров в следующих областях:

1. Производство упаковочных материалов, тары, одноразовой посуды и других изделий, отходы которых легко подвергаются биоразложению на полигонах бытовых отходов.

2. Производство изделий медицинского назначения (эндопротезов и шовных нитей в хирургии, искусственных тканей и органов в трансплантологии, материалов для стоматологии, матриксов для тканевой инженерии и пролонгированных лекарственных форм в фармацевтике) [1,2].

Одним из самых крупнотоннажных биопластиков является полимолочная кислота (ПМК), которая обеспечивает хорошие функциональные эксплуатационные характеристики различных изделий, регулируемый срок биорезорбции медицинских изделий в организме человека и нетоксична.

В промышленности синтез ПМК с большой молекулярной массой, а также ее сополимеров осуществляется, преимущественно, через получение лактида с последующим раскрытием цикла под действием различных катализаторов [3].

Лактид для производства ПМК в настоящее время получают следующими способами: из олигомера молочной кислоты; из эфиров молочной кислоты; из раствора молочной кислоты; газофазным процессом дегидратации растворов МК [4].

До сих пор получение лактида из олигомера молочной кислоты является наиболее распространенным способом, поэтому представляло интерес исследовать этот процесс и выбрать оптимальные условия этой стадии с целью увеличения выхода и чистоты лактида-сырца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась 80%-ая L-молочная кислота (МК) производства PURAC (Испания). Концентрирование и получение олигомеров молочной кислоты (50 мл) проводилось на роторно-вакуумном испарителе HeidolphHei-VAP с различной продолжительностью реакции.

Условия получения олигомеров МК: температура 150 ºС, скорость вращения колбы 60 об/мин, разрежение 30…50 мбар, вакуум создается сразу. Через 1,5 ч в реакционную массу добавлялся катализатор (ZnO) в количестве 1,5 % от массы олигомера.

Синтез лактида-сырца осуществляли на лабораторной установке для вакуумной перегонки. Процесс проводился с использованием электромагнитной мешалки IKAC-MAGHS 7 при температуре 190…220 °С и разрежении 8…16 мбар. Процесс деполимеризации длится 1…2,5 ч [5]. Полученный лактид-сырец был очищен методом перекристаллизации из осушенного этилацетата и высушен при 45…50 °С с применением неглубокого вакуума 300 мбар в вакуум-сушильном шкафу (MemmertVO) [6].

Анализ сырья и идентификация продуктов осуществлялись с помощью дифференциально-термического анализа (2ТГ/ДСК/ДТА), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700), гель-проникающей хроматографии (AGILENTTECHN. 1200, калиброванный по образцам полистирола) и по температуре плавления (MeltingPointM-560). ИК спектры снимали на спектрофотометре Nicolet 5700 в области от 400 до 4000 см$^{-1}$ (КВг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ПМК через лактид обычно включает следующие стадии: 1) концентрирование раствора МК; 2) получение олигомеров МК; 3) синтез лактида-сырца; 4) очистка лактида-сырца; 5) получение биополимера; 6) регенерация отходов растворителей.

Одной из первых стадий в процессе получения биополимера является олигомеризация МК, от которой зависит выход и степень чистоты лактида-сырца, что, в свою очередь, определяет в

дальнейшем его потери при очистке. Обычно в ходе этого процесса в колбе образуется вязкая масса с плохой теплопроводностью, в результате чего возникают местные перегревы, что приводит к осмолению и уменьшению выхода лактида-сырца. Поэтому для улучшения условий массо- и теплообмена этого процесса выгодно использовать роторно-вакуумный испаритель, который, к тому же, сокращает время получения олигомера относительно стандартной лабораторной установки в 1,5…2 раза.

Характеристики олигомера МК определялись по его температуре размягчения и молекулярной массе.

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, видно, что за время реакции даже при вакуумной отгонке образующейся воды при поликонденсации молекулярная масса олигомера МК возрастает с небольшой скоростью и с достаточно узким распределением по молекулярной массе.

Таблица 1

Зависимость молекулярной массы олигомера МК от времени реакции

***Table 1.* The dependence of oligomer molecular mass on the reaction time**

τ, мин	M_w, г/моль	D
120	733	1.111
180	930	1.131
240	1155	1.039
300	1210	1.080
360	1475	1.073

Примечание: τ - время синтеза олигомера МК, мин; M_w – молекулярная масса олигомера МК, г/моль; D – дисперсность

Note: τ - oligomer synthesis time, min; M_w – oligomer molecular mass, g/mole; D – dispercity

В табл. 2 приведены экспериментальные данные синтеза лактида из олигомера МК, где τ – время синтеза олигомера МК, мин; w – выход лактида-сырца, %; $T_{пл.}$– температура плавления лактида-сырца, ºС; w_1 – выход лактида после 3-ей перекристаллизации, %; $T_{пл.1}$ – температура плавления лактида после 3-ей перекристаллизации, ºС.

Таблица 2

Зависимость выхода лактида от условий олигомеризации МК

***Table 2.* The dependence of lactide yield on olygomerization conditions**

τ, мин	w, %	$T_{пл.}$, ºС	w_1, %	$T_{пл.1}$,ºС
120	60	72	2	96-97
240	65	81	19	96-98
360	59	80	15	96-97

Из данных табл. 1 и 2 видно, что оптимальные выход и чистота лактида наблюдаются при использовании в качестве сырья олигомера с молекулярной массой 1100-1300 г/моль, а, соответственно, оптимальное время олигомеризации МК в данных условиях составляет порядка 240 мин.

Результаты дифференциально-термического анализа (табл. 3) свидетельствуют о том, что полученные олигомеры имеют температуру размягчения от 59…64 ºС и температуру разложения от 280…295 ºС, а лактид-сырец плавится в интервале 74…84 ºС и разлагается в интервале 190…210 ºС.

Таблица 3

Результаты дифференциально-термического анализа продуктов реакции

***Table 3.* The result of differential thermal analysis of reaction products**

Параметр	Олигомер МК			Лактид-сырец		
τ,мин	120	240	360	120	240	360
$T_{разм.}$,ºС	59,1	60,3	63,7			
$T_{пл.}$,ºС				74	83,6	83,6
$T_{разл.}$, ºС	283	294	292	192	200	206

Примечание: τ – время синтеза олигомера МК, мин; $T_{разм.}$– температура размягчения, ºС; $T_{пл.}$–температура плавления,ºС; $T_{разл.}$–температура разложения, ºС

Note: τ – oligomer synthesis time, min; $T_{разм.}$– softening temperature, ºС; $T_{пл.}$– melting temperature,ºС; $T_{разл.}$– decomposition temperature, ºС

Полученный и очищенный лактид имеет температуру плавления 98 °С, что соответствует литературным данным [7] и что, в свою очередь, указывает на малый вклад процесса рацемизации исходной молочной кислоты и полупродуктов в результате воздействия высоких температур при олигомеризации оптически активной кислоты, последующем получении лактида, а также при очистке лактида методом перекристаллизации из этилацетата.

Строение полученных линейных олигомеров подтверждалось также методом ИК-спектроскопии. В олигомере МК присутствуют характеристические полосы поглощения в области 1745~1750 $см^{-1}$ и 2880~2883 $см^{-1}$, относящиеся к колебаниям связей C=O и $–CH_2$, полосы поглощения при 1183~1190$см^{-1}$ для C–O–C эфирной группы свидетельствуют о формировании –COO–. Также присутствуют полосы поглощения в 1482~1487$см^{-1}$ и 1380~1383 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям связи $–CH(CH_3)$. Эти данные указывают на линейную структуру олигомера молочной кислоты [8].

ВЫВОДЫ

Использование роторно-вакуумного испарителя сокращает время получения олигомера от-

носительно стандартной лабораторной установки в 1,5…2 раза.

Было выявлено, что оптимальная молекулярная масса олигомера для получения лактида с высоким выходом и чистотой находится в интервале 1100…1300 г/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Марычев С.Н.** Полимеры в медицине: уч. пос. Владимир: ВГУ. 2001. С. 68;
   Marychev S.N. Polymers in medicine: Tutorial. Vladimir: VGU. 2001. P. 68 (in Russian).
2. **Штильман М.И.** Полимеры медико-биологического назначения. М.: Академкнига. 2006. С. 400;
   Shtilman M.I. Polymers for medical-biological purposes. M.: Akademkniga. 2006. P. 400 (in Russian).
3. **Яркова А.В., Шкарин А.А., Новиков В.Т.** // Материалы VI всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2014». М.: МГУ. 2014. С. 552;
   Yarkova A.V., Shkarin A.A., Novikov V.T. // Proceedings of VI All Russia Kargin conference "Polymers 2014". M.: MSU. 2014. P. 552 (in Russian).
4. Патент WO №1992000292 A1;
   Patent WO №1992000292 A1.
5. **Яркова А.В., Глотова В.Н., Иженбина Т.Н.** // Материалы VII Всерос. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с международ. участием по химии и наноматериалам. СПб: Соло. 2013. С. 293-295;
   Yarkova A.V., Glotova V.N., Izhenbina T.N. // Proceedings of VII All Russia conference of young scientists, post graduates and students with international participation on chemistry and nano materials. SPb: Solo. 2013. P. 293-295 (in Russian).
6. **Иженбина Т.Н., Глотова В.Н., Яркова А.В.** // Сборник науч. трудов X Международ. конф. студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск: Изд-во ТПУ. 2013. С. 318-320;
   Izhenbina T.N., Glotova B.N., Yarkova A.V. // Collection of scientific works of X Int. conference of students and young scientists "Prospects of development of fundamental sciences". Tomsk. TPU. 2013. P. 318-320 (in Russian).
7. Патент № 2451695;
   Patent № 2451695 (in Russian).
8. **Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Жаппар Н.К.** Полимолочная кислота – как полимерный носитель противотуберкулезного препарата «Изониазид». Караганда: Изд-во КарГУ им Е.А. Букетова. 2012. С. 73;
   Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Zhappar N.K. Polylactic acid as a polymer carrier of tuberculous drug «Izoniazid». Karaganda: Izdatelstvo KarGUim E.A. Buketova. 2012. P. 73 (in Russian).

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УДК 547.514.72:544.476

В.Г. Бондалетов*, А.А. Троян*, Н.О. Кухленкова*, В.Д. Огородников, Л.И. Бондалетова***

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

(*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
**Институт химии нефти СО РАН)
e-mail: aatroyan@yandex.ru

С помощью ЯМР ^{1}H-спектроскопии выявлены закономерности реакции циклопентадиена с винилтриэтоксисиланом в условиях реакции Дильса-Альдера. Установлено, что при температуре 20 °С превалирующей является реакция димеризации циклопентадиена, которая ускоряется под действием каталитических количеств тетрахлорида титана.

Ключевые слова: циклопентадиен, димеризация, дициклопентадиен, реакция Дильса-Альдера, тетрахлорид титана, винилтриэтоксисилан

Дициклопентадиен и структурно подобные соединения типа норборненов и норборнадиенов в настоящее время являются интенсивно изучаемыми объектами в связи с их применением как для получения полимерных материалов с уникальными свойствами, так и с использованием в качестве третьего (диенового) компонента при получении перспективных этилен-пропилен-диеновых каучуков. Уникальность данного ряда мономеров связана с присутствием в их структуре напряженных циклических фрагментов с непредельными связями [1].

Функционализация таких мономеров с дальнейшей полимеризацией или поликонденсацией представляет определенный самостоятельный интерес, который связан с возможностью проведения полимеризации как по аддитивному, так и по метатезисному механизмам. Это в итоге приводит к полимерам с совершенно различными свойствами.

Одним из традиционных и в настоящее время наиболее перспективных методов получения замещенных норборненов является реакция Дильса-Альдера [2], протекающая между диенофилом и диеном (циклопентадиеном, бутадиеном, изопреном и др.). Однако результат реакции сильно зависит от реакционной способности диенофила, температуры процесса, иногда давления, свойств среды (растворителя).

В настоящей работе решалась задача получить кремнийорганические алкоксисилановые производные норборнена в связи с перспективой их использования в качестве сомономеров при полимеризации мономеров, образующих макромолекулы по катионному механизму. Большинство представленных на рынке непредельных алкоксисилановых соединений полимеризуются по анионному или радикальному механизмам, поэтому поставленная задача представляется актуальной. Наличие в структуре подобных мономеров трех реакционноспособных алкоксильных групп обусловливает их ценность при получении термопластичных полимеров, превращающихся в реактопласты при взаимодействии с соединениями, содержащими активные гидроксильные группы. Такой подход является перспективным при получении экструзионных, формованных или литьевых конструкционных материалов [3].

Многие реакции диенового синтеза протекают с достаточной скоростью при комнатной температуре или при умеренном нагревании. Однако в случае мало реакционноспособных соединений возможно ускорение процессов с помощью катализаторов [2], в качестве которых возможно использование фенолов, карбоновых кислот и их ангидридов, сульфидов тяжелых металлов, кислот Льюиса (BF_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе с помощью ЯМР ^{1}H-спектроскопии исследовано как некаталитическое взаимодействие циклопентадиена (ЦПД) с винилтриэтоксисиланом (ВТЭС), так и указанное взаимодействие в присутствии $TiCl_4$ (0,1 и 1 %).

Изучение димеризации ЦПД проводили в стеклянных ампулах, без доступа света, при температуре 20 °C. Соотношение исходных компонентов ЦПД и ВТЭС было выбрано эквимолярным.

Циклопентадиен получали ректификацией дициклопентадиена фирмы ACROS Organics с содержанием основного вещества 95 %, предварительно очищенного от стабилизатора перегонкой под вакуумом (10 mbar). Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см^3 использовали без дополнительной очистки. Винилтриэтоксисилан использовали с содержанием основного вещества 96 % без дополнительной очистки.

Анализ полученных продуктов осуществляли с помощью ЯМР ^{1}H-спектроскопии (ЯМР Фурье-спектрометр «AVANCE AV 3000» («Bruker») и хроматомасс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом при помощи газового хроматографа с масс-селективным детектором, капиллярной колонкой HP-INNOWAX (полярная полиэтиленгликолевая фаза).

В качестве аналитических сигналов протонов в ЯМР ^{1}H-спектрах нами были выбраны сигналы в областях 6,4–6,5 м.д., относящиеся к протонам двойных связей циклопентадиена, и 5,5–5,65 м.д., относящиеся к протонам норборненовой двойной связи дициклопентадиена (рис. 1). При мольном соотношении исходных компонентов ЦПД и ВТЭС равном 1:1 начальная концентрация циклопентадиена составляла 32,7 %. Измерения спектров проводили в интервале времени от 0 до 50 ч.

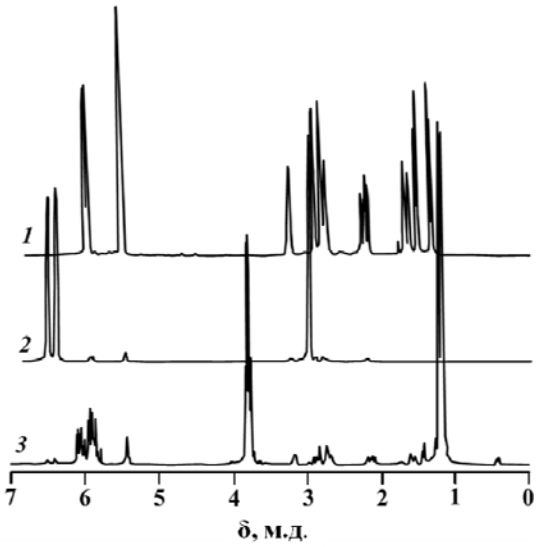
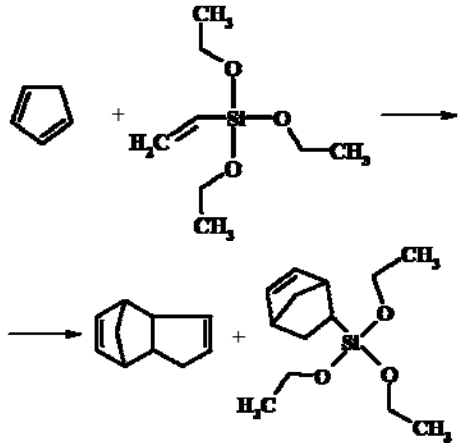


Рис. 1. ЯМР ^{1}H спектры дициклопентадиена 96 %-ной чистоты (1); циклопентадиена (2) в начале реакции; C_0 ЦПД=32,7 %; реакционной смеси (3)
Fig. 1. The NMR ^{1}H spectra of dicyclopentadiene of 96 % grade (1) and dicyclopentadiene after 1 h of distillation (2), C_0 of the cyclopentadiene is 32.7 %; reaction mixture (3)

На основании измерений было установлено, что концентрация аддукта ЦПД и ВТЭС мала,

основной реакцией является димеризация ЦПД. Причем, в отсутствии катализатора ($TiCl_4$) не наблюдается даже следов аддукта. Пренебрегая вкладом в ЯМР ^{1}H-спектры сигналов образующегося аддукта, нами были рассчитаны концентрации реагентов и получены кинетические зависимости димеризации ЦПД. Было рассмотрено влияние $TiCl_4$ на скорость реакций, представленных ниже:



На рис. 2 представлены зависимости концентраций ЦПД в реакционной смеси от продолжительности реакции.

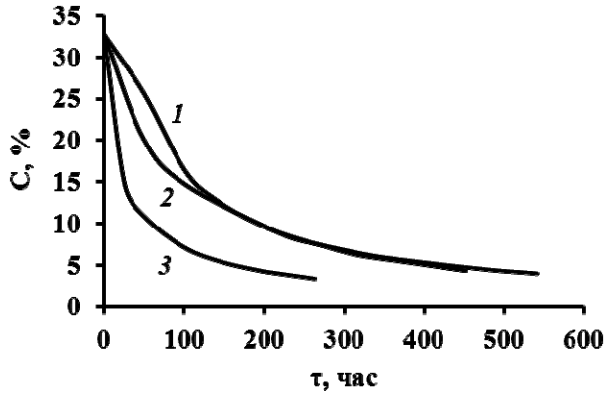


Рис. 2. Зависимость концентрации ЦПД от продолжительности реакции в реакционных смесях: 1 – ЦПД + ВТЭС, 2 – ЦПД + ВТЭС (0,1 % $TiCl_4$); 3 – ЦПД + ВТЭС (1 % $TiCl_4$)
Fig. 2. The cyclopentadiene concentration vs duration of the reaction in the reaction mixtures: 1 – cyclopentadiene and vinyltriethoxysilane, 2 – cyclopentadiene and vinyltriethoxysilane (0.1 % $TiCl_4$); 3 – cyclopentadiene and vinyltriethoxysilane (1 % of $TiCl_4$)

Обратные кинетические зависимости 1/C от времени (τ) реакции димеризации ЦПД во всех случаях имеют практически линейный характер (рис. 3) с коэффициентом корреляции 0,99. Это свидетельствует о том, что димеризация ЦПД подчиняется бимолекулярному закону.

Константы скорости реакции димеризации ЦПД в исследуемых реакционных смесях, рассчитанные по классическому уравнению для реакций второго порядка [4], представлены в таблице.

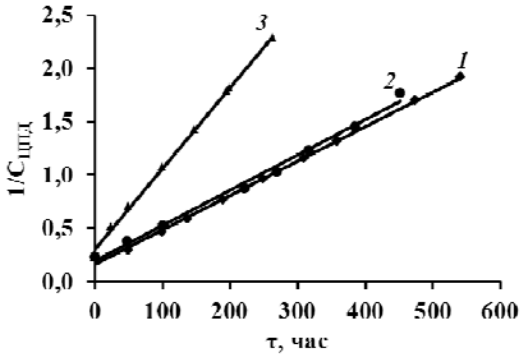


Рис. 3. Кинетические зависимости реакции димеризации ЦПД в реакционных смесях: 1– ЦПД + ВТЭС; 2– ЦПД + + ВТЭС (0,1 % $TiCl_4$), 3– ЦПД + ВТЭС (1 % $TiCl_4$)
Fig. 3. Kinetic dependences of cyclopentadiene dimerization reaction in the reaction mixtures: 1 – cyclopentadiene and vinyltriethoxysilane, 2 – cyclopentadiene and vinyltriethoxysilane (0.1 % $TiCl_4$); 3 – cyclopentadiene and vinyltriethoxysilane (1 % of $TiCl_4$)

Таблица

Константы скорости димеризации ЦПД в реакционных смесях, л/моль·ч·10^4

Table **Dimerization rate constants of cyclopentadiene in the reaction mixtures, L/(mole·h·10^4)**

Состав реакционной смеси	Время реакции, час							
	50	100	200	250	300	350	450	500
ЦПД+ВТЭС	6,5	23,0	27,7	29,0	29,8	30,2	30,9	31,1
ЦПД+ВТЭС +$TiCl_4$ (0,1%)	29,3	28,3	28,8	29,4	31,5	31,6	34,0	–
ЦПД+ВТЭС +$TiCl_4$ (1%)	93,9	84,0	79,0	77,8	–	–	–	–

Для сравнения были выбраны данные, полученные в одном временном интервале – 200 ч, что позволяет сравнить результаты с данными других авторов. Видно, что константа скорости димеризации ЦПД при некаталитическом взаимодействии с ВТЭС в интервале 0…200 ч составляет 27,7 л/моль·ч·10^4, что несколько превышает значения константы скорости димеризации циклопентадиена в дистилляте циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза (20,7 л/моль·ч·10^4) [5] и практически в 2 раза выше константы скорости димеризации чистого циклопентадиена [6]. Введение 0,1 %$TiCl_4$ в систему не приводит к существенному изменению константы скорости димеризации, тогда как при увеличении концентрации $TiCl_4$ до 1 % константа увеличивается в 2,7 раза и составляет 79,0 л/моль·ч·10^4.

Таким образом, на основании кинетических закономерностей взаимодействия циклопентадиена с винилтриэтоксисиланом было установлено, что при температуре 20 °C протекает про-

цесс димеризации ЦПД. Образование аддукта – бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триэтокси)силана наблюдается в следовых количествах при использовании $TiCl_4$.При применении 1 % $TiCl_4$ константа скорости возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ляпков А.А.** // Изв. Томск. политех. ун-та. 2013. № 3. С. 105-112;
   Lyapkov A.A. // Izv. Tomskogo Politekh. Universiteta. 2013. N 3. P. 105-112 (in Russian).
2. **Зауер Е.** // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 4. С. 624-661;
   Sauer E. // Uspekhi Khimii. 1969. V. 38. N 4. P. 624-661 (in Russian).
3. **Калинский М.К.** // Кабели и провода. 2013. № 2. С. 14-19;
   Kalinskiy M.K. // Kabeli i provoda. 2013. N 2. P 14-19 (in Russian).
4. **Шмид Р., Сапунов В.М.** Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. М.: Мир. 1985. 264 с.;
   Schmid R., Sapunof V.M. Informal kinetics. In search of ways of chemical reactions. M: Mir. 1985. 264 p. (in Russian).
5. **Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 2. С. 81-84;
   Manankova A.A., Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Ogorodnikov V.D. // Izv. Vyssh. Ushebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 2. P. 81-84 (in Russian).
6. **Шуйкин Н.И., Нарышкина Т.И.** // ЖФХ. 1957. Т. 31. Вып. 2. С. 493-497;
   Shuiykin N.I., Naryshkina T.I. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1957. V. 31. N 2. P. 493-497 (in Russian).

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УДК 547.55

В.В. Бочкарев, Н.А. Смирнова

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АНИЛИНА С НИТРОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: walery_w_b@mail.ru

Проведено исследование кинетики реакции анилина с нитробензолом в присутствии каталитической системы $(CH_3)_4NCl/NaOH$. Нелинейные зависимости наблюдаемой константы скорости от концентраций анилина, щелочи и катализатора указывают на сложный механизм протекания реакции конденсации. Установлено, что относительная активность различных каталитических систем в исследуемой реакции уменьшается в ряду: $(C_2H_5)_4NCl/NaOH$ (1,02) ≈ $(CH_3)_4NCl/NaOH$ (1,00) > $(C_3H_7)_4NCl/NaOH$ (0,72)> $(C_4H_9)_4NCl/NaOH$(0,37).

Ключевые слова: анилин, нитробензол, 4-нитродифениламин, 4-нитрозодифениламин, хлориды тетраалкиламмония, реакция конденсации, кинетика реакций

ВВЕДЕНИЕ

4-аминодифениламин (4-АДФА), являющийся промежуточным продуктом при производстве различных стабилизаторов полимерных материалов, получают по нескольким технологиям, различающимся исходным сырьем, технологическим оформлением отдельных стадий процесса и т.д. В настоящее время интенсивно разрабатывается новый способ получения 4-АДФА путем взаимодействия анилина с нитробензолом в щелочной среде в присутствии гидроксида тетраалкиламмония с получением смеси солей 4-нитродифениламина (4-нитроДФА) и 4-нитрозодифениламина (4-нитрозоДФА). Гидрирование последних приводит к образованию 4-АДФА [1].

В качестве катализаторов реакции конденсации вместо дорогого и неустойчивого гидроксида тетраметиламмония (ГТМА) было предложено использовать хлорид тетраметиламмония (ТМАХ), различные соли четвертичных аммонийных оснований в сочетании с сильным основанием, комплексные катализаторы, состоящие из гидроксида тетраалкиламмония, гидроксида щелочного металла и соли тетраалкиламмония, сильноосновные аниониты [2]. Многочисленные патентные данные свидетельствуют, что активность катализаторов на основе солей и гидроксидов тетраалкиламмония зависит от природы катиона тетраалкиламмония и его кислотного остатка. Однако литературные данные по каталитической активности различных катализаторов имеют много рас-

хождений. Например, по данным работы [3] конверсия нитробензола в реакции конденсации с анилином при использовании гидроксидов тетраалкиламмония уменьшается в ряду: $(CH_3)_4NOH$ (100) ≈ $(C_3H_7)_4NOH$ (100) ≈ $(C_6H_5CH_2)(CH_3)_3NOH$ (100) > $(C_4H_9)_4NOH$ (77,5) > $(C_6H_5)(CH_3)_3NOH$ (48); по данным работы [4] − $(CH_3)_4NOH$(100) >> $(C_6H_5CH_2)(CH_3)_3NOH$ (52,5), а для хлоридов − $(CH_3)_4NCl$ (98,8) >> $(C_4H_9)_4NCl$ (42,6). Еще больше расхождений имеют данные о селективности этой реакции при использовании различных катализаторов.

Более достоверную информацию по каталитической активности различных катализаторов можно получить из данных по кинетике процесса.Выход основных продуктов и селективность процесса зависит от многих факторов, и прежде всего от мольного соотношения анилина, щелочного агента и катализатора к нитробензолу, природы щелочного агента и катализатора, присутствия в реакционной массе воды, растворителей. С целью выяснения особенностей катализа процесса конденсации анилина с нитробензолом в настоящей работе нами была изучена кинетика этой реакции и сделана попытка оценить активность различных катализаторов по кинетическим данным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались нитробензол, гидроксид натрия марки «х.ч.»; хлорид тетраметиламмония – «for synthesis» (Merck Schuchardt OHG); $(C_2H_5)_4NCl$, $(C_3H_7)_4NCl$, $(C_4H_9)_4NCl$ марки «ч.д.а.»; сильноосновные аниониты в ОН-форме АВ-17-8ГОСТ 20301-74, Dowex Marathon MSA (Dow Chemical Co). Анилин очищали перегонкой под вакуумом (~3 кПа) над цинковой пылью непосредственно перед использованием.

Методика проведения экспериментов (*базовый опыт*). В термостатированную при 25±0,1 °С колбу загружали гидроксид натрия 0,001 (0,00024…0,0028) моля, в виде 40%-го водного раствора, анилин 0,0038 (0,00095…0,0095)моля. Эту смесь растворяли в 20 см^3 диметилсульфоксида (ДМСО) при перемешивании. В колбу добавляли ТМАХ 0,00125 (0,00075…0,0025) моля и к полученному раствору добавляли нитробензол 0,00095 моля. Реакцию проводили в течение 6 ч. На протяжении всего опыта отбирали пробы и производили спектрофотометрический и хроматографический анализ реакционного раствора на содержание нитробензола и продуктов реакции.

Спектры поглощения анилина, нитробензола, 4-нитроДФА, 4-нитрозоДФА и проб реакционного раствора записывали с помощью спектрофотометра Evolution 201 в диапазоне длин волн 220…600 нм. Хроматографический анализ реакционного раствора проводили на жидкостном хроматографе YL9100 с УФ детектором, используя две аналитические длины волны – 260 и 400 нм.

Реакция анилина с нитробензолом, в условиях избытка анилина подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка. Наблюдаемую константу скорости определяли по тангенсу угла наклона зависимости $\ln\left(\frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D}\right)$ от времени, где D_∞, D_0 и D – предельное, начальное и текущее значение оптической плотности реакционного раствора при 450нм.

Условия проведения различных опытов и их результаты (средние значения $k_{набл}$ из 2…3 измерений) представлены в таблице.

Таблица

Условия проведения опытов и значения наблюдаемой константы скорости (ч$^{-1}$) при температурах: 1…20 − 25°С; 21 − 35°С; 22 − 45°С; 23 − 55°С; 21 − 65°С

***Table.* Conditions of the experiments and the values of observed rate constant (h^{-1}) at temperatures: 1...20 − 25°C; 21 − 35°C; 22 − 45°C; 23 − 55°C; 21 − 65°C**

№ п/п	Загрузка реагентов, моль			$k_{набл}$
	Анилин	NaOH	ТМАХ	
1	0,00095	0,001	0,00125	0,301
2	0,00143	0,001	0,00125	0,319
3	0,00190	0,001	0,00125	0,329
4	0,00285	0,001	0,00125	0,339
5	0,00380	0,001	0,00125	0,343
6	0,00570	0,001	0,00125	0,346
7	0,00760	0,001	0,00125	0,346
8	0,0038	0,00024	0,00125	0,228
9	0,0038	0,00032	0,00125	0,264
10	0,0038	0,00064	0,00125	0,312
11	0,0038	0,0010	0,00125	0,343
12	0,0038	0,0012	0,00125	0,342
13	0,0038	0,0020	0,00125	0,366
14	0,0038	0,001	0,00075	0,264
15	0,0038	0,001	0,000875	0,288
16	0,0038	0,001	0,00100	0,306
17	0,0038	0,001	0,00125	0,340
18	0,0038	0,001	0,0015	0,355
19	0,0038	0,001	0,0020	0,362
20	0,0038	0,001	0,0025	0,381
21	0,00380	0,001	0,00125	0,348
22	0,00380	0,001	0,00125	1,224
23	0,00380	0,001	0,00125	2,994
24	0,00380	0,001	0,00125	4,674

Проведены два контрольных эксперимента по определению наблюдаемой константы скорости некаталитической реакции в условиях базового опыта: 1 – без добавки ТМАХ; 2 – без добавки NaOH. В обоих случаях в электронных спектрах реакционных растворов не наблюдалось сущест-

венных изменений в течение 10 ч, т. е. скорость некаталитической реакции практически равна нулю.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения продуктов реакции имеют полосы поглощения в длинноволновой области спектра.Для 4-нитрозоДФА в нейтральной среде характерна полоса поглощения смаксимумом 440 нм,в щелочной среде − полоса поглощения с максимумом 370 нм. Для 4-нитроДФА в нейтральной среде наблюдается полоса поглощения с максимумом 410 нм. При увеличении pH раствора интенсивность полосы поглощения при 410 нм уменьшается, причем происходит значительное уширение полосы поглощения и небольшой сдвиг в длинноволновую область [5].

При смешении анилина с нитробензолом в присутствии щелочи и катализатора наблюдалось окрашивание раствора в интенсивныйкрасно-бурый цвет (рисунок).

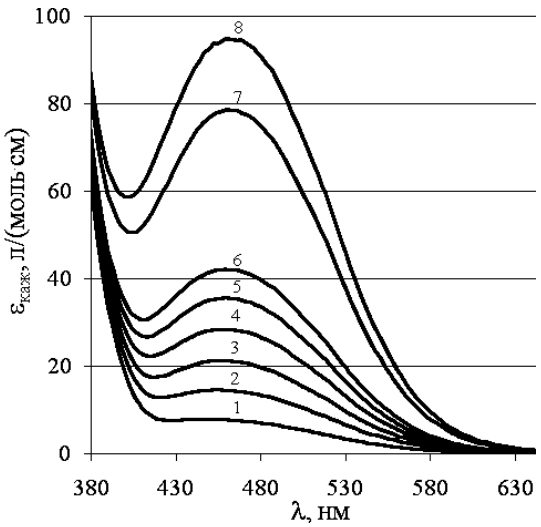


Рис. Изменение электронного спектра поглощения реакционной смеси во времени для базового опыта. 1 – 5 мин; 2 – 10 мин; 3 – 15 мин; 4 – 20 мин; 5 – 25 мин; 6 – 30 мин; 7 – 60 мин; 8 – 75 мин

Fig. Change in electron absorption spectrum of reaction mixture with respect to time for base experiment: 1 – 5 min; 2 – 10 min; 3 – 15 min; 4 – 20 min; 5 – 25 min; 6 – 30 min; 7 – 60 min; 8 – 75 min

Хроматографический анализ реакционного раствора показал, что продуктами реакции являются соли 4-нитроДФА и 4-нитрозоДФА. Соотношение между выходом 4-нитроДФА и 4-нитрозоДФА меняется в зависимости от избытка анилина к нитробензолу и проявляется в сдвиге длинноволнового максимума поглощения в спектре реакционной смеси.

Зависимости наблюдаемой константы скорости от концентраций щелочи, анилина и катализатора имеют нелинейный характер, что свидетельствует о сложном механизме протекания реакции конденсации. Следует отметить, что при мольных соотношениях NaOH/нитробензол и катализатор/нитробензол больше 1:1 величина $k_{набл}$ меняется незначительно. Т.е. интенсификация процесса конденсации путем увеличения концентраций щелочи и катализатора, при превышении их мольного отношения к нитробензолу более 1:1, практически нецелесообразна. Это имеет практическое значение и нашло отражение во многих патентах [1,3,4].

Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентраций анилина имеет характер аналогичный зависимости $k_{набл}$ от концентраций щелочи и катализатора. Однако рекомендовать эквимолярное соотношение реагентов при практической реализации процесса в данном случае нельзя. Многочисленные патентные и литературные данные [1-4,6] свидетельствуют о том, что соотношение анилин/нитробензол существенным образом влияет на селективность процесса по основным продуктам – 4-нитроДФА и 4-нитрозоДФА и их относительный выход.

Для оценки активности различных катализаторов в исследуемой реакции была проведена серия экспериментов (в условиях базового опыта) со следующими каталитическими системами: $(CH_3)_4NCl$/NaOH; $(C_2H_5)_4NCl$/NaOH; $(C_3H_7)_4NCl$/NaOH; $(C_4H_9)_4NCl$/NaOH. Относительная активность различных катализаторов процесса конденсации уменьшается в ряду: $(C_2H_5)_4NCl$/NaOH (1,02); $(CH_3)_4NCl$/NaOH (1,00); $(C_3H_7)_4NCl$/NaOH (0,72); $(C_4H_9)_4NCl$/NaOH (0,37). Каталитические системы на основе сильноосновных анионитов, содержащих четвертичную аммонийную группу $\sim N(CH_3)_3^+$, сравнимы по своей активности с системой TMAX/NaOH: анионит AB-17-8/NaOH (0,91) и анионит DowexMarathon MSA/NaOH (1,11)[2].

Полученный ряд активности различных каталитических систем однозначно указывает на то, что положительно заряженная четвертичная аммонийная группа принимает участие в скорость определяющей стадии процесса конденсации. Причем каталитическая активность четвертичных аммонийных соединений определяется, прежде всего, геометрическими размерами катиона $N(R)_4^+$.

По зависимости $\ln k_{набл}$ от $1/T$ (коэффициент корреляции уравнения регрессии 0,984) определена наблюдаемая энергия активации процесса конденсации $E_{набл}$ = 71,0 кДж/моль. Значение этой энергии более характерно для ассоциативных процессов и указывает на то, что в лимитирующей стадии принимает участие несколько компонентов реагирующей системы.

Stern M.K. с сотрудниками [6], на основании проведенных исследований реакции нит-

робензола с анилином-d_5, предложили механизм реакции конденсации нитробензола с анилином в сильноосновных средах. В безводных высокополярных средах, под действием гидроксида тетраалкиламмония из анилина генерируется очень активный нуклеофильный реагент – анилид-ион. Атака анилид-иона на молекулу нитробензола приводит к образованию преимущественно анионного σ-комплекса. Дальнейшие превращения σ-комплекса, по мнению авторов работы, связаны с протеканием окислительно-восстановительного процесса отрыва гидрид-иона по двум возможным механизмам. Внутримолекулярный механизм отщепления и переноса водорода с участием нитрогруппы σ-комплекса ведет к образованию соли 4-нитрозоДФА. Межмолекулярный механизм процесса с участием нитрогруппы нитробензола приводит к образованию соли 4-нитроДФА.

Принимая во внимание вышесказанное, мы можем предложить следующую упрощенную схему процесса конденсации анилина с нитробензолом в щелочной среде в присутствии солей четвертичных аммонийных оснований (Q^+X^-):

$$C_6H_5NH_2 + Q^+OH^- \leftrightarrow C_6H_5NH^-Q^+ + H_2O \quad (1)$$

$$C_6H_5NH^-Q^+ + C_6H_5NO_2 \rightarrow Q^+C_6H_5NH{=}C_6H_4{=}N{-}O^- + H_2O \quad (2)$$

$$Q^+C_6H_5NH{=}C_6H_4{=}N{-}O^- + NaOH \leftrightarrow Q^+OH^- + Na^+C_6H_5NH{=}C_6H_4{=}N{-}O^- \quad (3)$$

$$C_6H_5NH^-Q^+ + NaOH \leftrightarrow C_6H_5NH^-Na^+ + Q^+OH^- \quad (4)$$

$$Q^+X^- + NaOH \leftrightarrow Q^+OH^- + NaX \quad (5)$$

где $Q^+C_6H_5NH{=}C_6H_4{=}N{-}O^-$, $Na^+C_6H_5NH{=}C_6H_4{=}N{-}O^-$ – анион 4-нитрозоДФА в виде аммонийной, натриевой соли в растворе соответственно.

Предполагая, что реакции ионного обмена 1, 3, 4, 5 протекают достаточно быстро и стадией, определяющей скорость процесса в целом является реакция 2, выражение для скорости накопления продуктов конденсации в растворе будет следующее:

$$r = \frac{k_2K_3[PhNH_2][NB][NaOH][Q^+OH^-]}{K_1K_4[H_2O][Q^+OH^-] + K_4[PhNH_2][Q^+OH^-] + [PhNH_2][NaOH]}, \quad (6)$$

или

$$\frac{1}{k_{набл}} = \frac{1}{k_2K_3[Q^+OH^-]} + \frac{K_4}{k_2K_3[NaOH]} + \frac{K_1K_4[H_2O]}{k_2K_3[PhNH_2][NaOH]}, \quad (7)$$

где $PhNH_2$, NB – анилин и нитробензол соответственно; r– скорость накопления продуктов конденсации в реакционном растворе.

Наличие знаменателя в уравнении (6) определяет нелинейные зависимости величины $k_{набл}$ от концентраций анилина, гидроксида натрия и катализатора. Используя уравнение (7) были определены значения $k_2 \cdot K_3$ = 8,2±1,1 л/(моль·ч); K_4 = =0,22±0,03; K_1 =0,57±0,07.Высокое значение коэффициента множественной регрессии R = 0,996 и адекватность полученного регрессионного уравнения экспериментальным данным указывает на то, что принятая модель процесса правильно описывает влияние концентраций компонентов в реагирующей системе. Величина $k_2 \cdot K_3$ определяет эффективную константу скорости стадии определяющей скорость процесса в целом и соответственно «истинную» активность каталитической системы.

Аналогичные кинетические исследования каталитической системы сильноосновный анионит в OH-форме/NaOH дали следующие результаты: $k_2 \cdot K_3$ = 2,7 л/(моль·ч); K_4 = 1,94; K_1 =0,53 для анионита АВ-17-8 и $k_2 \cdot K_3$ = 4,2 л/(моль·ч) для анионита Dowex Marathon MSA [7]. Если использовать величину $k_2 \cdot K_3$ в качестве меры активности каталитической системы, то получим TMAX/NaOH (1,00) > анионит Dowex Marathon MSA/NaOH (0,51) > анионит АВ-17-8/NaOH (0,33). Таким образом TMAX превосходит по своей активности в 2 раза анионит Dowex Marathon MSA и в 3 раза анионит АВ-17-8. Эти результаты значительно отличаются от аналогичных данных по «наблюдаемой» активности каталитических систем, полученных при использовании величин $k_{набл.}$ На величину «наблюдаемой» относительной активности катализаторов оказывают нивелирующее влияние (см. уравнение 7) концентрации компонентов реагирующей системы – щелочи и анилина и эта величина должна меняться при изменении концентрационных условий проведения процесса.

ВЫВОДЫ

Определена наблюдаемая относительная активность различных катализаторов в реакции анилина с нитробензолом $(C_2H_5)_4NCl$/NaOH (1,02) ≈ $(CH_3)_4NCl$/NaOH (1,00) > $(C_3H_7)_4NCl$/NaOH (0,72) > $(C_4H_9)_4NCl$/NaOH (0,37).Это позволяет сделать заключение, что каталитическая активность четвертичных аммонийных соединений определяется, прежде всего, геометрическими параметрами катиона $N(R)_4^+$.

Каталитические системы на основе сильноосновных анионитов, содержащих четвертичную аммонийную группу ~$N(CH_3)_3^+$, сравнимы по своей активности с системой $(CH_3)_4NCl$/NaOH (1,00): анионит АВ-17-8/NaOH (0,91), анионит Dowex Marathon MSA/NaOH (1,11).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бочкарев В.В., Сорока Л.С., Чайкина А.А.** // Изв. Томск. политех. ун-та. 2010. Т. 317. № 3. С. 146-152;

Bochkarev V.V., Soroka L.S., Chaiykina A.A. // Izv. Tomskogo Politekh. Un-ta. 2010. V. 317. N 3. P. 146-152 (in Russian).
2. **Бочкарев В.В., Сорока Л.С.** // Изв. Томск. политех. ун-та. 2010. Т. 316. № 3. С. 96-101;
Bochkarev V.V., Soroka L.S. // Izv. Tomskogo Politekh. Un-ta. 2010. V. 316. N 3. P. 96-101 (in Russian).
3. **Stern M.K., Bashkin J.K.** Patent USA № 5453541. 1995.
4. **Triplett II R.D., Rains R.K.** Patent USA № 6395933. 2002.
5. **Bochkarev V.V., Tikhonova A.S., Chaiykina A.A., Pustovovoiytova A.V.** //Proceedings of VIII Int. Science-Practical conference "Science, theory and practice" Physiks, Chemistry and Chemical Technology.: Przemyśl: Nauka i studia. 2012. P. 67-74.
6. **Stern M.K., Hileman F.D., Bashkin J.K.** // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. N 23. P. 9237-9238.
7. **Смирнова Н.А., Чайкина А.А., Бочкарев В.В.** // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 731-735;
Smirnova N.A., Chaiykina A.A., Bochkarev V.V. // Fundamental'nye issledovaniya. 2013. N 8. P. 731-735 (in Russian).

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УДК 678.761.002.2

В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, К.С. Старцева, О.В. Бондалетов, М.В. Пангина, Н.В. Емельянова

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C_{59}

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: BondaletovVG@mail.ru, bondli@tpu.ru, star.xeniya@yandex.ru, OlegBondaletov@yahoo.com, panginamarina@mail.ru, scorp7my@rambler.ru

Исследован процесс окисления нефтеполимерных смол, синтезированных полимеризацией непредельных соединений широкой фракции C_{59} жидких продуктов пиролиза, надуксусной кислотой, получаемой in situ как продукт взаимодействия перекиси водорода и ледяной уксусной кислоты в присутствии серной кислоты. Введение в структуру смолы карбоксильных и эпоксидных групп доказано титриметрическими и спектральными методами.

Ключевые слова: нефтеполимерные смолы, окисление, надуксусная кислота, эпоксидные группы

ВВЕДЕНИЕ

Комплекс адгезионных, механических и других свойств полимеров, содержащих эпоксидные группы, делает их незаменимыми в составе лакокрасочных покрытий [1]. Эпоксидные полимеры часто модифицируют каменноугольными, алкидными и другими смолами, что значительно расширяет области их применения. Существующая тенденция к разработке новых составов лакокрасочных материалов обусловлена стремлением к снижению отходов материалов при производстве и применении, стремлением к улучшению условий труда и снижению стоимости продуктов, а также требованиями охраны окружающей среды.

Значительное место в лакокрасочной промышленности занимают синтетические нефтеполимерные смолы (НПС), получаемые полимеризацией непредельных соединений жидких продуктов пиролиза углеводородов [2,3]. Однако отсутствие полярных функциональных групп в структуре смол ограничивает возможности их использования. В работах [4,5] описано получение кислородсодержащих нефтеполимерных смол окислением надуксусной кислотой. Установлено, что тип окислителя и строение исходных НПС оказывают значительное влияние на полученный результат.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является исследование процесса окисления нефтеполимерных смол, полученных полимеризацией непредельных соединений широкой фракции жидких продуктов пиролиза C_{59}, и изучение свойств полученных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

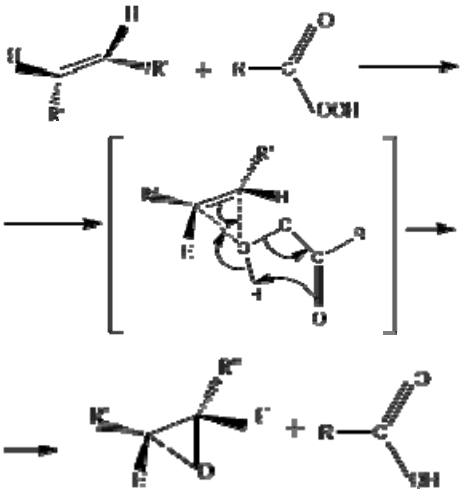
Объектами исследования выбраны нефтеполимерные смолы ($НПС_{C59}$), полученные полимеризацией под действием каталитической системы $TiCl_4$–$Al(C_2H_5)_2Cl$ непредельных соединений широкой фракции жидких продуктов пиролиза с

температурой начала кипения – не ниже 30 °С, температурой конца кипения – не более 210 °С [3]. Синтез эпоксидированных смол осуществляли в 30 %-м растворе смолы в толуоле или в непрореагировавших углеводородах фракции с помощью окислительной системы, содержащей пероксид водорода и уксусную кислоту в мольном соотношении 1:1. Окислительную систему дозировали в подкисленную серной кислотой реакционную среду при температуре не выше 50-55 °С, после чего температуру увеличивали до 75 °С, и процесс вели в течение 180 мин. По окончании реакции осуществляли промывку реакционной массы водой до нейтральной среды. Полученную смолу выделяли удалением растворителя из органического слоя.

Модифицированные нефтеполимерные смолы исследовали стандартными методами. ИК спектры измеряли с помощью ИК-Фурье-спектрометра ФТ-801 (Симекс) в пленках на стеклах KBr, ЯМР ^{1}H-спектры – на ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE AV 300 (Bruker) в $CDCl_3$. Молекулярную массу определяли методом гель-проникающей хроматографии на установке Agilent 1200 (Agilent).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из окислителей соединений с непредельными связями является надуксусная кислота, получаемая *in situ* как продукт взаимодействия перекиси водорода и ледяной уксусной кислоты в присутствии серной кислоты. Эпоксидирование протекает по схеме, в которой одновременно с атакой на С=С связь идет присоединение протона к кислороду карбоксильной группы, при этом атака двойной связи атомом кислорода надкислоты равновероятна с обеих сторон плоскости двойной связи [6]:



Исходные нефтеполимерные смолы, получаемые полимеризацией винильных и диеновых углеводородов, в своей структуре содержат некоторое количество двойных связей. Существенное влияние на состав продуктов окисления смол оказывает соотношение окислителя и НПС. Зависимости кислотного (КЧ, мг/г), бромного (БЧ, г/100 г) и эпоксидного чисел (ЭЧ, %) при различном соотношении «окислитель:НПС$_{C59}$» от продолжительности процесса окисления раствора смолы в непрореагировавших углеводородах фракции представлены в таблице.

Таблица

Показатели ЭНПС при различном соотношении «окислитель: НПС$_{C59}$»

***Table.* EPR indicators at various ratios of «oxidant : PR$_{C59}$»**

Свойство	t, ч	Окислитель : НПС$_{C59}$			
		0,1:1	0,25:1	0,5:1	0,75:1
КЧ, мг/г	0	0,6	0,6	0,6	0,6
	0,5	7,1	11,6	10,3	8,9
	1,0	8,4	14,1	14,2	10,5
	1,5	9,4	14,3	14,3	12,1
	2,0	10,5	14,3	14,3	12,9
	3,0	11,3	14,6	14,5	13,7
БЧ, г/100 г	0	19,0	19,0	19,0	19,0
	0,5	18,9	7,9	18,6	19,0
	1,0	17,2	6,1	18,5	18,7
	1,5	16,9	5,4	18,3	18,7
	2,0	15,6	4,4	16,8	16,0
	3,0	10,6	2,6	9,6	8,6
ЭЧ, %	0	0	0	0	0
	0,5	0,9	0,7	1,0	0,8
	1,0	1,3	1,5	1,6	1,1
	1,5	1,7	1,9	1,8	1,4
	2,0	2,1	2,2	2,1	1,7
	3,0	2,7	2,9	2,4	2,2

Полученные данные указывают на изменение свойств смол, в основном, в течение первых 30-60 мин. Уменьшение бромного числа указывает на снижение непредельности смол и свидетельствует о протекании реакции по двойным связям смол. Одновременно с этим растут кислотное и эпоксидное числа, как результат окисления с образованием эпоксидных колец и более глубокого окисления до карбоксильных групп. Максимальное снижение бромного числа замечено при соотношении «окислитель:НПС$_{C59}$» равном 0,25:1 (рисунок), в этих же условиях получено максимальное значение эпоксидного числа.

Аналогичные результаты получены и при окислении раствора нефтеполимерной смолы НПС$_{C59}$, предварительно выделенной из реакционной массы: бромное число снижается до 16,8 г/100 г; кислотное и эпоксидное числа возрастают до 19,6 мг/г и 2,2 % соответственно.

Результаты химического анализа подтверждаются данными спектральных исследований.

Анализ содержания различных протонов в ЯМР ^{1}H-спектрах эпоксидированных смол показал, что в ходе окисления раствора НПС$_{C59}$ в непрореагировавших углеводородах наблюдается снижение содержания олефиновых протонов (4,5-6,7 м.д., тип протонов B) от 5,2 до 4,4 % и метиленовых протонов в α-положении к двойной связи (2,2-2,5 м.д., тип протонов E') – от 8,7 до 8,0 %. Одновременно с этим замечен рост количества метиновых протонов в α-положении к атому кислорода эпоксидной группы или ароматическому кольцу (2,5-4,5 м.д., тип протонов C) от 7,8 до 11,2 %. Учитывая, что число метиновых протонов в α-положении к ароматическому кольцу в процессе синтеза не изменяется, рост количества протонов типа C обусловлен увеличением содержания эпоксидных групп. При окислении раствора смолы НПС$_{C59}$ в толуоле количество протонов типа B и E' снижается от 5,2 до 5,0 % и от 8,7 до 4,7 %, соответственно, а протонов типа C – увеличивается от 7,8 до 10,4 %.

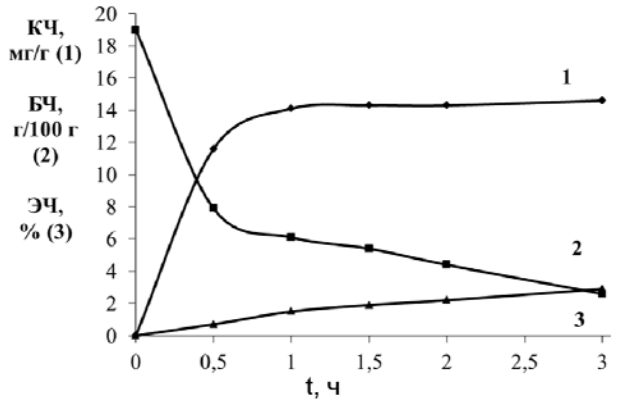


Рис. Зависимости показателей кислотного, бромного и эпоксидного чисел от продолжительности процесса (t) при соотношении «окислитель : НПС$_{C59}$» равном 0,25:1

Fig. The dependences of acid, bromine and epoxy numbers on the process duration (t) at the ratio of «oxidant : PR$_{C59}$» equals to 0.25:1

В ИК спектрах окисленных образцов смол появляются полосы поглощения сильной интенсивности в областях 3400-3440 см$^{-1}$ и 1710-1730 см$^{-1}$, относящихся к колебаниям гидроксильной и карбонильной групп. Также отмечено появление полос поглощения в области 1240 см$^{-1}$, соответствующих симметричным колебаниям эпоксидного кольца или асимметричным валентным колебаниям C-O-C связи, и в области 1070 см$^{-1}$, относящихся к симметричным колебаниям C-O-C связи.

Температура размягчения эпоксидированных смол, найденная по методу кольца и шара, выше, чем у исходных НПС (80-82 °C), и находится в интервале 85-120 °C, что также подтверждает появление в структуре смолы полярных групп. Эпоксидированные нефтеполимерные смолы являются олигомерами с молекулярной массой в интервале 620-780 и достаточно узким молекулярно-массовым распределением (дисперсность 5-8).

ВЫВОДЫ

Окислением нефтеполимерных смол, полученных на основе широкой фракции C$_{59}$ жидких продуктов пиролиза, по методу Прилежаева синтезированы олимерные модифицированные (эпоксидированные) нефтеполимерные смолы.

Свойства модифицированных смол, полученных на образцах растворов смол в непрореагировавших углеводородах и образцах НПС, выделенных из реакционной массы, близки, что позволяет исключить стадию выделения смолы из реакционной массы перед эпоксидированием.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В.** Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия. 1982. 232 с.;
   Chernin I.Z., Smekhov F.M., Zherdev Yu.V. Epoxy Polymers and Compositions. M.: Khimiya. 1982. 232 p. (in Russian).
2. **Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М.** Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. 312 с.;
   Dumskiy Yu.V., No B.I., Butov G.M. Chemistry and Technology of Petroleum Resins. M.: Khimiya. 1999. 312 p. (in Russian).
3. **Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 1. С. 127-130;
   Fiterer E.P., Bondaletov V.G., Bondaletova L.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 1. P. 127-130 (in Russian).
4. **Швед Я.З., Никитишин Е.Ю., Чайківський Т.В., Пих З.Г.** // Вопр. химии и хим. технол. 2006. № 4. С. 104-106;
   Shved Ya.Z., Nikitishin E.Yu., Chaiykovskiy T.V., Pikh Z.G. // Vopr. Khim. i Khim. Tekhnol. 2006. N 4. P. 104-106 (in Ukraine).
5. **Славгородская О.И., Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Огородников В.Д.** // Ползуновский вестник. 2013. № 1. С. 186-190;
   Slavgorodskaya O.I., Bondaletov V.G., Fiterer E.P., Ogorodnikov V.D. // Polzunovskiy Vestnik. 2013. N 1. P. 186-190 (in Russian).
6. **Прилежаева Е.И.** Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука. 1974. 333 с.;
   Prilezhaeva E.I. Prilezhaev Reaction. Electrophilic Oxidation. M.: Nauka. 1974. 333 p. (in Russian).

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УДК 547-304.6

С.К. Мухаметжанова, В.В. Штрыкова, В.Ю. Куксёнок, В.Д. Филимонов

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ СЕМИКАРБАЗОНОВ, ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ И АМИНОГУАНИДИНОВ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: samaltpu@tpu.ru, shtrykovavika@mail.ru, vera.kuksenok@mail.ru, filimonov@tpu.ru

Разработаны универсальные и высокоэффективные методы получения замещенных семикарбазонов, тиосемикарбазонов и аминогуанидинов в присутствии иода и в условиях механической активации, «solvent free». Методы апробированы на ряде карбонильных субстратов.

Ключевые слова: синтез, семикарбазон, тиосемикарбазон, аминогуанидин, бензофенон, бензальдегид, ацетофенон, катализ йодом, механическая активация

В настоящее время актуальными задачами фармацевтической химии являются разработка методов получения новых лекарственных препаратов и усовершенствование уже существующих методов получения.

Целью нашего исследования является получение замещенных семикарбазонов, тиосемикарбазонов и аминогуанидинов, к которым в последнее время проявляется повышенный интерес, поскольку данные соединения обладают антибактериальным, противотуберкулезным [1], противосудорожным [2], противоопухолевым [3], антидиабетическим [4], противомалярийным [5] действием.

Ранее семикарбазоны, тиосемикарбазоны и аминогуанидины получали взаимодействием карбонильных соединений с соответствующими гидразидами (семикарбазид, тиосемикарбазид, аминогуанидин) при нагревании в водно-спиртовом растворе в присутствии буфера. Для интенсификации процесса образования замещенных гидразидов применяли кислотный катализ. Длительность процесса составляла от 1 до 24 часов. Выходы варьировались от 70 до 90% [1,4,5]. Однако в литературных данных мы не обнаружили реакцию взаимодействия аминогуанидина с карбонильными соединениями **1a, 1b** в указанных условиях.

В данной работе предлагается ряд современных усовершенствований в синтезе замещенных семикарбазонов, тиосемикарбазонов и аминогуанидинов, заключающихся в применении катализа йодом и механической активации в условиях «solvent free».

В результате проведенного научного исследования мы показали, что добавление каталитического количества I_2 в реакционную смесь ускоряет процесс и увеличивает выходы целевых продуктов.

Данный метод апробирован в реакции соединений 2a-c с субстратами 1a-c (схема 1).

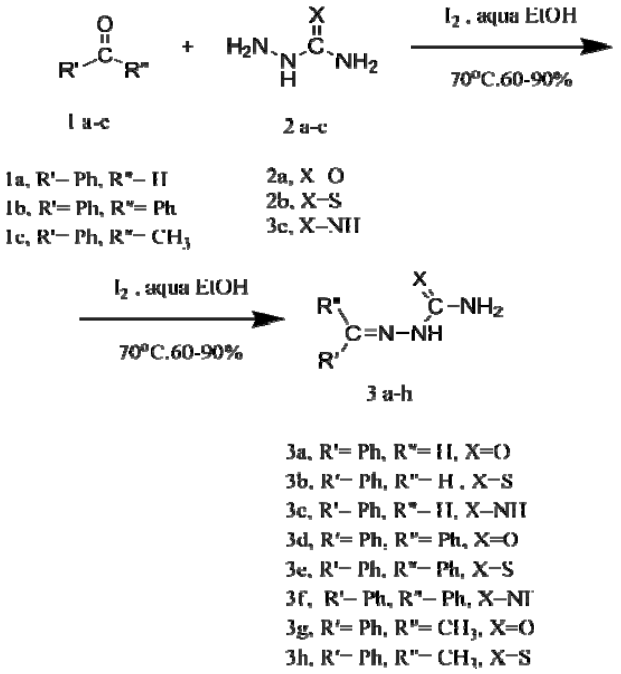


Схема 1
Scheme 1

Одним из главных направлений развития современного органического синтеза является поиск новых методов, отвечающих принципам «Green Chemistry». Среди основополагающих принципов этого направления можно отметить принцип проведения реакции без растворителя. Поэтому мы осуществили синтез соединений 3a-b без растворителя (схема 2), используя механическую активацию с добавлением каталитических количеств H_2SO_4 при комнатной температуре.

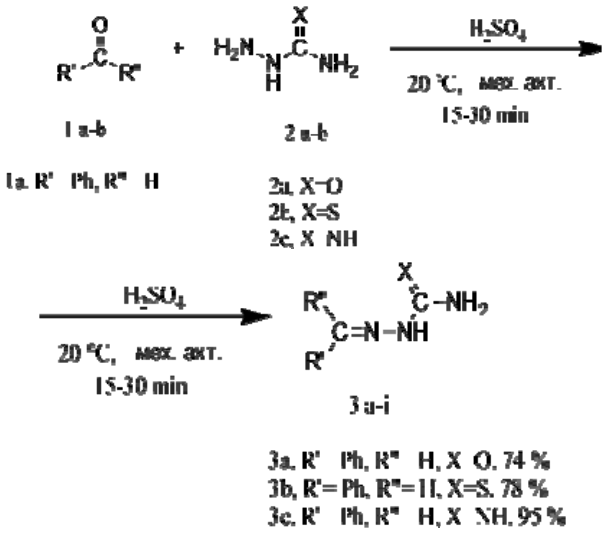


Схема 2
Scheme 2

Однако механоактивация бензофенона с 2a-c не привела к целевым продуктам 3a-c, поэтому мы катализировали синтез добавлением I_2, что активировало процесс и привело к получению целевого 3b.

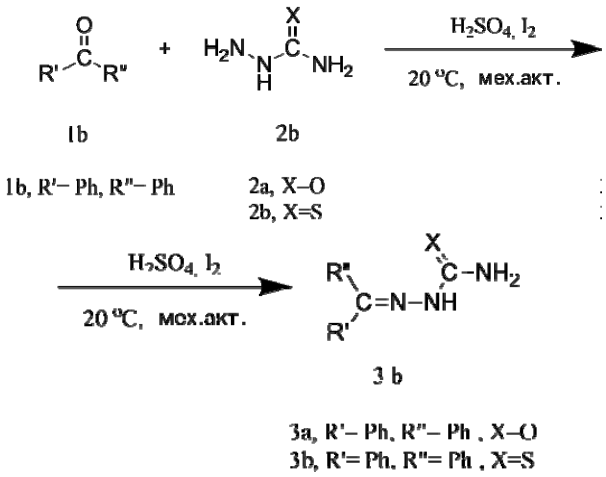


Схема 3
Scheme 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений проводили методом ТСХ на пластинах Silufol УФ-254. Детектирование пятен проводили УФ светом. Элюирующий растворитель для ТСХ бензол:этанол (9:1). Температуры плавления определяли на микронагревательном столике Boetius. Идентификацию полученных соединений проводили сопоставлением аналитических и физико-химических характеристик образцов, синтезированных ранее.

Спектры ЯМР ^{1}H записывали на спектрометре Bruker AVANCE AV300, внутренний стандарт – ТМС, растворитель – ДМСО.

Синтез семикарбазона бензальдегида 3a. (схема 1).

В раствор 10 ммоль соединения 2a в 25 мл воды добавляют раствор 10 ммоль карбонильного соединения 1a в 15 мл этанола и 2 г ацетата натрия. В полученную смесь загружают 4 ммоль I_2. Реакционную массу нагревают в течение 1,5 ч при перемешивании. Конец реакции контролируют методом ТСХ. Полученный продукт перекристаллизовывают из этанола.

Выход 84%, $t_{пл}$ = 213-215 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.840(s,2H, NH_2); 7.699 (s,1H,NH); 6.500(s,1H,CH); 7.410-7.309(m,10H,Ar-H).

Соединения 3b-h получены аналогично.

Тиосемикарбазон бензальдегида 3b.

Выход 89%, $t_{пл}$ = 158-161 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.051(s,2H,NH_2); 8.201(s,1H,NH); 7.993(s,1H,CH); 7.803-7.381(m,10H,Ar-H).

Аминогуанидин бензальдегида 3c.

Выход 68%, $t_{пл}$ = 135-136 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ=12.11 (s, 1H); 8.188 (s, 1H); 7.864-7.842(m,10H,Ar-H); 7.444-7.423(m, 2H,1H).

Семикарбазон бензофенона 3d.

Выход 75%, $t_{пл}$ =163-165°C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 6.731(s,2H,NH_2); 7.9(s,1H,NH); 7.633-7.2(m,10H,Ar-H).

Тиосемикарбазон бензофенона 3e.

Выход 80%, $t_{пл}$ =170-171 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.4(s,2H,NH_2); 8.654(s,1H,NH); 8.410-7.327(m,10H,Ar-H).

Аминогуанидин бензофенона 3f.

Выход 83%, $t_{пл}$ =275-278 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.9 (s, 1H); 7.9 (sl); 7.618–7.407 (m, 10H).

Семикарбазон ацетофенона 3g.

Выход 62%, $t_{пл}$ = 186-189 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.325(s,1H,NH); 7.842-7.810(3d,2H,Ar); 7.396-7.346(m,3H,Ar); 6.477(s,2H,NH_2), 2.3(s,3H,CH_3).

Тиосемикарбазон ацетофенона 3h.

Выход 90%, $t_{пл}$ = 116-118 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.274(s,1H,NH); 7.937-7.906(m,5H,Ar); 7.391-7.371 (m,2H,NH_2); 2.3 (s,3H,CH_3).

Синтез семикарбазона бензальдегида 3a (схема 2).

В агатовой ступке в течение 15-30 мин растирают 9 ммоль 2a 0,02 мл H_2SO_4 и 9 ммоль 1a. Конец реакции контролируют методом ТСХ. Полученные продукты перекристаллизовывают из этанола. В случае 3c промывают бензолом.

Выход 74%, $t_{пл}$ = 213 - 215 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.840(s,2H, NH_2); 7.699 (s,1H,NH); 6.500(s,1H,CH); 7.410-7.309(m,10H,Ar-H).

Соединения 3b-c получены аналогично.

Тиосемикарбазон бензальдегида 3b.

Выход 72%, $t_{пл}$ = 158 – 161 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.051(s,2H,NH_2); 8.201(s,1H,NH); 7.993(s,1H,CH); 7.803-7.381(m,10H,Ar-H).

Аминогуанидин бензальдегида 3c.

Выход 65%, $t_{пл}$ = 135- 136 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ=12.11 (s, 1H); 8.188 (s, 1H); 7.864-7.842(m,10H,Ar-H); 7.444-7.423(m, 2H,1H).

Синтез семикарбазона бензофенона 3a (схема 3).

В агатовой ступке в течение 30-60 минут растирают 9 ммоль 2a , 0,02 мл H_2SO_4, 9 ммоль 1b и 4 ммоль I_2. Ход реакции контролируют методом ТСХ. Полученные продукты перекристаллизовывают из этанола.

Семикарбазон бензофенона 3a.

Выход 79%, $t_{пл}$ =163-165°C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 6.731(s,2H,NH_2); 7.9(s,1H,NH); 7.633-7.2(m,10H,Ar-H).

Соединение 3b получено аналогично.

Тиосемикарбазон бензофенона 3b.

Выход 55%, $t_{пл}$ =170-171 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.4(s,2H,NH_2); 8.654(s,1H,NH); 8.410-7.327(m,10H,Ar-H).

ВЫВОДЫ

Разработан высокоэффективный метод синтеза замещенных семикарбазонов, тиосемикарбазонов и аминогуанидинов в присутствии каталитического количества I_2.

Предложен перспективный метод получения замещенных семикарбазонов, тиосемикарбазонов и аминогуанидинов в присутствии H_2SO_4 или H_2SO_4/I_2 в условиях механической активации и «solvent free».

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука», проект № 2387.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ibrahim M. M., Hussniya A Al-D.** // Der Chem. Sinica. 2011. V. 2. N 1. P. 171-173.
2. **Pandeya S.N., Dimmock J.R.** // Die Pharmazie. 1993. V. 48. N 9. P. 659-666.
3. **Fedorov B.S., Fadeev M.A., Utenyshev A.N., Shilov G.V, Konovalova N.P., Tat´yanenko L.V., Sashenkova T.E., Blokhina S.V, Berseneva E.N.** // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2011. V. 60. N 9. P. 1959—1962.
4. **Nilsson B.-O.** // Inflamm. res. 1999. V.48. P. 509–515.
5. **Renata B. de O., Elaine M. de Souza-Fagundes, Rodrigo P.P.S. , Anderson A. A., Krettli b A.U., Zani C.L.** // Eur. J. Med. Chem. 2008. V. 43. P. 1983-1988.

Кафедра биотехнологии и органической химии

УДК 665.658.62

Н.И. Кривцова*, Э.Д. Иванчина*, А.А. Татаурщиков*, И.К. Занин*,**

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

(*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
**ООО «КИНЕФ»)
e-mail: krivtcova@tpu.ru, ied@tpu.ru, tataurshikov@yandex.ru, zanin_i_k@kinef.ru

Разработана программа, позволяющая рассчитать остаточное содержание серы в продукте каталитической гидроочистки дизельного топлива с учетом свойств различных типов катализаторов и технологических параметров установки. С использованием данной программы протестированы катализатор ГКД-202, применяемый на установке ЛГ-24/7 ООО «КИНЕФ», а также отечественные катализаторы ГК-35, ГДК-205.

Ключевые слова: математическое моделирование, гидроочистка, активность катализатора, эффективность процесса

В мировой практике вторичной нефтепереработки все большую роль играет процесс гидроочистки, направленный на снижение содержания серы в нефтепродуктах. Внедрение установок гидроочистки связано как с ужесточением экологических требований к концентрации сернистых соединений в топливах, так и с отравлением данными соединениями дорогостоящих катализаторов, участвующих в последующих процессах переработки углеводородных топлив [3].

Основной целевой реакцией процесса гидроочистки является реакция гидрогенолиза сернистых соединений. В предыдущих работах методом математического моделирования были получены константы скоростей превращения для таких групп сернистых соединений, как сульфиды, бенз- и дибензтиофены (табл. 1) [5].

Таблица 1

Термодинамические и кинетические параметры основных реакций процесса гидроочистки

***Table 1.* Thermodynamic and kinetic parameters of the main reactions of hydro purification**

Группа сернистых соединений	Реакция	ΔG, кДж/моль	Константа скорости, $ч^{-1}$
Сульфиды	$C_4H_9SC_4H_9 + H_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_4H_9SH + C_4H_{10}$	-81	6,146
Бенз-тиофены	$C_9H_8S + 3H_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_9H_{12} + H_2S$	-95	6,182
Дибенз-тиофены	$C_{12}H_8S + H_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_{12}H_8 + H_2S$	-65	1,855

Среди катализаторов гидроочистки наибольшее распространение в технологии гидроочистки получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальт-молибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденсиликатные (АНМС) катализаторы [1].

Катализаторы гидроочистки должны обладать высокой активностью в реакциях разрыва связей C-S, C-N, C-O насыщения непредельных и частичного насыщения ароматических колец [2]. Различают «начальную», «текущую» и «оптимальную» активность катализатора. «Начальная» активность определяется правильностью выбора типа катализатора, «текущая» – зависит от режимов эксплуатации.

Гидроочистку топлива на заводе ООО «КИНЕФ» проводят с использованием катализатора ГКД-202.

Цель данной работы состояла в разработке и программной реализации математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива, обеспечивающей возможность анализа активности катализатора и качества гидрогенизата.

Известно, что активность катализатора определяется с учетом скорости протекания химических реакций, поэтому в основу программы заложена математическая модель, учитывающая превращения индивидуальных групп серосодержащих соединений в процессе гидроочистки, которую обобщенно можно представить в виде следующего уравнения материального баланса [3]:

$$-\frac{dG}{dt} = \Delta \cdot G_{сера}$$

$$\Delta = 3600 \cdot (P_{H2})^{1,4} \cdot k_1(T) \cdot \left(\rho_{ФДТ}(t)\right)^{\alpha-1},$$

где G, $G_{сера}$ – расход серы в парожидкостной смеси и сырье, соответственно, кг/ч; Δ – безразмерный коэффициент изменения расхода серы; P_{H2} – парциальное давление водорода, МПа; $\rho_{ФДТ}$ – плотность сырья, кг/м^3; T – температура проведения процесса, °C; k_1 и α – эмпирические коэффициенты, учитывающие влияние марки катализатора на глубину гидроочистки.

Начальные условия t=0, G_i=G_{0i}, где i – соответствующая группа серосодержащих соединений (сульфиды, бензтиофены, дибензтиофены).

Так как динамика активности катализатора определяющим образом зависит от углеводородного состава сырья, модель учитывает определенную схему превращений формализованных групп серосодержащих соединений (рис. 1) [5].

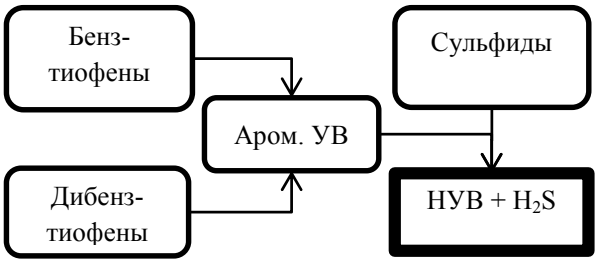


Рис. 1. Схема превращений групп серосодержащих соединений
Fig. 1. Scheme of groups transformations of sulfur-containing compounds

Интерфейс разработанной программы в среде объектно-ориентированного программирования Delphi 7 представлен на рис. 2. Программа предназначена для оценки качества гидрогенизата каталитической гидроочистки дизельного топлива с учетом свойств различных типов отечественных катализаторов и влияния основных параметров процесса, включая объемный расход фракции дизельного топлива (G), ее плотность (ρ), начальное содержание серы ($X_{серы,0}$), парциальное давление водорода в реакторе (P_{H2}), влияющих на динамику «текущей» активности катализатора.

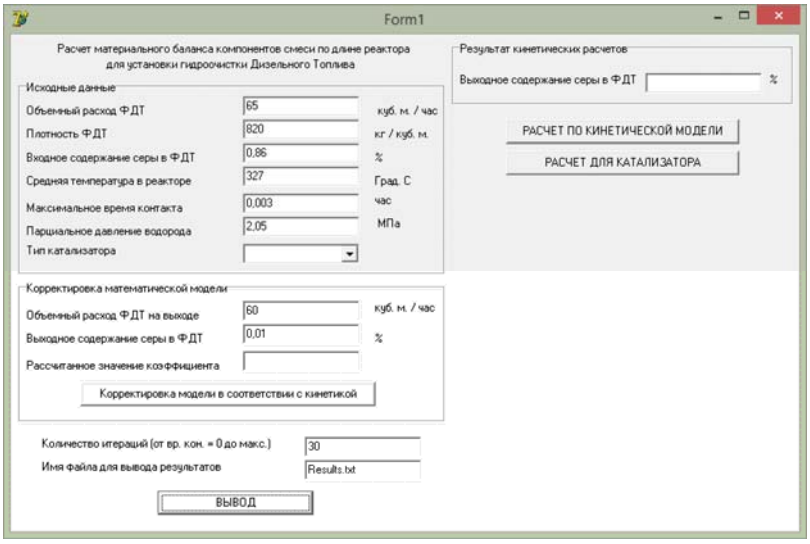


Рис. 2. Визуальное представление интерфейса разработанной программы
Fig. 2. Interface of program developed

С использованием программы протестированы катализатор ГКД-202, используемый на установке гидроочистки дизельного топлива ЛГ-24/7, ООО «КИНЕФ», а также отечественные катализаторы, такие как ГК-35, ГДК-205. Характеристики данных катализаторов приведены в табл. 2.

Таблица 2
Свойства катализаторов ГКД-202, ГДК-205 и ГК-35
***Table 2.* Properties of the GCD-202, GCD -205 and GC-35 catalysts**

Марка катализатора	Показатель		
	Удельная поверхность, $м^2/г$	Внешний вид	Химический состав
ГКД-202	236	Гранулы 1,6–3,5 мм	NiO – 4% MoO_3 – 12,5% CoO – 0,5%
ГК-35	247	Гранулы 3,5–5 мм	NiO – 8 % MoO_3 – 17%
ГДК-205	240	Гранулы 1,7–3,5 мм	NiO – 4,5 % MoO_3 – 12,5 %

Определяющим фактором, который необходимо учитывать, являются физико-химические свойства вещества активных металлов при эксплуатации катализаторов. Во всех трех типах исследуемых катализаторов в качестве р-полупроводника выбран Mo, обусловливающий наличие на поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гемолитическому распаду органических молекул. Для дегидро-гидрирующей активности катализаторов используются Co и Ni. Сочетание Ni или Co с Mo придает их сплавам бифункциональные свойства – способность осуществлять одновременно и гомолитические, и гетеролитические реакции [4].

Влияние катализатора на скорость реакции характеризуется удельной каталитической активностью, за меру которой принимается скорость реакции в присутствии катализатора, отнесенная к единице его поверхности. С увеличением удельной поверхности катализатора повышается его активность. Из трех выбранных катализаторов наибольшим показателем удельной поверхности обладает катализатор ГК-35.

Для исследования катализаторов на математической модели использованы данные из мониторинга установки гидроочистки ЛГ-24/7, отражающие состояние технологических параметров и отличающиеся входным содержанием серы. Парциальное давление водорода в реакторе составляло 20 кгс/см^2.

Результаты расчетов по программе, характеризующие глубину гидрообессеривания для исследуемых катализаторов, и, как следствие, их активности, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Расчётные данные по глубине гидрообессеривания

***Table 3.* Results of calculations of hydrodesulphurization depth**

Катализатор	Входное содержание серы в ФДТ, ppm	Расчетное содержание серы в продукте, ppm	Степень очистки, %
ГКД-202	6900	60,27	99,1%
ГК-35		60,07	99,1%
ГДК-205		60,65	99,1%
ГКД-202	7000	19,03	99,7%
ГК-35		18,97	99,7%
ГДК-205		20,10	99,7%
ГКД-202	7300	139,04	98,1%
ГК-35		131,19	98,2%
ГДК-205		140,61	98,1%
ГКД-202	8600	92,67	98,9%
ГК-35		92,54	98,9%
ГДК-205		92,70	98,9%

Таблица 4

Погрешность расчета содержания общей серы в гидрогенизате

***Table 4.* Error of calculation of total sulfur content in a product of hydrogenation**

Данные мониторинга содержания серы в продукте, ppm	Расчетное содержание серы в продукте, ppm	Погрешность расчета, %
67	60,27	10,0
20	19,03	4,8
150	139,04	7,3
100	92,67	7,3

Адекватность разработанной модели проверялась по данным мониторинга установки ЛГ-24/7 для катализатора ГКД-202. Степень отклонения расчётных данных от экспериментальных (табл. 4) рассчитывалась по формуле:

$$\Delta = \frac{\left| C_{эксп} - C_{расчетн} \right|}{C_{эксп}},$$

где $C_{эксп}$ и $C_{расчетн}$ – экспериментальное и расчетное значение содержания общей серы в гидрогенизате.

В процессе тестирования с помощью математической модели все катализаторы показали высокую «текущую» активность, степень удаления сернистых соединений составила до 99 %. Отклонение расчета от эксперимента составило 5-10 %.

Таким образом, создание полной математической модели на физико-химической основе обеспечивает системный выбор и оценку «текущей» активности катализатора, оптимальный режим процесса гидроочистки.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» 1.13.10.2014

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ахметов С.А.** Физико-химич. технол. глубокой переработки нефти и газа: уч. пособ. Ч. 2. Уфа: изд-во УГНТУ. 1997. 304 с.;
Akhmetov S.A. Physical-Chemical technologies of deep oil and gas refining: Tutorial, B. 2. Ufa: USPTU. 1997. 304 p. (in Russian).
2. **Солодова Н.Л., Терентьева Н.А.** Гидроочистка топлив: уч. пособ. Казань: Изд-во КГТУ. 2008. 103 с.;
Solodova N L., Terentyeva N.A. Fuels hydrotreating: Tutorial. Kazan: KSTU. 2008. 103 p. (in Russian).
3. **Сотников В.В., Лисицын Н.В.** Автоматизированное проектирование и управление процессом гидроочистки дизельного топлива. СПб.: Изд-во «Химиздат». 2005. 221 с.;
Sotnikov V.V., Lisitsyn N.V. Automatic design and diesel hydrodesulfurization process management. SPb: Khimizdat. 2005. 221 p. (in Russian).
4. **Hensen E.J.M.**. Hydrodesulphurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfides. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. 2000. 254 p.
5. **Татаурщиков А.А., Кривцова Н.И.** // Сб. тр. Всерос. научно-практ. конф. «Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья». Т. 1. Томск. 2013. С. 170-171;
Tataurshchikov A.A. Krivtsova N.I. // Proceedings of Conf. “Modern technologies and modeling of treatment processes of hydrocarbon row”. Tomsk. 2013. V. 1. P. 170-171 (in Russian).

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УДК 66.011

М.В. Киргина, Б.В. Сахневич, М.В. Майлин, Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев

РАЗРАБОТКА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ СОПРОВОЖДЕНИЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: mkirgina@gmail.com, sugar92_bv@mail.ru, maylin_max@mail.ru, ied@tpu.ru, domik86nik@mail.ru

Процесс компаундирования товарных бензинов является сложной с точки зрения оптимизации химической технологией. Разработка программного продукта для сопровождения и планирования процесса компаундирования бензинов на физико-химической основе является эффективным инструментом для повышения энерго- и ресурсоэффективности данного процесса. Интеллектуальная компьютерная система «Compaunding», дополненная модулем автоматической обработки хроматограмм «UniChrom», позволяет разрабатывать оптимальные рецептуры смешения товарных бензинов ЕВРО-класса, а также выдавать рекомендации по вовлечению в смешение различного вида сырья.

Ключевые слова: бензин, октановое число, рецептура смешение, компьютерная система

ВВЕДЕНИЕ

Стабильное функционирование современного нефтеперерабатывающего предприятия невозможно без внедрения компьютерных систем для непрерывного мониторинга и контроля работы технологических установок, а также сбора, хранения и обработки большого объема информации. Достижение целей, поставленных предприятием в долгосрочный период обусловливает постоянный поиск наиболее эффективных моделирующих систем, позволяющих вырабатывать рекомендации по оптимальному ведению процессов с целью повышения их энерго- и ресурсоэффективности.

Процесс промышленного производства товарных бензинов – компаундирование, является одной из наиболее сложных с точки зрения оптимизации химических технологий. Технология производства бензинов специфична для каждого нефтеперерабатывающего завода, что связано с различным набором технологических процессов, реализованных на предприятии, доступностью сырьевых компонентов и их стоимости в каждом конкретном случае. При этом углеводородный состав вовлекаемых в процесс компаундирования потоков – риформатов, изомеризатов, алкилатов не является постоянным даже для одной и той же технологической установки и меняется в зависимости от состава сырья, технологических условий процессов и активности катализатора. Кроме того детонационные свойства смесевых бензинов не подчиняются закону аддитивности, что представляет существенную трудность при оптимизации процесса компаундирования. Все эти факторы препятствуют выработке единой, универсальной рецептуры для производства той или иной марки бензина, существующие рецептуры нуждаются в постоянной корректировке в зависимости от большого ряда факторов.

Совмещение автоматизированной системы управления процессами цеха смешения бензинов, оборудованной поточными анализаторами для обеспечения обратной связи, с программным обеспечением для разработки оптимальных рецептур смешения бензинов видится наиболее перспективным комплексным решением данной задачи.

Таким образом, разработка компьютерной моделирующей системы для оптимизации процесса компаундирования товарных бензинов на физико-химической основе является актуальным промышленно-ориентированным направлением научной деятельности в свете современных тенденций по ежегодному увеличению потребления высокооктановых автомобильных бензинов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

На кафедре Химической технологии топлива и Химической кибернетики Томского политехнического университета была разработана интеллектуальная компьютерная система для сопровождения процесса производства моторных топлив «Compounding». Физико-химической основой системы является методика, описывающая природу возникновения неаддитивности октановых чисел как результата наличия межмолекулярных взаимодействий между углеводородами, обусловленных полярностью молекул смеси [1, 2].

В основе методики лежат количественные закономерности между величиной полярности компонентов бензиновой смеси (дипольным моментом) и неаддитивностью октановых чисел смешения:

$$ON_{mix} = \sum_{i=1}^{n}(ON_i \cdot C_i) + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{\substack{j=2 \\ i \neq j}}^{n} B_i B_j C_i C_j;$$

$$B_i = \alpha \left(\frac{D_i}{D_{\max}} \right)^n$$

где ON_{mix}– октановое число смешения бензинов; C_i – концентрация i-го компонента, отн. ед.; B_i, B_j – коэффициенты неаддитивности, характеризующие склонность i-й молекулы к межмолекулярному взаимодействию с j-й молекулой; α и n – кинетические параметры, определяющие интенсивность межмолекулярных взаимодействий в зависимости от дипольного момента D; D_{max} – максимальный дипольный момент. Значения коэффициентов B_i и октановых чисел по исследовательскому методу (ОЧИ) для некоторых веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов неаддитивности и октановых чисел для некоторых веществ

***Table 1.* Values of the non-additive coefficients and octane numbers for some substances**

№	Компонент	*Bi*	*ОЧИ*	№	Компонент	*Bi*	*ОЧИ*
1	н-бутан	0	93,6	7	бензол	0,98	120
2	изопентан	0,14	92	8	толуол	0,6	117
3	2,2-диметилбутан	0,03	92,5	9	ароматика C_{9+}	-0,6	119
4	2,3-диметилбутан	0,16	100	10	бутен-1	1,28	100
5	метилциклопентан	0,15	91,3	11	бутен-2	1,18	103,2
6	циклогексан	0,08	67,2	12	метилбутены-1	1,18	103,5

Кроме того, программа позволяет рассчитывать такие характеристики товарных бензинов, как давление насыщенных паров (ДНП), вязкость и плотность. Исходными данными для расчета в программе являются данные об углеводородном составе потоков, направляемых на смешение, т. е. данные хроматографического анализа. В связи с отсутствием единой формы представления результатов хроматографического анализа и значительного отличия набора компонентов входящих в состав различных продуктов переработки нефти в системе присутствует модуль автоматизированной обработки хроматограмм «UniCrom». Внедрение данного программного модуля позволило не только унифицировать входные данные, но и создать логический фильтр, согласно которому стало возможным свести процесс компаундирования к определенному набору ключевых компонентов, формирующих конечное октановое число получаемого бензина [3].

В процессе разработки набора ключевых компонентов был осуществлен анализ топливных потоков, вовлекаемых в смешение, было выделено более 400 индивидуальных компонентов и произведено их агрегирование таким образом, чтобы конечный список был минимальным по количеству компонентов, но вместе с тем позволял бы точно рассчитывать октановые числа потоков. Агрегирование веществ, входящих в состав бензинов, в ключевые компоненты, осуществлялось на основе четырех наиболее значимых критериев: групповой принадлежности углеводородов [4], близости структуры молекул, октановых чисел и концентраций.

Конечным результатом агрегирования стал набор, содержащий 110 (10 н-парафиновых, 39 изопарафиновых, 15 нафтеновых, 32 олефиновых и 14 ароматических) ключевых компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью интеллектуальной компьютерной системы «Compaunding», дополненной модулем автоматической обработки хроматограмм «UniCrom», были рассчитаны октановые числа по моторному (ОЧМ) и исследовательскому (ОЧИ) методам и ДНП продуктов каталитического риформинга – риформатов, различного состава (табл. 2).

Таблица 2

Результаты расчета характеристик риформатов

***Table 2.* The results of calculation of reformates characteristics**

Характеристики	Риформат			
	№1	№2	№3	№4
ОЧИ	93,8	95,7	97,4	92,7
ОЧМ	84,2	86	87,5	83,3
ДНП, кПа	3,88	3,62	3,63	5,83
содержание бензола, % мас.	0,08	0,06	0,08	1,27
содержание ароматики, % мас.	67,87	70,15	72,83	66,49

Как видно из табл. 2, решающее влияние на октановое число риформатов оказывает содержание бензола и ароматических углеводородов – с увеличением содержания бензола и общей ароматики увеличивается октановое число. Даже незначительное изменение содержания данных веществ в риформате существенно сказывается на октановом числе потока, а следовательно и на качестве производимого бензина.

Однако, зачастую, на предприятиях для производства товарных продуктов используется единая, утвержденная рецептура (табл. 3). С использованием программы «Compaunding» были рассчитаны характеристики бензинов, приготовленных по утвержденной рецептуре, при использовании двух наиболее различающихся по составу риформатов (риформат №1 и №3).

Таблица 3

Характеристики бензинов марки Регуляр-92 класса ЕВРО-5 (утвержденная рецептура)

***Table 3.* Characteristics of gasolines of Regular-92 grade of EURO-5 brand (approved recipe)**

Потоки	Рецептура смешения, % мас.	
Риформат	47,4	
Боковой погон риформинга	3	
Изомеризат	41,6	
н-бутан	8	
Характеристики	Состав риформата	
	Риформат №1	Риформат №3
ОЧИ	90,2	92
ДНП, кПа	83,21	83,09
содержание бензола, % мас.	0,19	0,19
содержание ароматики, % мас.	32,59	34,94

Как видно из табл. 3 при использовании риформата №3 получаемый бензин отвечает всем требованиям Технического регламента таможенного союза. Однако при использовании риформата №1 ОЧИ уменьшается примерно на 2 пункта, что делает бензин несоответствующим заявленной марке. Результаты, представленные в табл. 3, свидетельствуют о необходимости разработки индивидуальных рецептур смешения бензинов с учетом состава вовлекаемых потоков, что и было сделано с использованием системы «Compaunding» (табл. 4).

Таблица 4

Характеристики бензинов марки Регуляр-92 класса ЕВРО-5 (скорректированные рецептуры)

***Table 4.* Characteristics of gasoline of Regular-92 grade of EURO-5 brand (corrected recipes)**

Потоки	Рецептура смешения, % мас.	
	Риформат № 1	Риформат № 3
Риформат	51,5	47,4
Боковой погон риформинга	–	3
Изомеризат	36,3	41,6
н-бутан	10,6	8
МТБЭ	1,6	–
Характеристики		
ОЧИ	92	92
ДНП, кПа	89,78	83,09
содержание бензола, % мас.	0,04	0,19
содержание ароматики, % мас.	34,95	34,94

Как видно из табл. 4, скорректированные рецептуры различаются в значительной степени. В виду того, что в риформате №1 содержание ароматики значительно меньше, это позволяет вовлекать его в производство бензина в больших количествах по сравнению с риформатом №3. Однако риформат №3 имеет большее ОЧИ, поэтому при его использовании не требуется добавлять октаноповышающую добавку МТБЭ и имеется возможность вовлечение в процесс бокового погона процесса риформинга.

ВЫВОДЫ

В ходе работы установлено, что состав вовлекаемых в процесс производства бензина риформатов оказывает значительное влияние на качество получаемого продукта, необходимым является разработка индивидуальных рецептур смешения бензинов с учетом состава вовлекаемых потоков.

С использованием интеллектуальной компьютерной системы «Compaunding», дополненной модулем автоматической обработки хроматограмм «UniCrom», были скорректированы рецептуры производства бензина марки Регуляр-92, класса ЕВРО-5. Разработанный программный продукт позволяет выбирать оптимальную рецептуру приготовления бензина с учетом состава и перечня имеющихся потоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Чи Туен.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 9. С. 9-14;
   Smyshlyaeva Yu.A., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V., Zuong Chi Tuen // Nefteperer. i neftekhim. 2010. N 9. P. 9-14 (in Russian).
2. **Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Сахневич Б.В., Майлин М.В.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 10. С. 28-33;
   Ivanchina E.D., Chekantsev N.V., Sakhnevich B.V., Maiylin M.V. // Nefteperer. i neftekhim. 2013. N 10. P. 28-33 (in Russian).
3. **Киргина М.В. Чеканцев Н.В., Сахневич Б.В., Иванчина Э.Д.** // Изв. Томск. политех. ун-та. 2014. Т. 324. № 3. С. 66-76;
   Kirgina M.V., Chekantsev N.V., Sakhnevich B.V., Ivanchina E.D. // Izv. Tomskogo Polytekh. Universiteta. 2014. V. 324. N 3. P. 66-76 (in Russian).
4. Нефтепродукты. Свойства, качество, применение: справочник. Под ред. Б.В. Лосикова. М.: Химия. 1966. 776 с.; Petroleum products. Properties, quality, use. Handbook. Ed. B.V. Losikov.M.: Khimiya. 1966. 776 p.

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УДК 665.64

Э.Д. Иванчина, Е.С. Шарова, И.В. Якупова

ПОВЫШЕНИЕ РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: ied@tpu.ru, sharova@tpu.ru, yakupovaiv@tpu.ru

Проведен анализ факторов, влияющих на эффективность работы промышленной установки каталитического риформинга бензинов. Выявлено, что одним из путей повышения ресурсоэффективности установок каталитического риформинга является проведение непрерывного мониторинга и прогнозирования работы с использованием компьютерно-моделирующих систем. Представлена интеллектуальная система для мониторинга и прогнозирования работы катализатора, разработанная на кафедре ХТТ и ХК ТПУ. С использованием данной программы проведен н мониторинг промышленной установки каталитического риформинга: оценена степень дезактивации катализатора, проанализированы технологические режимы, а также исследовано влияние состава сырья. На основе проведенных исследований были сформированы выводы по работе установки и катализатора, а также показана необходимость непрерывного мониторинга для повышения ресурсоэффективности промышленного процесса.

Ключевые слова: ресурсоэффективность, риформинг, мониторинг, катализатор, активность, дезактивация

Процесс каталитического риформинга углеводородов бензиновой фракции занимает важное место в нефтеперерабатывающей промышленности. Целевым продуктом данного процесса является базовый компонент производства товарных бензинов – высокооктановый катализат. При промышленной реализации процесса каталитического риформинга углеводородов возникает ряд проблем, связанных как с нестабильностью или быстрой дезактивацией дорогостоящих катализаторов, так и с неэффективностью аппаратурного оборудования [1,2]. Конструкция реакторных устройств, спроектированных еще в середине прошлого века без учета эксплуатационных свойств каталитических систем, способствуют быстрой потере катализатором активности. Поэтому актуальным сегодня является решение проблемы повышения ресурсоэффективности действующих установок промышленного процесса каталитического рифоримнга бензинов [3]. Решение этой задачи возможно путем:

- усовершенствования технологии (строительство новых установок или реконструкция существующих);
- сокращения энергозатрат на производство (повышение КПД печей на установке и эффективности работы теплообменников), т. е. повышения эффективности вспомогательного оборудования;
- применения более эффективных катализаторов для снижения выхода продуктов крекинга;
- непрерывного мониторинга и прогнозирования работы с использованием компьютерных моделирующих систем (КМС).

Применение метода математического моделирования в настоящее время является актуальным научным направлением в совершенствовании конструкций, оптимизации режимов эксплуатации промышленных реакторов и контроля работы катализаторов [4]. Для повышения эффективности работы промышленных установок необходимо проводить непрерывный мониторинг. Это позволяет поддерживать в норме выход продукта, показатели его качества, а также избежать чрезвычайных ситуаций на производстве.

Разработанная нами интеллектуальная система для мониторинга и прогнозирования работы промышленных установок каталитического риформинга бензинов «Контроль катализатора» позволяет выполнять расчет основных показателей качества катализата, расчет основных характеристик катализатора (текущая и оптимальная активности, скорость дезактивации), позволяющих осуществлять оценку и выбор оптимального Pt-контакта (рис. 1). Проводить исследования по влиянию состава сырья, технологических параметров и характеристик катализатора на качество получаемого продукта, а также мониторинг работы установки с возможностью выдачи рекомендаций по оптимальному ведению процесса.

Математическая модель процесса каталитического риформинга бензинов, положенная в основу компьютерной моделирующей системы, учитывает физико-химические закономерности

превращения углеводородов реакционной смеси и дезактивацию катализатора [5].

Математическая модель каталитического риформинга [6] представляет собой систему уравнений материального и теплового балансов:

$$\begin{cases} G\left(\dfrac{\partial C_i}{\partial z}+\dfrac{\partial C_i}{\partial V}\right)=\sum\limits_{j=1}^{m} W_j \\ G\left(\dfrac{\partial T}{\partial z}+\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)=-\dfrac{1}{C_p^{см}}\sum\limits_{j=1}^{m} Q_j W_i \end{cases}$$

Начальные условия: $z=0$, $C_i=0$, $T=0$, $V=0$, $C_i=C_{вх}$, $T=T_{вх}$, где C_i – концентрация i-го реагента на входе в реактор, моль/м^3; T – температура; z – суммарный объем переработанного сырья, м^3; W_j – скорость j-ой реакций, моль/(м^3·час); V – объем катализатора, м^3; G – объемный расход сырья, м^3/ч; Q – тепловой эффект j-й реакции, Дж/моль; $C_p^{см}$ – теплоемкость смеси, Дж/моль.

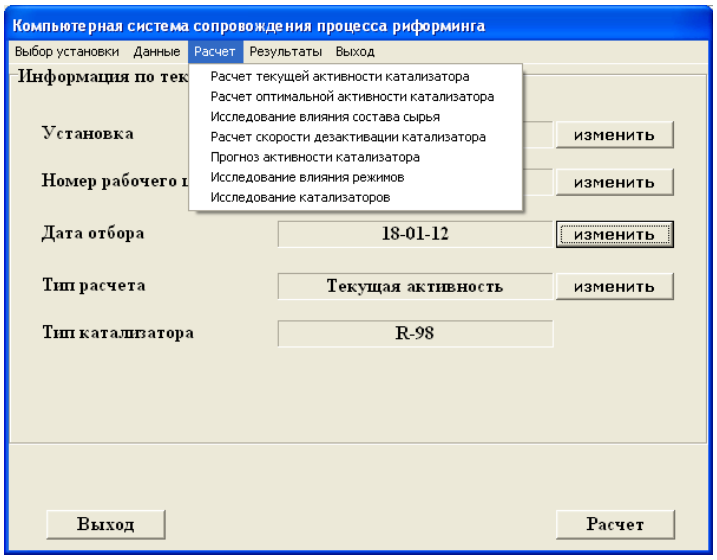


Рис. 1. Основное активное окно компьютерной моделирующей системы «Контроль работы катализатора»
Fig. 1. The main active window of computer modeling system "Catalyst's Control"

Мониторинг работы катализатора с учетом текущего потенциала его активности и количественной оценкой оптимальной активности (активность, соответствующая условию термодинамического равновесия реакций коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения) был проведен для промышленной установки Л-35-11/450К.

При оценке степени дезактивации катализатора были рассчитаны текущая и оптимальная активности за весь период эксплуатации катализатора с 22.05.12 по 12.11.13 г. (рис. 2). Также представлено изменение активности катализатора за предыдущий цикл на одинаковый объем переработанного сырья. Следует подчеркнуть, что весь этот период процесс регулировался (управлялся) по результатам расчета с использованием разработанной нами моделирующей системы.

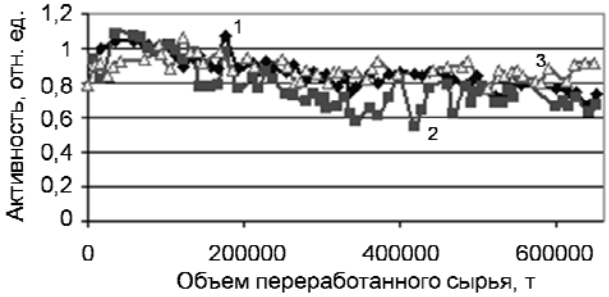


Рис. 2. Текущая и оптимальная активности катализатора в сравнении с предыдущим циклом: 1 – текущая активность; 2 – оптимальная активность; 3 – предыдущий цикл
Fig. 2. Current and optimal catalyst activity in comparison with the previous cycle: 1 - current activity, 2 - optimal activity, 3 - previous cycle

Проведенные исследования показывают, что значения текущей и оптимальной активности достаточно близки, отличие находится в пределах 0,05-0,2 отн. ед. (рис. 2). Это говорит о том, что промышленная установка работает в режиме близком к оптимальному. Скорость изменения активности катализатора в предыдущем сырьевом цикле принципиально не отличается по динамике от текущего, однако наблюдаются отличия по количеству кокса.

Отклонение количества кокса в текущем и оптимальном режимах составляет около 2,0 % мас. (рис. 3). В предыдущем сырьевом цикле рассчитанное значение кокса на катализаторе на один объем переработанного сырья (около 650000 т) несколько выше и составляет 10,70 % мас. Разница по темпу коксонакопления в рассматриваемых циклах может быть связана как с отличиями в технологических режимах эксплуатации промышленной установки, так и с меняющимся составом перерабатываемого сырья.

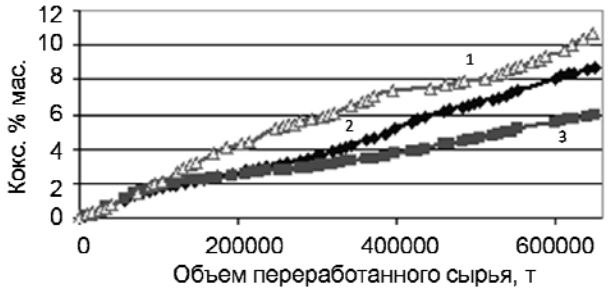


Рис. 3. Динамика коксообразования на катализаторе: 1 – предыдущий цикл, 2 – текущая активность, 3 – оптимальная активность
Fig. 3. Dynamics of the coke formation on the catalyst: 1 - previous cycle, 2 - current activity, 3 - optimal activity

Анализ технологических режимов показал, что среднее значение температуры в предыдущем цикле выше, чем в текущем на 2,5 °С, а расхода

ниже на 3,5 м^3/ч. Это негативно отразилось на темпе коксонакопления в предыдущем цикле. Исследования состава сырья, перерабатываемого на установке Л-35-11/450К, показали, что в течение рабочего цикла состав сырья изменялся в достаточно широких пределах, что обосновывает необходимость регулирования технологических режи мов с применением математической модели для увеличения ресурса катализатора.

Исследования по влиянию состава перерабатываемого сырья (табл. 1, 2) показали, что для сырья за 26.11.13 г. при технологическом режиме за 12.11.13 г. значение октанового числа выше на 1,7 пункта, чем при текущем режиме работы (94,3 пункта). Выход риформата для данного типа сырья составил 85,14 % мас. при технологическом режиме за 12.11.13 г., при текущем режиме выход – 86,92 % мас.

Таблица 1

Расчет на модели влияния состава перерабатываемого сырья

***Table 1.* Calculation of the influence of the raw materials composition using the model**

Дата отбора	30.04.13	28.05.13	18.06.13	02.07.13	15.10.13	12.11.13	26.11.13
Выход водорода, %	1,87	2,03	1,96	1,93	1,97	1,78	1,76
Пар/(Нафт+Аром) в сырье	0,82	0,83	0,94	0,83	0,83	0,94	0,91
н-Пар/и-Пар в сырье	0,59	0,74	0,72	0,72	0,71	0,71	0,73
Степень изомеризации	16	31	29	29	27	26	28
Степень ароматизации	16,42	14,99	16,09	15,08	16,87	18,12	18,32
Ароматика, % мас.	66,43	63,63	61,78	63,92	65,56	62,92	63,41
Кокс, % мас.	9,67	8,64	8,91	9,55	10,02	11,75	11,96
Октановое число	96,2	93,8	93,5	94,7	95,4	95	96
Выход катализата,% мас.	86,1	86,43	85,95	86,58	86,17	85,12	85,14

Таблица 2

Технологический режим за 12.11.13

***Table 2.* Technological regime for 12.11.13**

Активность, отн. ед.	0,79	Водород, %	85,8
Переработанное сырье, т	650156	Температура входа, °С	488
Число крекинга	2,1	Расход сырья, м^3/ч	68

Таким образом, расчеты на модели показали, что более высокая активность катализатора в предыдущем сырьевом цикле приводит к увеличению скорости не только целевых, но и побочных реакций. Коксообразование в текущем цикле при переработке 650000 т сырья составило 8,69 % мас., а в предыдущем цикле при прочих равных условиях – 10,70 % мас. Разница по темпу коксонакопления также связана с меняющимся составом перерабатываемого сырья и отличиями в технологических режимах эксплуатации промышленной установки. Непрерывный мониторинг позволяет анализировать режимы работы установок каталитического риформинга, выдавать в процессе работы рекомендации по их оптимизации, тем самым повышать эффективность производства бензинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гынгазова М.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Короленко М.В., Чеканцев Н.В.** // Хим. машиностроение. 2011. Т. 176-177. С. 134-143;
Gyngazova M.S., Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Korolenko M.V., Chekantsev N.V. // Khimicheskoe mashinostroenie. 2011. V. 176-177. P. 134-143 (in Russian).
2. **Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Проскура А.Г., Удрас И.Е., Дуплякин В.К., Луговской А.И., Логинов С.А., Ващенко П.М.** // Катализ в промышленности. 2003. № 6. С. 3-12;
Belyiy A.S., Smolikov M.D, Kiryanov D.I., Proskura A.G., Udras I.E., Duplyakin V.K., Lugovskoiy A.I., Loginov S.A., Vashchenko P.M. // Katalys v promysh-lennosti. 2003. N 6. P. 3-12 (in Russian).
3. **Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Францина Е.В., Романовский Р.В., Кравцов А.В.** // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2011. № 11. С. 25-30;
Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Frantsina E.V., Romanovskiy R.V., Kravtsov A.V. // Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompaniy. 2011. N 11. P. 25-30 (in Russian).
4. **Слинько М.Г.** Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Н.: Изд. Ин-т катализа СО РАН. 2004. 488 с.;
Slinko M.G. Fundamentals and principles of mathematical modeling of catalytic processes. N.: The Institute of catalysis of the SB RAS. 2004. 488 p. (in Russian).
5. **Кравцов А.В., Иванчина Э.Д.** Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. Томск: Изд. STT. 2000. 192 с.;
Kravtsov A.V., Ivanchina E.D. Computer prediction and optimization of the production of gasoline. Physico-chemical and technological foundations. Tomsk: STT. 2000. 192 p. (in Russian).
6. **Иванчина Э.Д., Дериглавов В.В., Занин И.К.** // Изв. Томск. политех. ун-та. Химия. 2011. Т. 319. № 3. С. 105-109;
Ivanchina E.D., Deriglavov V.V., Zanin I.K. // Izv. Tomskogo Politekh. Un-ta. Khimiya. 2011. V. 319. N 3. P. 105-109 (in Russian).

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УДК 66.011

Н.С. Белинская, Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Г.Ю. Силко, Е.В. Францина

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА УСТАНОВКИ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mil: belinskaya@tpu.ru, ied@tpu.ru, ivashkinaen@tpu.ru, silkogalina@sibmail.com, evf@tpu.ru

Представлена методика построения математической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив, которая заключается в последовательном выполнении следующих этапов: термодинамический анализ реакций процесса, составление схемы превращений углеводородов в ходе процесса, разработка кинетической модели, оценка кинетических параметров модели. С применением разработанной модели проведено исследование влияния температуры и расхода ВСГ (водородсодержащего газа) на состав целевого продукта в интервале 345–405°С и 5000–53000 м^3/ч соответственно.

Ключевые слова: гидродепарафинизация, математическая модель, оптимизация, термодинамика

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с проблемами увеличения глубины переработки нефти, производства высококачественных моторных топлив и обеспечение растущего спроса на топлива, в настоящее время на отечественных нефтеперерабатывающих предприятиях наблюдается тенденция повышения эффективности использования ресурсов [1]. Учитывая многофакторность проблемы повышения ресурсоэффективности, а именно зависимость результатов процесса от состава сырья, технологических условий и других факторов, необходимо применять стратегию системного анализа к решению поставленной проблемы. Метод математического моделирования, как основной метод стратегии системного анализа, хорошо зарекомендовал себя в качестве инструмента решения сложных многофакторных задач нефтепереработкии нефтехимии [2].

Целью работы является повышение ресурсоэффективности установки каталитической депарафинизации, предназначенной для производства высококачественных компонентов низкозастывающих дизельных топлив, путем оптимизации технологического режима с применением метода математического моделирования.

Схема превращений углеводородов в процессе депарафинизации

Для составления списка реакций процесса гидродепарафинизации был проведен термодинамический анализ с применением квантово-химических методов, который показал, что в процессе гидродепарафинизации наиболее вероятно протекание реакций гидрокрекинга н-парафинов C_{10}–C_{27}, изомеризации н-парафинов C_5–C_9, гидрирование ПАУ (полиароматических углеводородов), МАУ (моноароматических углеводородов), олефинов и нафтенов, образования КГС (коксогенных структур). Изменение энергии Гиббса в ходе данных реакций находится в диапазоне от –4,98 до –85,16 кДж/моль.

Таким образом, на основании выявленных теоретических и экспериментальных закономерностей, термодинамического анализа, с учетом агрегирования реагирующих веществ по химическим принципам составлена схема превращений углеводородов в ходе процесса гидродепарафинизации.

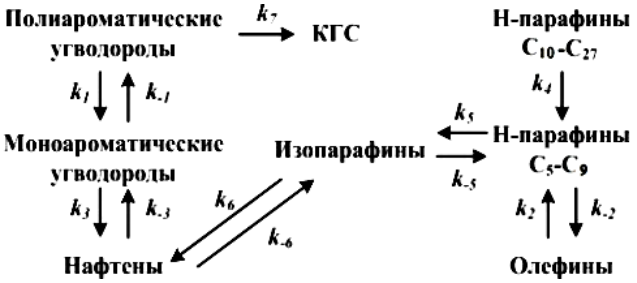


Рис. 1. Формализованная схема превращений углеводородов в ходе процесса гидродепарафинизации: k_j – константа скорости прямой химической реакции; k_{-j} – константа скорости обратной химической реакции

Fig. 1. Formalized hydrocarbons conversion scheme of the hydrodeparaffinization process: k_i is rate constant of direct reaction; k_{-i} is rate constant of reverse reaction

Кинетическая модель процесса гидродепарафинизации

Согласно разработанной схеме превращений углеводородов кинетическая модель процесса гидродепарафинизации запишется в виде системы дифференциальных уравнений изменения концентраций групп реагирующих веществ (C_i, моль/л) по времени контакта (τ, ч$^{-1}$). В общем виде уравнения кинетической модели имеют следующий вид:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum \upsilon_{ij} W_j \ ,$$

где υ_{ij} – стехиометрический коэффициент в уравнении соответствующей реакции, W_j – скорость j-ой реакции ($W_j = k_{-j} \cdot C_i^{\upsilon_i}$).

Начальные условия: τ=0, C_i=C_{i0}. Граничные условия определяются величиной времени контакта:

$$\tau = \frac{V_{кат}}{G_c + G_{ВСГ}},$$

где $V_{кат}$ – объем катализатора, G_C – расход сырья, $G_{ВСГ}$ – расход ВСГ.

Кинетические параметры модели определены путем решения обратной кинетической задачи с применением экспериментальных данных с установки гидродепарафинизации (табл. 1).

Таблица

Кинетические параметры модели
***Table.* Kinetic parameters of the model**

Реакция	k_j	k_{-j}
Гидрирование ПАУ	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$7{,}3\cdot10^{-9}$
Гидрирование олефинов	$3{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-8}$
Гидрирование МАУ	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$3{,}1\cdot10^{-6}$
Гидрокрекинг н-парафинов C_{10}–C_{27}	1,19	–
Изомеризация н-парафинов C_5–C_9	1,02	$3,\ 5\cdot10^{-6}$
Циклизация и-парафинов	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$4{,}8\cdot10^{-4}$
Образование КГС	$1{,}2\cdot10^{-3}$	–

Примечание: k_j – константа скорости прямой реакции; k_{-j} – константа скорости обратной реакции
Note: k_j is the rate constant of direct reaction, k_{-j} is rate constant of reverse reaction

Исследование влияния технологических параметров процесса гидродепарафинизации на состав продукта

На рис. 2, 3 показано влияние технологических параметровна выход компонентов, содержание которых в наибольшей степени определяет низкотемпературные свойства получаемых дизельных топлив.

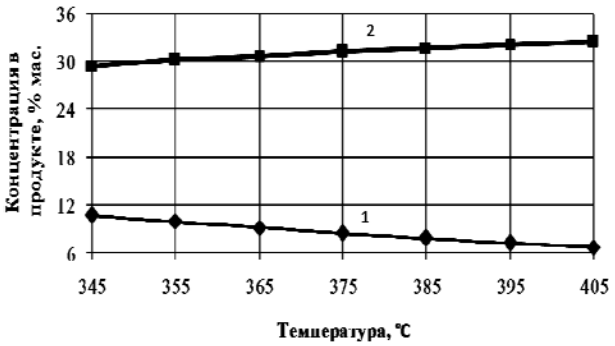


Рис. 2. Влияние температуры на содержание н-парафинов C_{10}–C_{27} (1) и и-парафинов (2) в продукте
Fig. 2. The influence of temperature on the concentration of n-paraffins C_{10}–C_{27} (1) and i-paraffins (2) in product

Как видно из рис. 2, при увеличении температуры в реакторе гидродепарафинизации на 60 °С содержание н-парафинов C_{10}–C_{27} снижается на 4 % масс. с 10,7 % масс. до 6,7 % масс. (на 37 %), что обусловлено ростом скорости реакции гидрокрекинга. При увеличении температуры в реакторе гидродепарафинизации на 60 °С концентрация и-парафинов увеличивается на 3,0 % масс. с 29,5 % масс. до 32,5 % масс. (на 10 %) за счет увеличения скорости реакции изомеризации.

Проведено исследование влияния расхода ВСГ в реактор гидродепарафинизации на состав продукта в пределах 5000–53000 м^3/ч.

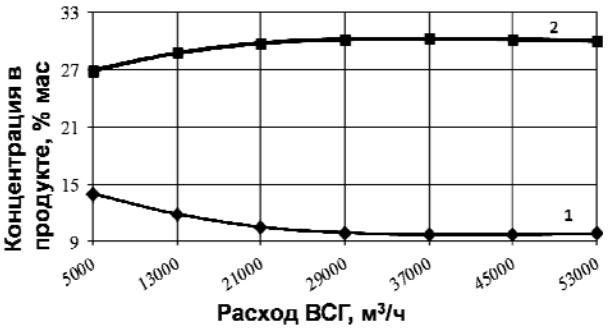


Рис. 3. Влияние расхода ВСГ на содержание н-парафинов C_{10}–C_{27} (1) и и-парафинов (2) в продукте
Fig. 3. The influence of hydrogen containing gas on concentration of n-paraffins C_{10}–C_{27} (1) and i-paraffins (2) in product

Расход ВСГ в реактор гидродепарафинизации с 5000 м^3/ч до 37000 м^3/ч способствует усилению реакции гидрокрекинга, вследствие чего степень конверсии н-парафинов C_{10}–C_{27} увеличивается с 18 % до 42 %. При этом содержание и-парафинов в продукте увеличивается на 3,3 % масс. с 26,9 % масс. до 30,2 % масс. (на 12 %). Избыток водорода (расход ВСГ>37000 м^3/ч) приводит к торможению реакций гидрокрекинга и изомеризации, а также снижению содержания и-парафинов в продукте.

Таким образом, увеличение температуры в реакторе гидродепарафинизации способствует гидрокрекингу тяжелой части сырья с последующей изомеризацией более низкомолекулярных соединений, поэтому процесс гидродепарафинизации целесообразно проводить при наибольшей температуре, не приводящей к значительному коксообразованию на катализаторе. Недостаток водорода в процессе гидродепарафинизации не позволяет получать продукт заданного качества, так как при этом реакции гидрокрекинга и изомеризации протекают с медленной скоростью и степень конверсии сырья низкая. Увеличение расхода ВСГ до 37000 м^3/ч приводит к повышению степени конверсии сырья за счет усиления целевых реакций гидрокрекинга и изомеризации. Дальней-

шее повышение расхода ВСГ не целесообразно, так как приводит к снижению степени конверсии высокомолекулярных н-парафинов, снижению содержания и-парафинов в продуктовой смеси.

Оптимальный режим процесса гидродепарафинизации

Исходя из проведенных исследований определены оптимальные условия проведения процесса гидродепарафинизации на установке Л-24-10/2000, а именно: температура 405 °С, расход ВСГ 37000 $м^3$/ч. При оптимальном режиме проведения процесса гидродепарафинизации степень конверсии н-парафинов С10–С27 составит 70 %, н-парафинов С5–С9 76 %, содержание и-парафинов в продукте увеличится на 9,32 % масс. (на 38 %) по сравнению с содержанием в сырье.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ НШ-422.2014.8

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фалеев С.А., Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Силко Г.Ю.** // Нефтепереработка и нефтехимии. 2013. № 10. С. 14-18;
Faleev S.A., Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Frantsina E.V., Silko G. Yu. // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2013. N 10. C. 14-18 (in Russian).
2. **Кравцов А.В., Иванчина Э.Д.** Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. Томск: STT. 2000. 192 с.;
Kravtsov A.V., Ivanchina E.D. Computer forecasting and optimization of fuel production. Physical-chemical and technological bases. Tomsk: STT. 2000. 192 p. (in Russian).

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УДК 66.011

Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев, В.А. Чузлов, В.И. Продан

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: ied@tpu.ru

Изложена методика построения математической модели процесса каталитической изомеризации легких бензиновых фракций, которая заключается в последовательном выполнении следующих этапов: термодинамический анализ реакций процесса, составление схемы превращений углеводородов, разработка кинетической модели, оценка кинетических параметров модели, построение модели реактора. Программная реализация полученной модели произведена с использованием среды Delphi. С применением экспериментальных данных с промышленной установки изомеризации показана адекватность математической модели реальному процессу.

Ключевые слова: изомеризация, математическая модель, кинетика, термодинамика

ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование промышленных каталитических процессов нефтепереработки является важным направлением в совершенствовании технологий, а также для подготовки высококвалифицированных специалистов.

Решение проблемы агрегирования при кинетическом описании многокомпонентных каталитических реакций изложены в научной литературе [1-5]. Эти исследования внесли большой вклад в совершенствование метода математического моделирования каталитического риформинга прямогонных бензинов, как одного из наиболее распространенного и наукоемкого промышленного процесса.

Однако, метод математического моделирования должен не только базироваться на глубоких знаниях, но и одновременно внедряться в промышленность. При этом возникает обратная связь между промышленной эксплуатацией и научной разработкой. Математическая модель разрабатывается на основе сочетания вычислительного и промышленного эксперимента [6,7], а использование на производстве математической модели приводит к постановке новых научных и прикладных задач. Несмотря на то, что наиболее известные из этих моделей (системы PIMS, ASPEN REFSYS) широко используются на производствах, они не способны прогнозировать производственные ситуации (изменение состава пере-

рабатываемого сырья и активности катализатора), так как не учитывают законы термодинамики и химической кинетики. Эти модели нельзя использовать для мониторинга и повышения эффективности нестационарных каталитических реакционных процессов. Если рассматривать явление дезактивации катализатора, как нестационарный неравновесный процесс, то система уравнений материального и теплового балансов квазистационарного процесса в реакторе должна быть дополнена кинетическими моделями дезактивации. Константы скоростей реакций при этом зависят от активности катализатора.

Технологическая схема и реакции

В соответствии с нашей методологией построение математической модели представляет собой последовательное выполнение этапов термодинамического и кинетического анализа, построения модели реактора и всей ХТС в целом [8-10]. При этом промышленная каталитическая система представляется совокупностью явлений и процессов разного масштабного уровня: кинетика и термодинамика химических превращений, в масштабе технологической системы и в реакторе, процессы в слое и в зерне катализатора.

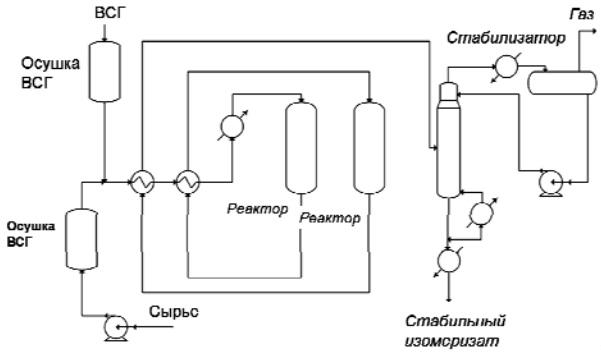


Рис. 1. Технологическая схема промышленной установки изомеризации

Fig. 1. Technological scheme of industrial isomerization unit

На промышленной установке изомеризации (рис. 1) используют катализатор на основе сульфатированного оксида циркония (Pt/SO_4-ZrO_2) СИ-2. Бифункциональный катализатор содержит металлические центры гидрирования-дегидрирования и кислотные центры для изомеризации скелета через карбениевые ионы:

$$n\text{-}C_5H_{12} \leftrightarrow n\text{-}C_5H_{10}+H_2 \text{ (на Pt)}$$

$$n\text{-}C_5H_{12}+H^+ \leftrightarrow n\text{-}C_5H_{11}^{\ +}+H_2 \text{ (на кислотных центрах)}$$

$$n\text{-}C_5H_{11}^{\ +} \leftrightarrow i\text{-}C_5H_{11}^{\ +} \text{ (на кислотных центрах)}$$

$$i\text{-}C_5H_{11}^{\ +} \leftrightarrow i\text{-}C_5H_{10}+H^+ \text{ (на кислотных центрах)}$$

$$i\text{-}C_5H_{10}+H_2 \leftrightarrow i\text{-}C_5H_{12} \text{ (на Pt)}$$

Таким образом, механизм реакции состоит из следующих стадий:

1. Дегидрирование: н-алкан адсорбируется на Pt-центре и образует олефин.

2. Изомеризация: образовавшаяся молекула переходит на кислотный центр, где присоединяет протон, углеводородная цепь разветвляется, и полученный изоолефин освобождает протон.

3. Гидрирование: изоолефин возвращается на металлический центр, где быстро гидрируется.

Определение констант скоростей реакций

Решением обратной задачи по экспериментальным данным с промышленной установки Л-35-11/300 были определены константы скоростей реакций. Константы скоростей в относительных единицах представлены в табл. 1. Константа целевой реакции изомеризации н-пентана принята за единицу.

Таблица 1

Относительные константы скоростей основных реакций процесса изомеризации

***Table 1.* Relative rate constants of main reactions of isomerization process**

Реакция	Pt/SO_4-ZrO_2
$n-C_5H_{12} \rightarrow i-C_5H_{12}$	1,00
$i-C_5H_{12} \rightarrow n-C_5H_{12}$	0,35
$2-MP \rightarrow 3-MP$	4,50
$n-C_6H_{14} \rightarrow 2-MP$	3,89
$2-MP \rightarrow 2,3-DMB$	0,40
$2,2-DMB \rightarrow 2,3-DMB$	1,77

Таблица 2

Технологические условия проведения процесса изомеризации

***Table 2.* Technological conditions of the isomerization process**

Параметр	Значение
Температура в реакторе 1, °С	133
Температура в реакторе 2, °С	146
Давление, МПа	2,6
Расход сырья, $м^3$/ч	90
Расход ВСГ, $м^3$/ч	24957

Модель реактора

Материальный и тепловой баланс реактора изомеризации со стационарным слоем катализатора в общей форме:

$$G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^{m} a_j \cdot r_j$$

$$G \cdot \frac{\partial T}{\partial Z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho \cdot C_p^m} \cdot \sum_{j=1}^{m} Q_j \cdot a_j \cdot r_j$$

при Z=0, C=0, при r=0, $C=C_0$, при Z=0, $T=T_0$, при r=0, $T=T_{вх}$,

где G – нагрузка по сырью, $м^3$/с; C_i – концентрация i-го компонента, моль/$м^3$; Z – объем переработанного сырья, $м^3$; i=1, ..., N; j=1, ..., M; N – число веществ, участвующих в реакциях; M – число реакций; r_j – скорость протекания j-ой реакции, моль/$м^3$·с; V – объем реактора изомеризации, $м^3$; T – температура в реакторе, °С; ρ – плотность, моль/$м^3$; Q_j - тепловой эффект j-ой реакции, Дж/моль; $C_p^{см}$ – удельная теплоемкость газовой сме-

си, Дж/(моль·град), a – активность катализатора.

Программная реализация модели выполнена в интегрированной среде Delphi 7. Исходными данными для расчета являются состав перерабатываемого сырья, а также технологические параметры процесса. На рис. 2 представлено диалоговое окно программы. Оценка сходимости результатов расчета и экспериментальных данных с промышленной установки изомеризации представлена в табл. 3.

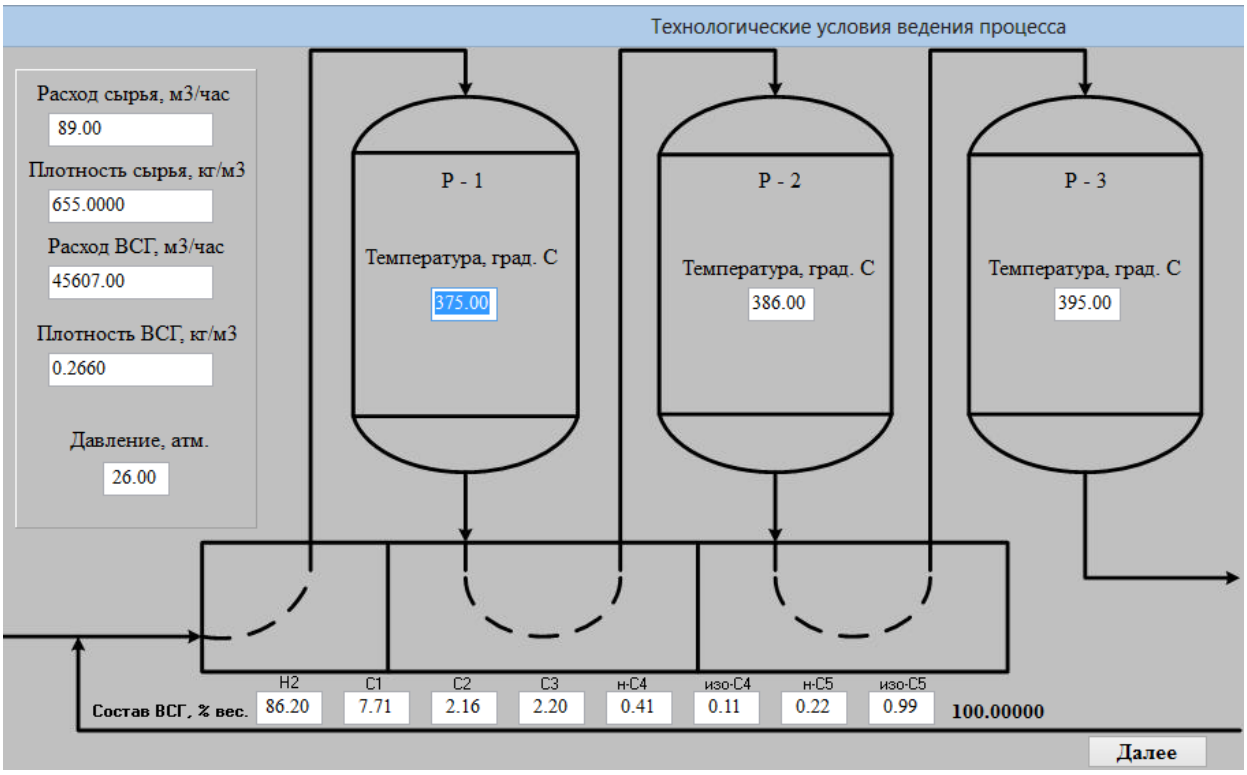


Рис. 2. Диалоговое окно программы «Изомер»
Fig. 2. The dialog box of “Isomer” program

Таблица 3

Оценка сходимости результатов расчета и экспериментальных данных с промышленной установки изомеризации Л-35-11/300

***Table 3.* Convergence estimation of calculation results and experimental data from L-35-11/300 industrial isomerization unit**

Параметр	Сырье, % мас.	Изомеризат (расч.), % мас.	Изомеризат (эксп.), % мас.
О.Ч.	66,33	81,51	81,56
n-C_4H_{10}	0,01	0,12	0,54
i-C_4H_{10}	0,00	0,16	0,53
n-C_5H_{12}	38,59	14,76	13,84
i-C_5H_{12}	12,22	35,97	40,37
n-C_6H_{14}	14,82	5,02	5,13
2-МП	13,09	12,64	12,85
3-МП	7,53	6,35	7,58
2,2-ДМБ	0,33	11,55	12,69
2,3-ДМБ	1,74	4,15	4,20
n-C_7H_{16}	0,00	0,00	0,01
ЦГС	3,78	3,69	1,06
МЦП	4,90	2,12	0,59
i-C_7H_{14}	0,60	0,40	0,07
Бензол	1,11	0,98	0,00

Адекватность математической модели проверяется сравнением расчетных и экспериментальных данных на промышленной установке.

ВЫВОДЫ

Изложен подход к разработке математических моделей каталитических процессов переработки углеводородного сырья:

- объединение компонентов сырьевой смеси по реакционной способности в псевдокомпоненты;
- составление схемы превращений углеводородов;
- установление зависимости реакционной способности углеводородов одной гомологической группы от их детонационной стойкости;
- разработана и сертифицирована программа расчета процесса изомеризации, которая нашла свое применение в работе нефтеперерабатывающих предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Smith R.B.** // Chem. Eng. Prog. 1959. N 55(6). P. 76-80.
2. **Ostrovskiy N.M.** Kinetic of catalyst desactivation: Mathemetical models and its application. M.: Nauka. 2001. 334 p.

3. **Gyngazova M.S., Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Korolenko M.V., Chekantsev N.V.** // Chem. Eng. J. 2011. V. 176-177. P. 134-143.
4. **Sharova E.S., Poluboyartsev D.S., Chekantsev N.V., Kravtsov A.V., Ivanchina E.D.** // Catalysis in industry. 2009. V. 1. N 2. P. 128-133.
5. **Gyngazova M.S., Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Korolenko M.V., Uvarkina D.D.** // Catalysis in industry. 2010. V. 2. N 4. P. 374-380.
6. **Слинько М.Г.** // Катализ в промышленности. 2006. № 4. С. 13-15;
Slinko M.G. // Kataliz v Promyshlennosti. 2006. N 4. P. 13-15 (in Russian).
7. **Костенко А.В.** Совершенствование конструкции и повышение эффективности работы реакторного блока процесса каталитического риформинга углеводородного сырья. Дис.... к.т.н. Томск: ТПУ. 2006. 122 с.;
Kostenko A.V. Improvement of construction and efficiency increase in operate of reactor block of process of catalytic reforming of hydrocarbon row. Candidate dissertation on technical science. Tomsk: TPU. 2006. 122 p. (in Russian).
8. **Костенко А.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 12. С. 26–31;
Kostenko A.V., Kravtsov A.V., Ivanchina E.D. // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2005. N 12. C. 26–31 (in Russian).
9. **Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 10. С. 8–9;
Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Galushin S.A., Poluboyartsev D.S. // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2004. N 10. C. 8–9 (In Russian).
10. **Кравцов А.В., Иванчина Э.Д.** Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. Томск: STT: 2000. 192 с.;
Kravtsov A.V., Ivanchina E.D. Computer forecasting and optimization of fuel production. Physical-chemical and technological bases. Tomsk: STT: 2000. 192 c. (In Russian).

УДК 665.63.001.(075.8)

М.А. Самборская*,, Е.А. Лактионова**, А.В. Вольф*, В.В. Машина***

УЧЕТ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ОПТИМИЗАЦИИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ БЕНЗИНОВ

(*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
**ООО НПЦ «Ноосфера»)
e-mail: sma@tpu.ru, awolf@tpu.ru, sunvachen@mail.ru, e.laktionova@kemoil.ru

Предложен подход к формированию целевой функции, учитывающей изменение качественного и количественного состава продуктов реакции по мере дезактивации катализатора, и ограничения, обусловленные требованиями к качеству продуктов и техническими характеристики оборудования. Сформулированы эвристики для всех аппаратов технологической схемы. Поиск оптимальных условий выполнен на примере сепаратора продуктов облагораживания бензинов на цеолитном катализаторе.

Ключевые слова: оптимизация, целевая функция, облагораживание бензинов, активность катализатора

Для малотоннажных производств высокооктановых бензинов и их компонентов перспективна безводородная технология облагораживания бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах, благодаря одностадийности процесса и низкой чувствительности катализатора к сере [1-3].

Типовая промышленная установка процесса состоит из реакторного узла; узла фракционирования и узла подготовки газов для регенерации катализатора (рисунок).

По мере снижения активности катализатора изменяется состав продуктов каталитического превращения (катализата), поступающих на разделение, что требует корректировки параметров работы узла фракционирования в процессе эксплуатации.

Оптимизацию производственного процесса в условиях временного дрейфа оптимальной рабочей точки можно выполнить эволюционными методами с ограничениями на параметры, обу-

словленными физическими, конструктивными или экономическими соображениями [4]. В литературе описаны примеры прикладного использования эволюционной оптимизации в химической технологии для построения моделей и идентификации параметров [5,6], для оптимального управления химико-технологическими процессами [7,8]. Эволюционные методы целесообразно использовать для случаев, когда точно известны верхняя и нижняя границы независимых переменных. В случае снижения активности катализатора точные ограничения на количественный и качественный составы продуктов, как правило, неизвестны, что ограничивает возможность применения данных методов.

Для оптимизации процессов без учета ограничений на параметры используют методы многоцелевой оптимизации с различными вариантами интерактивного взаимодействия со специалистом, принимающим решения [9]. Эти методы не требуют задания четких границ изменения параметров, оптимизация выполняется с большим набором конфликтующих целевых функций, что обеспечивает учет всех возможных аспектов процесса. Участие специалиста, принимающего решение «decision maker» [9], делает их использование эффективным для проектирования процессов и разработки оптимальных систем управления; однако необходимость квалифицированного выбора одного из ряда оптимальных решений на нескольких этапах поиска решения ограничивает их применение для готовых проектов или действующих производств.

Необходимость учета структуры технологической схемы и характеристик оборудования при неизвестных границах изменения во времени некоторых независимых переменных является основной особенностью оптимизации выделения целевых продуктов с учетом падающей активности катализатора.

Цель работы состояла в формировании целевой функции и ограничений и выполнении оптимизации с использованием моделей процессов, построенных на фундаментальных принципах.

Для достижения цели авторами выполнено следующее:

- разработана в среде HYSYS строгая математическая модель узла фракционирования в соответствии со схемой (рисунок);

- сформирована целевая функция, учитывающая изменение качественного и количественного состава продуктов по мере дезактивации катализатора;

- сформирован перечень ограничений, куда вошли требования к качеству продуктов и технические характеристики оборудования;

- выполнен поэтапный поиск оптимальных условий в каждом из аппаратов технологической схемы.

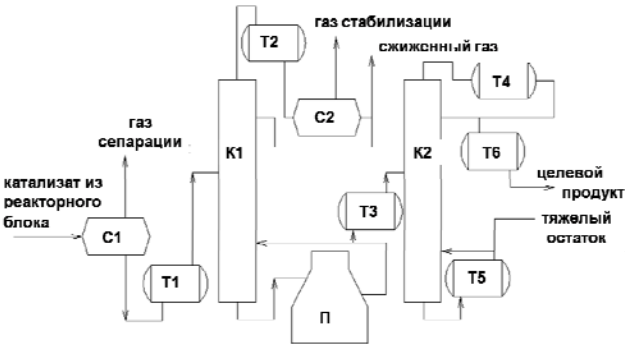


Рис. Принципиальная схема узла фракционирования установки «Цеоформинг»: С1, С2 – сепараторы; Т1, Т2, Т3, Т4, Т5 – теплообменники; К1 – стабилизационная колонна; К2 – ректификационная колонна

Fig. Flowsheet of the fractionation unit of «Ceoforming» set up. C1,C2 – Separators; T1, T2, T3, T4, T5 – heat exchangers; K1-stabilization column; K2 – rectification column

По мере снижения активности катализатора для поддержания октановых характеристик получаемого бензина на заданном уровне повышают температуру в реакторе, в результате чего изменяется состав и выход катализата, поступающего на разделение в блок фракционирования [10], в частности, увеличивается содержание легких углеводородов (табл. 1).

Таблица 1

Концентрации некоторых компонентов в газовой части катализата в зависимости от температуры

***Table.* 1. Concentrations of some gas components of catalyzate depending on temperature**

Концентрация, % мас.	Температура реакции, °С			
	365	405	435	465
Водород	0,004	0,004	0,06	0,024
Метан	0,24	0,76	2,67	2,01
Этан	0,84	2,71	6,96	4,93
Этилен	0,51	0,68	0,91	1,37
Пропан	33,03	56,74	68,1	39,78

Для поддержания максимального выхода и заданного качества целевых продуктов необходима оптимизация технологических параметров работы аппаратов узла фракционирования.

В соответствии со структурой технологической схемы решена задача поэтапной оптимизации, где оптимальные выходные параметры предыдущего аппарата служили входными в последующий.

Для каждого аппарата сформирована целевая функция (1) и набор ограничений в виде:

$$\max R_j(x) \qquad (1)$$

$$x = f_j(n, P)$$

$$n_j = const$$

$$P_j^H \le P_j \le P_j^B$$

$R_j(x)$ – целевая функция для j-го аппарата; x – вектор расходов и концентраций компонентов; n_j – конструктивные параметры j-го аппарата; P_j – технологические параметры работы j-го аппарата; P_j^H, P_j^B – верхний и нижний пределы технологических параметров, обусловленные паспортными характеристиками.

Целевая функция учитывает изменение состава и расхода технологического потока по мере старения катализатора.

Эвристики для каждого из аппаратов технологической схемы, использованные при формировании целевых функций приведены ниже:

- Эвристики для сепаратора С1:

1) Газы сепарации содержат максимально возможное количество C_1, C_2, H_2

2) жидкость, покидающая С-201, содержит максимальное количество С3, С4 и минимальное количество C_1, C_2, H_2. Расход жидкости на выходе из С-201 – максимальный.

- Эвристики для колонны стабилизации К1:

1) стабильный катализат, поступающий в Т-207, содержит максимальное количество С4;

2) УВГ и СГ содержат пренебрежимо малое количество С5;

3) Расход стабильного катализата, поступающего в Т-207, максимальный.

- Эвристики для ректификационной колонны К2:

1) Эксплуатационные свойства цеоформата – в соответствии с требованиями ГОСТ

2) Расход цеоформата, поступающего в Т6, максимальный.

Целевая функция и набор ограничений для сепаратора:

$$R_{opt} = \frac{G^{(ж)} \cdot c_4^{(ж)} \cdot c_5^{(ж)}}{G^{(г)} \cdot c_4^{(г)} \cdot c_5^{(г)} \cdot (\sum c_1^{(г)}, c_2^{(г)}, H_2^{(г)})} \to \max \quad (2)$$

$$P = 1{,}37 \qquad t_{HK} \le 30$$

$$G_V = 154818 \qquad t_{KK} \le 205$$

$$-20 \le T \le +70 \qquad \rho^{15} = 725 - 780$$

$$1479 \le G_L \le 73968 \qquad ДНП \le 80$$

где $G^{(ж)}$, $G^{(г)}$ – нагрузка сепаратора (кг/ч) по жидкости и газу, соответственно; $c_4^{(ж)}$, $c_5^{(г)}$ – суммарная концентрация (кг-моль/ч) бутанов, суммарная концентрация пентанов, соответственно, в жидкой фазе катализата; $c_1^{(г)}$, $c_2^{(г)}$, $H_2^{(г)}$, $c_4^{(г)}$, $c_5^{(г)}$ – концентрация (кг-моль/ч) метана, этана, водорода, суммарная концентрация пентанов, соответственно, компонентов в газовой фазе катализата; P – давление в сепараторе, МПа; T – температура в сепараторе, °С; G_V, G_L – нагрузка по газу и жидкости (кг/ч), соответственно; t_{HK}, t_{KK} – температуры (°С) начала и конца кипения бензина, соответственно; ρ^{15} – плотность бензина при 15 °С, кг/м^3; *ДНП* – давление насыщенных паров, кПа.

Изменяющийся по мере снижения каталитической активности состав катализата поразному распределяется между потоками жидкости и газа в сепараторе при различных температурах и давлениях. Оптимальные условия разделения в сепараторе позволяют получать обогащенный углеводородами C_4 и C_5 жидкий поток для последующей стабилизации в условиях изменяющейся активности катализатора.

Найденные оптимальные условия разделения продуктов реакции, полученных при 365, 405 и 415 °С 0,15 МПа в С1 различны. Их сравнение с проектными представлено в табл. 2.

Таблица 2

Проектные и оптимальные варианты режимных параметров в сепараторе С1 для катализатов, полученных при различных температурах

***Table. 2.* Design and optimal variants of regime parameters in the C1 separator for catalyzates obtained at different temperatures**

Название параметра	Проектные	Температура получения катализата, °С		
		365	405	415
Температура, °С	55	50	40	30
Давление, МПа	0,9	0,5	0,80	0,9
Нагрузка по жидкости, кг/час	3197	3248	3362	3524
Нагрузка по газу, кг/час	554	483	369	207

ВЫВОДЫ

Предложен алгоритм поэтапной оптимизации с учетом структуры технологической схемы и ограничений на технологические параметры в условиях изменяющихся составов и материальных расходов потоков

На примере процесса облагораживания бензинов на цеолитсодержащих катализаторах сформулированы эвристики и сформированы целевые функций, учитывающие изменения активности катализатора.

Выполнена оптимизация аппаратов узла фракционирования.

Установлены существенные различия проектных и оптимальных режимных параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Степанов В.Г., Ионе К.Г.** // Химия и технология топлив и масел. 2000. № 1. С. 8-12;
Stepanov V.G., Ione K.G. // Khimiya i tekhnologiya tonliv i masel. 2000. N 1. P. 8-12 (in Russian).

2. **Климов О.В., Аксёнов Д.Г., Ечевский Г.В., Мегедь А.А., Корсаков С.Н. Аджиев А.Ю.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 3. С. 19-25;
Klimov O.V, Aksenov D.G., Echevskiy G.V., Meged A.A., Korsakov C.N., Adzhiev A.J. // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2004. N 3. P. 19-25 (In Russian).
3. **Величкина Л.М., Восмериков А.В., Коробицына Л.Л., Ермаков А.Е.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2002. № 11. С. 11-16;
Velichkina L.M., Vosmerikov A.V., Korobitsyna L.L., Ermakov A.E. // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2002. N 11. P. 11-16 (In Russian).
4. http://www.ceic.unsw.edu.au/staff/Tuan_Pham/Ts.pdf
5. **Pham Q.T., Coulter S.** // Proc. Int. Congress of Refrig. 1995. V. 3a. P. 676-683.
6. **Moros R., Kalies H., Rex H.G., Schaffarczyk S.** // Computers & Chemical Engineering. 1997. V. 20. P. 1257-1270.
7. **Li Y., Haubler A.** // Artificial Intelligence in Engineering. 1996. V. 10. P. 143-152.
8. **Jones A.H., P.B. De Moura Oliveria** // Proc. First IEE/IEEE Internat. Conference GA's in Engineering Systems: Innovations and Applications. Sheffield. UK. 1995. P. 141-145.
9. **Miettinen K., Hakanen J., Rangaiah G.** // Techniques and Applications in Chemical Engineering. World Scientific. 2009. P. 153-188.
10. **Агабалян Л.Г., Хаджиев С.Н., Роговская Н.Х., Голод А.Н., Ионе К.Г., Степанов В.Г.** // Химическая технология топлив и масел. 1998. № 5. С. 6-7;
Agabalyan L.G., KhadzhievS.N., Rogovskaya N.Kh. Golod A.N., Ione K.G., Stepanov V.G. // Khimicheskaya tekhnologiya topliv i masel. 1998. N 5. P. 6-7 (In Russian).

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УДК 665.658.4

Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, И.О. Долганова, В.В. Платонов, Н.С. Белинская

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОВМЕСТНОЙ РАБОТЫ СИСТЕМЫ «РЕАКТОР-РЕГЕНЕРАТОР» УСТАНОВКИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: ied@tpu.ru, ivashkinaen@tpu.ru, dolganovaio@sibmail.com, belinskaya@tpu.ru

В статье изложены проблемы производства линейных алкилбензолов, заключающиеся в периодических нарушениях температурного режима работы колонны регенерации катализатора. Описан подход к оптимизации режимов совместной работы системы «реактор-регенератор» установки алкилирования, основанный на математическом описании процессов, протекающих в сопряженном оборудовании, а также на установлении значений оптимальной активности HF-катализатора в зависимости от состава сырья и режимов работы аппаратов на предшествующих стадиях производства.

Ключевые слова: алкилирование, оптимизация, линейный алкилбензол, реактора алкилирования, регенерация катализатора

ВВЕДЕНИЕ

Оптимизация работы химико-технологической системы в целом возможна лишь при повышении эффективности каждого из сопряженных процессов всех стадий производства с учетом их взаимосвязи. Одним из производств, для которых актуально решение данной многофакторной проблемы, является производство линейных алкилбензолов (ЛАБ) (рис. 1).

Завершающей стадией этого производства является процесс HF-алкилирования бензола олефинами. Сложность оптимизации процесса алкилирования заключается в том, что его показатели зависят от состава сырья, типа катализатора, режимов работы аппаратов на предшествующих стадиях (дегидрирование парафинов, гидрирование диолефинов) и влияют, в свою очередь, на стабильность и эффективность работы следующей в технологической схеме колонны регенерации HF-катализатора.

Колонна регенерации HF-катализатора процесса алкилирования бензола олефинами подвержена периодическим нарушениям режимов работы, которые заключаются в следующем: прекращается кипение HF; в кубе колонны наблюдается неконтролируемый рост температуры.

Таким образом, оптимизация и прогнозирование режимов работы системы «реактор-регенератор» нефтехимического процесса алкилирования является актуальной задачей, которую можно решить путем использования метода математического моделирования, то есть, используя

компьютерную моделирующую систему, содержащую математическое описание указанных процессов, учитывающую их нестационарность и различные управляющие параметры.

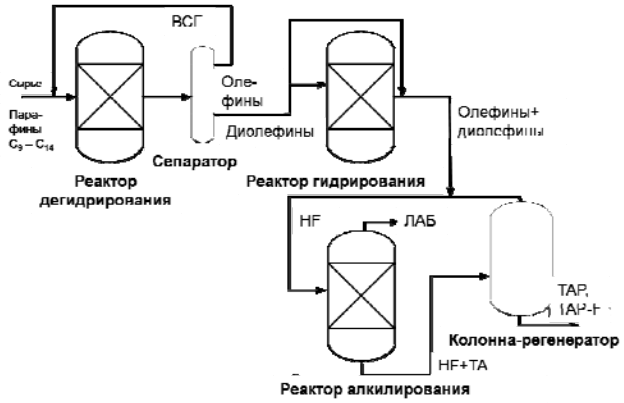


Рис. 1. Блок-схема производства линейных алкилбензолов, где ВСГ – водородсодержащий газ, ТАР – тяжелые (высокомолекулярные) ароматические соединения
Fig. 1. The block diagram of linear alkylbenzenes production. ВСГ- hydrogen-containing gas. TAP – heavy (high molecular) aromatic compounds

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для разработки схемы превращений углеводородов в реакторе алкилирования и кубе колонны регенерации HF были рассчитаны значения термодинамических функций с использованием квантово-химических методов расчетов (метод PM3, программа Gaussian-98). Список химических реакций, протекающих в реакторе алкилирования и колонне регенерации HF: образование 2-фенилалканов из α-олефинов и бензола, образование 3..7-фенилалканов из β,γ..η-олефинов и бензола, образование нелинейных алкилбензолов из разветвленных олефинов и бензола, образование диалкилбензолов, образование димеров из олефинов, образование ТАР из ЛАБ и диолефинов. Значение изменения энергии Гиббса в ходе данных реакций при температуре 328 К и давлении 0,5 МПа находится в диапазоне от –10,0 до –51,7 кДж/моль, изменение энтальпии находится в диапазоне от –52,6 до –94,4 кДж/моль. Термодинамические характеристики реакции образование ТАР-F (фториды ТАР) из ТАР и HF определены при температуре 453 К и давлении 0,35 МПа. Изменение энергии Гиббса в ходе этой реакции составляет –22,1 кДж/моль, изменение энтальпии –48,7 кДж/моль. Таким образом, при термобарических условиях проведения промышленного процесса алкилирования все рассматриваемые реакции с термодинамической точки зрения осуществимы [1].

Для описания реактора алкилирования бензола олефинами была выбрана модель идеального вытеснения [2]. Данная модель была модифицирована с учетом изменения активности HF-катализатора:

$$\begin{cases} \dfrac{dC_i}{d\tau} = k_j \cdot a \cdot C_i \\ \rho\, C_P \dfrac{dT}{d\tau} = \pm \sum\limits_{j=1}^{N} (-\Delta H_j) W_j \end{cases}$$

Н.у.: при $t=t_0$ $C=C_0$; $T=T_0$.

C_i – концентрация i-го компонента, моль/л; k_j – константа скорости j-ой реакции, л/(моль·с); τ – время пребывания реагентов в реакционной зоне, сек; $-\Delta H_j$ – теплота химической реакции, Дж/моль; W_j – скорость химической реакции, м^3/(моль·с); C_p – массовая теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К); ρ – плотность реакционной смеси, кг/м^3; T – температура, К.

Математическая модель куба колонны запишется следующим образом:

$$\begin{cases} \dfrac{dC_i}{dt} = \dfrac{C_i - C_i^0}{\tau} + \sum W_j \\ \dfrac{dT}{dt} = \dfrac{T - T_0}{\tau} + \\ + \dfrac{M_{масла}(T_1 Cp_1 - T_2 Cp_2) - w^0_{исп} \cdot e^{-\beta M_{TAP-F}} \cdot r_{исп}}{M_{куба} \cdot Cp} + \\ + \sum\limits_{j=1}^{n} W_j Q_j^{x.p.} \end{cases}$$

Н.у.: при $t=t_0$ $C=C_0$; $T=T_0$; при $M_{TAP\text{-}F}=0$ кг $T=180$ °С.

t – астрономическое время, сек; τ – время пребывания реагентов в реакционной зоне, сек.; C_i и C_i^0 – текущие и начальные концентрации компонентов, соответственно, моль/м^3; W_j – скорость химической реакции, моль/(м^3·с); T – температура в кубе, К; T_0 – начальная температура в кубе, К; $Q_j^{x.p.}$– тепловой эффект химической реакции, Дж/моль; $M_{куба}$ – масса вещества в кубе колонны, кг; Cp – теплоемкость жидкости в кубе, Дж/(кг·К); $M_{масла}$– количество теплоносителя (масла), проходящего через ребойлер в единицу времени, кг/час; T_1 и T_2 – начальная и конечная температура масла, К; Cp_1 и Cp_2 – теплоемкость масла при T_1 и T_2, Дж/(кг·К); $w_{исп}^0$ – скорость испарения HF при отсутствии ТАР-F, кг/сек; $M_{TAP\text{-}F}$ – содержание ТАР-F в кубе колонны, кг; β – коэффициент, характеризующий зависимость скорости испарения HF от количества накопленного ТАР-F, кг$^{-1}$, $r_{исп}$ – теплота испарения HF, Дж/кг.

Адекватность разработанной модели реальному процессу оценена по отклонению расчетных данных от экспериментальных. Относительная погрешность по расходу ЛАБ не превышает 7,1 %, по расходу тяжелого алкилата – 4 %, по расходу ТАР – 5 %. Ошибка прогнозирования даты нарушения режима работы регенератора не

превышает 7 суток. Результаты проверки модели на адекватность подтверждают хорошую сходимость расчетных и экспериментальных данных, что обуславливает возможность использования программы для мониторинга, прогнозирования и оптимизации режимов совместной работы системы «реактор-регенератор».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследований была принята следующая гипотеза о природе нарушений режимов работы колонны регенерации: ТАР, образующиеся в реакторе алкилирования из ЛАБ и диолефинов, поступает в колонну регенерации с потоком HF. Здесь они подвергаются гидрофторированию с образованием нерастворимых в кислоте ТАР-F. Рост температуры в кубе колонны обусловлен накоплением ТАР-F и снижением скорости испарения HF. Поэтому задача повышения эффективности совместной работы системы «реактор-регенератор» установки алкилирования бензола олефинами сводится к минимизации количества ТАР в реакторе алкилирования, которое определяется активностью HF-катализатора алкилирования.

Были выявлены следующие закономерности изменения оптимальной активности HF-катализатора в зависимости от состава сырья процесса алкилирования и режимов работы аппаратов на предыдущих стадиях:

1. При использовании легкого сырья (с соотношением $(C_{10}+C_{11})/(C_{12}+C_{13}) = 1{,}033$) на стадии дегидрирования требуется поддержание более высокой активности HF-катализаторы для обеспечения требуемой выработки ЛАБ (0,6 отн. ед.) и более высокого расхода HF в регенератор (4,67 $м^3$/ч).

2. При повышении расхода сырья в реактор дегидрирования, а также при повышении соотношения водород/сырье, оптимальный расход HF в колонну регенерации HF снижается за счет уменьшения содержания диолефинов в продуктах процесса дегидрирования и, следовательно, в сырье реактора алкилирования.

3. Для поддержания оптимальной активности HF-катализатора в реакторе алкилирования требуется повышать расход HF в колонну регенерации по мере увеличения длительности работы катализатора дегидрирования (с 3,64 до 4,78 $м^3$/ч).

На рис. 2 показан эффект от поддержания оптимальной активности катализатора с точки зрения увеличения срока стабильной работы системы.

Установлено, что при работе химико-технологической системы без профилактического дренирования колонны и без использования рекомендаций по оптимальным режимам работы системы «реактор-регенератор» (2009 – 2010 гг.) нарушение режима работы колонны наступает на месяц раньше, чем при использовании выработанных рекомендаций на практике (2011 – 2012 гг.) и на десять месяцев раньше, чем при соблюдении рекомендаций по поддержанию оптимальной активности и необходимого расхода HF в регенератор (2013 г.)

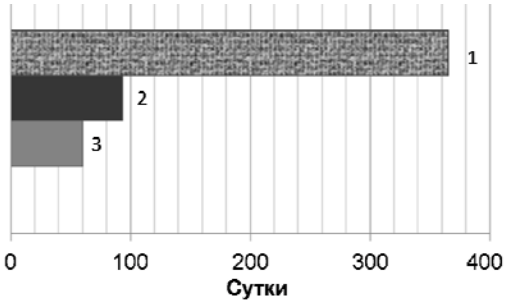


Рис. 2. Продолжительность стабильной работы установки производства ЛАБ: 1 – при поддержании оптимальных режимов работы системы «реактор-регенератор», 2 – с профилактическим дренированием колонны, 3 – без профилактического дренирования колонны

Fig. 2. Duration of stable operation of linear alkyl benzenes production unit. 1 – At supporting the optimal regimes of operation of system “reactor-regenerator”, 2 – with preventive column drainage, 3 - no preventive column drainage

ВЫВОДЫ

В реакторе алкилирования бензола высшими олефинами при данных условиях (температура 323–333 К, давление 0,4–0,6 МПа) имеет место протекание обратимых реакций образования ТАР, что подтверждается проведенным термодинамическим анализом.

Значение оптимальной активности HF-катализатора процесса алкилирования зависит от состава сырья реактора алкилирования и возрастает при увеличении соотношения $(C_{10}+C_{11})/(C_{12}+C_{13})$ в сырье реактора алкилирования, при увеличении срока службы катализатора дегидрирования и снижается при увеличении соотношения водород/сырье на стадии дегидрирования.

Поддержание оптимальных режимов совместной работы системы «реактор-регенератор» обеспечивает увеличении срока стабильной работы колонны-регенератора на 10 мес и возможности прогнозирования нарушения температурного режима с точностью до 7 дней.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Долганова И.О., Кравцов А.В., Ивашкина Е.Н., Фетисова В.А., Иванчина Э.Д.** // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2009. № 9. С. 39-45;
Dolganova I.O., Kravtsov A.V., Ivashkina E.N., Fetisova V.A.,, Ivanchina E.D. // Mir nefteproduktov.Vestnik neftyanykh kompaniy. 2009. N 9. P. 39-45 (In Russian).
2. **Chenier P.** Survey of Industrial Chemistry. New York: Kluwer Academic. 2002. P. 469-470.

УДК 665.6/.7; 004.942

Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, С.Ф. Ким, С.Н. Гизатуллина

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕССЫ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И ОБЕССОЛИВАНИЯ НЕФТИ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail:kimstas88@gmail.com

Выполнен анализ влияния технологических параметров на процессы обезвоживания и обессоливания промысловой нефти в трехфазном сепараторе. Расчеты проведены с применением моделирующей системы, основанной на модульном принципе построения математических моделей аппаратов. Разработано математическое описание процесса отделения воды от нефти и процесса обессоливания нефти.

Ключевые слова: математическое моделирование, обезвоживание нефти, обессоливание нефти, промысловая подготовка нефти

В настоящее время практически на любых промышленных предприятиях возникают проблемы эффективного использования природных ресурсов. Наличие мощной сырьевой базы и дефицит нефтепродуктов создают объективные предпосылки для широкого использования природных углеводородов, совершенствования технологических схем подготовки нефти и модернизации оборудования.

В связи с этим существует объективная необходимость прогнозирования режимов работы установок в динамике разработки нефтяных месторождений для повышения эффективности технологии промысловой подготовки нефти и качества товарной продукции.

При решении подобных проблем, с точки зрения ресурсосбережения, наиболее эффективно применение метода математического моделирования.

В настоящее время достаточно широко используются различные моделирующие системы, которые являются универсальными и применяются, в большинстве случаев, при проведении проектных расчетов.

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ разработана моделирующая система (МС) расчета процессов промысловой нефти, предназначенная для исследования и прогнозирования оптимальных технологических режимов получения товарной нефти. ВМС реализован модульный принцип формирования моделей аппаратов технологической схемы [1-3]. Каждый модуль описывает отдельные процессы промысловой подготовки нефти: каплеобразование в подводящем трубопроводе, сепарацию газа от нефти, обезвоживание водонефтяной эмульсии [4-8]. Процессы отделения воды от нефти сопровождаются процессами ее обессоливания.

Математическое описание процесса обессоливания включает следующие расчетные формулы[9]:

- обводненность нефти на входе с учетом промывной воды

$$W_0 = \frac{G_н n_н + G_{пр.в} n_{пр.в}}{G_н + G_{пр.в}}, \qquad (1)$$

где $G_н$ и $G_{пр.в}$ – расход нефти и промывной воды соответственно, кг/ч; $n_н$ и $n_{пр.в}$ – массовая доля воды в нефти и в промывной воде соответственно;

- содержание солей в нефти

$$S_{вх} = \frac{m_н G_н + m_{пр.в} G_{пр.в}}{G_н + G_{пр.в}}, \qquad (2)$$

где $m_н$ и $m_{пр.в}$ – массовая доля солей в нефти и в промывной воде;

- конечное содержание солей в нефти

$$S_{вых} = \frac{(\frac{S_{вх}}{W_0})W}{1 + \frac{W_{пр.в}}{W_0}}, \qquad (3)$$

где $S_{вх}$ – исходное содержание солей в нефти, мг/л; $W_{пр.в}$ – содержание промывной воды в водонефтяной эмульсии, % мас.; W– содержание воды в нефти на выходе аппарата, % мас.

Существует большое многообразие технологических схем подготовки нефти с применением различных типов аппаратов (сепараторов, отстойников, трехфазных сепараторов, электродегидраторов) и вариантов их компоновки.

Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров на процессы обезвоживания и обессоливания нефти в трехфазном сепараторе (ТФС) на примере установки подготовки нефти Верхнечонского газоконденсатного месторождения (УПН-1 ВЧНГКМ).

Усредненные технологические параметры работы аппаратов получены в результате обработки данных сУПН-1 ВЧНГКМ. Исследования проводились для нефти со следующими физико-химическими свойствами: плотность – 864,1кг/м^3; вязкость – 5,1мПа·с; молекулярная масса – 292 г/моль; обводненность – 20 % мас.

Пластовая смесь, поступающая на установку, дегазируется на первой ступени сепарации, а полученная водонефтяная эмульсия поступает на разделение в ТФС. Состав входного потока в ТФС, рассчитанный с применением моделирующей системы представлен табл. 1.

Далее приведены технологические и конструктивные параметры для расчета ТФС (табл. 2).

Таблица 1

Состав потока водонефтяной эмульсии на входе в ТФС (давление 0,86 МПа; температура 2 °С)

***Table 1.* Composition of water-in-oil emulsion at TPS inlet (pressure 0.86 MPa; temperature 2 °C)**

Компонентный состав	Содержание, % мол.
Метан	4,65
Этан	6,00
Пропан	7,68
И-бутан	1,98
Н-бутан	5,05
И-пентан	2,82
Н-пентан	3,23
Гексан +	68,57
N_2	0,02
CO_2	0,00

Таблица 2

Исходные параметры для расчета ТФС

***Table 2.* Initial parameters for TPS calculation**

Объем аппарата, м^3	200
Радиус аппарата, м	1,7
Диаметр подводящего трубопровода (внутренний), мм	309
Давление, МПа	0,49
Температура, °С	15
Расход, т/ч	182,6

В работе выполнены расчеты процессов разделения водонефтяной эмульсии в трехфазном сепараторе установки подготовки нефти при варьировании температуры, расхода и обводненности нефти (рисунок, табл. 3).

Показано, что при увеличении расхода водонефтяной эмульсии 180…220 т/ч наблюдается рост остаточной обводненности, что обусловлено влиянием скорости потока на процессы каплеобразования. С ростом температуры повышается эффективность разделения водонефтяной эмульсии, при этом остаточная обводненность снижается. В исследованном интервале изменения параметров минимальная обводненность в ТФС составляет 1,7 %. Одновременно с процессом обезвоживания происходит процесс обессоливания, закономерности которого аналогичны процессам отделения воды от нефти. Так, при температуре 20 °С и расходе 140 т/ч содержание солей составляет 818,6 мг/л. Следовательно, данный технологический режим является оптимальным при проведении процессов обессоливания и обезвоживания в ТФС УПН-1 ВЧНГКМ.

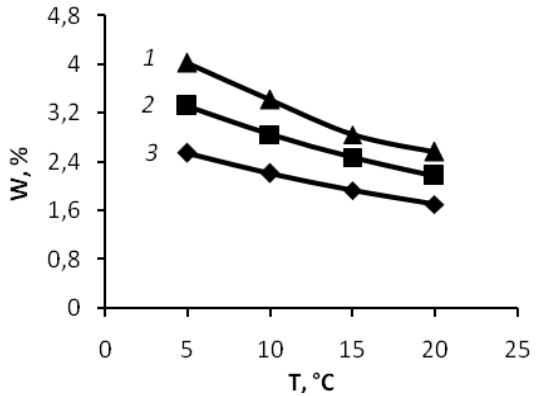


Рис. Зависимость обводненности нефти на выходе ТФС от температуры и расхода эмульсии: 1 – расход эмульсии 220 т/ч; 2 – Расход эмульсии 180 т/ч; 3 – Расход эмульсии 140 т/ч

Fig. The dependence of water content of oil at TPS outlet on the temperature and flow rate of emulsion: 1 – emulsion flow rate is 220 t/h; 2 – emulsion flow rate is 180 t/h; 3 – emulsion flow rate is 140 t/h

Таблица 3

Влияние температуры и расхода на содержание солей в нефти

***Table 3.* The influence of temperature and flow rate on salt content in the oil**

Расход, т/ч	Температура, °С			
	5	10	15	20
	Содержание солей, мг/л			
140	1224,6	1061,7	928,6	818,6
180	1598,3	1371,5	1190,5	1043,4
220	1942,5	1649,1	1375,6	1238,0

Таким образом, исследования с применением МС показали, что варьированием технологических параметров, таких как расход и температура, можно достичь повышения эффективности процессов обезвоживания и обессоливания нефти и оптимизировать распределение нагрузки по сырью на отдельные аппараты промышленной установки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ушева Н.В., Кравцов А.В., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А.** // Изв. Томск. политех. ун-та. 2005. Т. 308. № 4. С. 127-130;
Usheva N.V., Kravtsov A.V., Moiyzes O.E., Kuzmenko E.A. // Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. 2005. V. 308. N 4. P. 127-130 (in Russian).
2. **Ким С.Ф., Ушева Н.В., Самборская М.А., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 10. С. 41-44;

Kim S.F., Usheva N.V., Samborskaya M.A., Moiyzes O.E., Kuzmenko E.A. // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2013. N 10. P. 41-44 (in Russian).
3. **Ким С.Ф., Ушева Н.В., Самборская М.А., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А.** // Фундаментальные исследования. 2013. № 8-3. С. 626-629;
Kim S.F., Usheva N.V., Samborskaya M.A., Moyzes O.E., Kuzmenko E.A. // Fundamentalnye issledovaniya. 2013. N 8-3. P. 626-629 (in Russian).
4. **Дунюшкин И.И., Мищенко И.Т., Елисеева Е.И.** Расчеты физико-химических свойств пластовой и промысловой нефти и воды: учебное пособие. М.: Нефть и газ. 2004. 448 с.;
Dunyushkin I.I., Mishchenko I.T., Eliseeva E.I. Calculations of physical-chemical properties of crude and raw oil and water: Tutorial. M.: Neft i gaz. 2004. 448 p. (in Russian).
5. **Тронов В.П.** Промысловая подготовка нефти. Казань: ФЭН. 2000. 416 с.;
Tronov V.P. Field oil treatment. Kazan: FEN. 2000. 416 p. (in Russian).
6. **Тарасов М.Ю.** // Нефтяное хозяйство. 2002. № 7. С. 26-30.
Tarasov M.Yu. // Neftyanoe khozyaiystvo. 2002. N 7. P. 26-30 (in Russian).
7. **Пергушев Л.И., Деникаев Р.Т.** // Нефтепромысловое дело. 2001. № 12. С. 25-28;
Pergushev L.I., Denikaev P.T. // Neftepromyslovoe delo. 2001. N 12. P. 25-28 (in Russian).
8. **Dilson C. Maia Filho, Joao B.V.S. Ramalho, Luciana S. Spinelli, Elizabete F. Lucas** // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 201. N 396. P. 208-212.
9. **Танатаров М.А.** Технологические расчеты установок переработки нефти. М.: Химия. 1987. 352 с.;
Tanatarov M.A. Technological calculations of oil refining units. M.: Khimiya. 1987. 352 p. (in Russian).

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УДК 541.64:547.759.32

А.А. Мананкова, В.Г. Бондалетов, Д.В. Бестужева

СИНТЕЗ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ $TiCl_4$ И $Ti(ORCl)Cl_3$

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: amanankova@yandex.ru

В работе представлены результаты полимеризации высококипящих фракций жидких продуктов пиролиза, содержащих циклопентадиен. Исследованы свойства полученных нефтеполимерных смол и покрытий на их основе.

Ключевые слова: нефтеполимерные смолы, олигомеризация, фракции жидких продуктов пиролиза, моноалкокситрихлорид титана

ВВЕДЕНИЕ

На пиролизных производствах типа ЭП-300 существует возможность без значительной реконструкции основной схемы реализовать технологию получения нефтеполимерных смол (НПС), известных заменителей дорогостоящих и дефицитных продуктов природного происхождения, путем отбора и использования кубовых продуктов колонны – депентанизатора, в качестве сырьевой базы.

Углеводородный состав фракций ЖПП, соотношение мономеров существенно влияют на выход и качество НПС. Стадия атмосферной дистилляции фракции, обогащенной ДЦПД, проводимой в различных условиях с целью удаления смолистых компонентов и продуктов окисления при подготовке к олигомеризации, приводит к продуктам с различным соотношением ЦПД:ДЦПД [1], что увеличивает ее реакционную способность и является определяющим фактором при выборе катализатора олигомеризации.

В настоящее время для полимеризации различных фракций ЖПП используют хлорид титана, который является доступным реагентом, его применение в производстве НПС имеет промышленное значение: при полимеризации фракции C_5 [2-4], пипериленовой фракции при получении олифы СКОП [5]. При исследовании катионной олигомеризации пиперилена предложено использовать эфираты титана [6]. Известно, что использование $TiCl_4$ в качестве катализатора полимери-

зации многих непредельных мономеров позволяет проводить процесс при атмосферном давлении, комнатной температуре, при этом образуются стереорегулярные полимеры с более высокими механическими показателями, чем при использовании других катализаторов [7-8].

Целью работы являлось исследование процесса олигомеризации дицикло- и циклопентадиенсодержащих фракций под действием четыреххлористого титана $TiCl_4$ и более мягких моноалкокситрихлоридов титана $Ti(ORCl)Cl_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является циклопентадиеновая фракция (ЦПДФ) ЖПП прямогонного бензина установки ЭП–300 ООО «Томскнефтехим» с содержанием циклопентадиена до 15 % (мас.) (по данным ГЖХ).

Олигомеризацию непредельных компонентов фракции проводили при температурах 0, 20 °С (катализатор $TiCl_4$) и 20, 40, 60, 80 °С (катализатор $Ti(ORCl)Cl_3$) в течение 120 минут в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником.

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см^3, эпоксистирол (ЭС), оксидпропилена (ОП), фениглицидиловый эфир (ФГЭ), эпоксициклогексан (ЭЦГ) квалификации «х.ч.» использовали без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР ^{1}Н снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV 300. Значение бромного числа (БЧ) определяли с помощью стандартного метода титриметрического анализа, молекулярную массу (ММ) – методом криоскопии, температуру размягчения ($T_{разм}$) – по методу кольца и шара (КиШ), цвет раствора – по йодометрической шкале. Технические характеристики пленок определяли по стандартным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты синтеза $НПС_{ЦПДФ}$ с использованием $TiCl_4$в качестве катализатора представлены в таблице.

Полученные $НПС_{ЦПДФ}$ обладают неплохими свойствами, а ударопрочностные характеристики покрытий на их основе (эластичность менее 1 мм, прочностью при ударе 25–35 см) значительно превосходят свойства покрытий на основе НПС, полученных полимеризацией на $TiCl_4$ фракций ЖПП стабильного состава, не содержащих ЦПД. Но в процессе хранения полученные $НПС_{ЦПДФ}$ теряют растворимость, что ограничивает возможность их дальнейшего использования в качестве пленкообразующих. В то же время сам процесс полимеризации фракции с повышенным содержанием реакционноспособного ЦПД требует строго контроля над количеством катализатора и температурой процесса, повышение которых ведет к образованию неплавких, нерастворимых структурированных продуктов уже на первых минутах реакции.

Таблица

Свойства $НПС_{ЦПДФ}$
***Table.* Properties of CPDF petroleum resins**

Условия синтеза		Выход, %	Цвет 10% р-ра по ИМШ	БЧ,мг Br_2/ 100 г НПС	$T_{разм}$, °С
Концентрация $TiCl_4$,%	Т,°С				
0,5	0	18	40	94	57
	20	20	40	102	60
1	0	25	40	111	60
	20	32	60	100	61
1,5	0	30	40	90	66
	20	36	40	93	68
2	0	35	40	112	73
	20	40	60	93	71
3	0	43	30	100	67
	20	46	50	97	63

Далее в работе была исследована олигомеризация ЦПДФ с использованием моноалкокситрихлоридов титана, полученных путем замещения атома хлора в молекуле $TiCl_4$на алкоксигруппу при добавлении различных эпоксидных соединений [9-10].

Увеличение температуры процесса для всех эпоксидных соединений приводит к увеличению выхода $НПС_{ЦПДФ}$, максимальные выходы (35–40 %) достигаются в течение первых 60 мин синтеза. Ряд активностей алкосисоединений титана в процессе полимеризации можно представить в следующей последовательности: хлорциклогексоксититантрихлорид ($Ti(OC_6H_{10}Cl)Cl_3$) > хлорпропоксититантрихлорид ($Ti(OC_3H_6Cl)Cl_3$) > фенилхлорэтоксититантрихлорид ($Ti(O_2C_9H_{10}Cl)Cl_3$) > феноксихлорпропоксититантрихлорид ($Ti(OC_8H_8Cl)Cl_3$). Т.е. введение ароматического соединения в структуру катализатора снижает кислотность каталитического центра вследствие внутреннего комплексообразования у ароматических соединений.

Использование алкоксисоединений в качестве катализаторов олигомеризации ЦПДФ позволяет получать светлые НПС (80–150 мг I_2 / 100 мл KI), растворимые в хлорорганических растворителях с высокими значениями бромного числа (130 – 180 г Br_2 / 100 г смолы), молекулярной массой до 400 у.е., температурой размягчения около 70 °С. Значения бромные числа для полученных образцов $НПС_{ЦПДФ}$ в процессе хранения уменьшаются

(с 200 до 130 – 150 г Br_2/100 г НПС), что связано с процессами структурирования, протекающими вследствие большого содержания карбоксильных групп, возникающими в процессе взаимодействия двойных связей, содержащихся в НПС, с кислородом воздуха при сушке.

По данным ЯМР ^{1}H-спектров (рисунок) $НПС_{ЦПДФ}$ представляют собой олигомеры с содержанием олефиновых протонов 17 %. Для этих смол данное значение является повышенным и хорошо согласуется с высокими значениями бромного числа. Наличие интенсивного сигнала мостиковых протонов структур 1-метилнорборнена и норборнана в диапазоне химических сдвигов 2,0–3,6 м.д. указывает на наличие сополимеров на основе ДЦПД в составе НПС. Полученные НПС являются высоконепредельными циклоалифатическими вследствие большого содержания звеньев ДЦПД в сополимере.

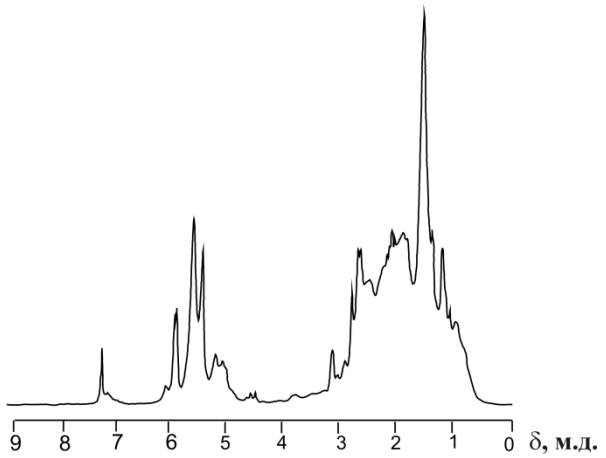


Рис. ЯМР ^{1}H-спектр $НПС_{ЦПДФ}$, 1 % $TiCl_4$, 20 °C, 120 мин
Fig. ^{1}H NMR spectrum of CPDF petroleum resins, 1 % of $TiCl_4$, 20 °C, 120 min

Использование различных эпоксидных соединений для создания катализатора позволяет получать глянцевые ровные покрытия с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Высокое содержание ДЦПД в цепях олигомеров придает полученным на их основе покрытиям высокую эластичность и хорошую адгезию.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе исследован процесс олигомеризации ЦПДФ с использованием $TiCl_4$ и моноалкокситрихлоридов титана. Данный способ полимеризации позволяет вести процесс при невысоких температурах, не требует регенерации катализатора вследствие органосовместимости продуктов дезактивации, сам катализатор дешев и доступен. Широкий спектр возможных каталитических систем этого ряда позволяет разработать каталитические системы и технологии получения полимерных продуктов с разнообразными свойствами, позволяющих удовлетворять требованиям большинства потребителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 2. С. 81-84;
   Manankova A.A., Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Ogorodnikov V.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 2. P. 81-84 (in Russian).
2. **Joy D.R.** UK Patent N 3865797. 1975.
3. **Younger D.A.** UK Patent N 1404580. 1975.
4. **Попов Б.И., Рутман Г.И., Пантух Б.И.** Патент РФ № 2117013. 1998;
   Popov B.I., Rutman G.I., Pantukh B.I. RF Patent. N 2117013. 1998 (in Russian).
5. **Мардыкин В.П.** // ЖПХ. 1998. Т. 71. № 6. С. 1041-1043;
   Mardykin V.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1998. V. 71. N 6. P. 1041-1043 (in Russian).
6. **Цудзи Дзиро.** Органические синтезы с участием комплексов переходных металлов / Пер. с англ. М.: Химия. 1979. 256 с.;
   Jiro Tsuji. Organic synthesis by means of transition metal complexes. M.: Khimiya. 1979. 256 p. (in Russian).
7. **Сергеев Г.Б.** // ВМС. 1982. Т. 24. Сер. Б. № 4. С. 313-315;
   Sergeev G.B. // Vysokomolekulyarnye Soedineniya. 1982. V. 24. Ser. B. N 4. P. 313-315 (in Russian).
8. **Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Солдатенко Л.Э., Огородников В.Д.** // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 201-204;
   Manankova A.A., Bondaletov V.G., Soldatenko L.E., Ogorodnikov V.D. // Polzunov Vestnik. 2009. N 3. P. 201-204 (in Russian).
9. **Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Воробьева Т.А.** // Ползуновский вестник. 2013. №. 1. С. 41-45;
   Manankova A.A., Bondaletov V.G., Soldatenko T.E., Ogorodnikov V.D. // Polzunov Vestnik. 2013. N 1. P. 41-45 (in Russian).

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (11) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

С О Д Е Р Ж А Н И Е

XV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых им. профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке» 3

ХИМИЯ
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Дерябина В.И., Слепченко Г.Б., Максимчук И.О., Щукина Т.И.
Повышение эффективности пробоподготовки в вольтамперометрическом анализе объектов АПК 5
Булычева Е.В., Короткова Е.И., Воронова О.А., Петрова Е.В., Кустова А.А.
Методика внутриклеточного измерения количества метаболита *in situ* при оценке общей бактериальной загрязненности природных вод.....8
Дьяченко Е.Н., Колпакова Н.А.
Определение золота методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитового электрода, модифицированного висмутом 10
Нехорошев С.В., Слепченко Г.Б., Гиндуллина Т.М., Максимчук И.О., Вторушин М.Н., Рамусь И.В.
Определение микроэлементов на срезе бумаги методами атомно-эмиссионной спектрометрии и инверсионной вольтамперометрии для идентификации режущего инструмента.....13
Камбалина М.Г., Пикула Н.П., Гусева Н.В.
Выбор метода определения концентрации кремния в природных водах разных типов 15
Гавриленко М.А., Бурметьева М.С., Гавриленко Н.А., Егошина А.В., Кирсанова И.В.
Концентрирование фторбензойных кислот на фталоциановых комплексах переходных металлов.....18
Вишенкова Д.А., Короткова Е.И., Дорожко Е.В., Воронова О.А.
Исследование электрохимических свойств гуанина и тимина на поверхности стеклоуглеродного электрода методом вольтамперометрии.....21
Соболев В.И., Оствальд Р.В., Ивлев С.И., Шагалов В.В., Жерин И.И.
Синтез бария фтоpобромата (III) с применением жидкого трифторида брома и исследование его основных физико-химических свойств 24
Ветрова О.В., Коновалов К.Б., Гавриленко М.А.
Использование гуминовых сорбентов для предварительного концентрирования ионов металлов (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}) из водных сред.....27
Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Короткова Е.И., Плотников Е.В.
Сорбция ионов As^{3+}, As^{5+} из водных растворов на вермикулитобетоне и газобетоне модифицированных оксогидроксидом железа 30
Вакалова Т.В., Говорова Л.П., Токарева А.Ю.
Дунитовая порода Иовского (Кытлымского) месторождения – перспективное сырье для керамических пропантов.....33

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Фролова И.В., Тихонов В.В., Налесник О.И., Соколова А.Д., Стрельцова А.А., Ситников Р.В.
Исследование хвостов вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения на обогатимость 37
Маланова Н.В., Косинцев В.И., Коробочкин В.В.
Микрогетерогенные процессы в технологии умягчения подземных вод Западной Сибири 39
Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Галанов А.И., Сидорова О.И., Коробочкин В.В.
Марганецсодержащие катализаторы глубокого окисления метана на основе нановолокнистого оксигидроксида алюминия 43
Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Долинина А.С.
Пористая структура продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия.....46

Коробочкин В.В., Долинина А.С., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А., Пугачева С.Е.
Закономерности процесса совместного электрохимического окисления на переменном токе металлических меди и кадмия 49
Волгина Т.Н., Новиков В.Т., Федорова О.Ю.
Генерирование активных окислителей в сернокислой среде *in situ* 52
Душкина М.А., Казьмина О.В.
Влияние железосодержащих добавок на процесс получения пеностеклокристаллических материалов 54
Попок Е.В., Левашова А.И., Чеканцев Н.В., Киргина М.В.
Ультрадисперсные катализаторы синтеза углеводородов из CO и H_2 на основе электровзрывных порошков железа 57
Морозова М.А., Трусова М.Е., Максимчук И.О., Филимонов В.Д.
Исследование реакций восстановления арендиазоний тозилатов 60
Глотова В.Н., Заманова М.К., Иженбина Т.Н., Новиков В.Т.
Очистка лактида методом перекристаллизации 63
Яркова А.В., Новиков В.Т., Шкарин А.А., Похарукова Ю.Е.
Синтез лактида для производства биоразлагаемых полимеров 66
Бондалетов В.Г., Троян А.А., Кухленкова Н.О., Огородников В.Д., Бондалетова Л.И.
Кинетика каталитической димеризации циклопентадиена в присутствии тетрахлорида титана 68
Бочкарев В.В., Смирнова Н.А.
Кинетика реакции анилина с нитробензолом в присутствии хлоридов тетраалкиламмония 71
Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Старцева К.С., Бондалетов О.В., Пангина М.В., Емельянова Н.В.
Синтез и свойства эпоксидированных нефтеполимерных смол на основе широкой фракции углеводородов C_{59} 75
Мухаметжанова С.К., Штрыкова В.В., Куксёнок В.Ю., Филимонов В.Д.
Новый подход к синтезу семикарбазонов, тиосемикарбазонов и аминогуанидинов 78
Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Татаурщиков А.А., Занин И.К.
Исследование активности промышленных катализаторов процесса гидроочистки дизельного топлива на математической модели 81
Киргина М.В., Сахневич Б.В., Майлин М.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В.
Разработка интеллектуальной компьютерной системы для сопровождения процесса производства моторных топлив 84
Иванчина Э.Д., Шарова Е.С., Якупова И.В.
Повышение ресурсоэффективности процесса каталитического риформинга бензинов методом математического моделирования 87
Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Силко Г.Ю., Францина Е.В.
Оптимизация технологического режима установки гидродепарафинизации дизельных топлив методом математического моделирования 90
Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Чузлов В.А., Продан В.И.
Математическое моделирование каталитического процесса изомеризации пентан-гексановой фракции прямогонных бензинов 92
Самборская М.А., Лактионова Е.А., Вольф А.В., Машина В.В.
Учет дезактивации катализатора при оптимизации фракционирования продуктов облагораживания бензинов 95
Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Долганова И.О., Платонов В.В., Белинская Н.С.
Повышение эффективности совместной работы системы «реактор-регенератор» установки алкилирования бензола олефинами 98
Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Ким С.Ф., Гизатуллина С.Н.
Влияние технологических параметров на процессы обезвоживания и обессоливания нефти 101
Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Бестужева Д.В.
Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза под действием $TiCl_4$ и $Ti(ORCl)Cl_3$ 103

C O N T E N T S

XV International Scientific-Practical Conference of students and young scientists by name professor L.P. Kulyov "Chemistry and Chemical Technology in XXI age" 3

CHEMISTRY
(inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)

Deryabina V.I., Slepchenko G.B., Maksymchuk I.O., Shchukina T.I.
Increasing in efficiency of sample preparation for voltammetric analysis of agricultural sector objects 5
Bulycheva E.V., Korotkova E.I., Voronova O.A., Petrova E.V., Kustova A.A.
Method of intracellular measurement of metabolite quantity *in situ* at assessing overall bacterial contamination of natural waters 8
Dyachenko E.N., Kolpakova N.A.
Gold determination by inversion voltammetry using graphite electrode modified with bismuth 10
Nekhoroshev S.V., Slepchenko G.B., Gindullina T.M., Maksimchuk I.O., Vtorushin M.S., Ramus I.V.
Determination of trace elements on cut paper by methods of atomic-emission spectrometry and inversion voltammetry for cutting tool identification 13
Kambalina M.G., Pikula N.P., Guseva N.V.
Choice of method for determination of silicon concentration in natural waters of different types 15
Gavrilenko M.A., Kasymova T.A., Gavrilenko N.A.
Concentrating fluorobenzoic acids on phthalocyanine complexes of transition metals 18
Vishenkova D.A., Korotkova E.I., Dorozhko E.V., Voronova O.A.
Investigation of electrochemical properties of guanine and thymine on surface of glassy carbon electrode by method of voltammetry 21
Sobolev V.I., Ostvald R.V., Ivlev S.I., Shagalov V.V., Zherin I.I.
Synthesis of barium fluorobromate(III) using liquid bromine trifluoride and studies of its basic physical-chemical properties 24
Vetrova O.V., Konovalov K.B., Gavrilenko M.A.
Use of humic sorbents for Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} ions preconcentration from aqueous solutions 27
Martemyanov D.V., Galanov A.I., Yurmazova T.A., Korotkova E.I., Plotnikov E.V.
Sorption of As^{3+}, As^{5+} ions from aqueous solutions on vermiculite concrete and aerated concrete modified with iron oxohydroxides 30
Vakalova T.V., Govorova L.P., Tokareva A.Yu.
Dunite rock of Iovsk (Kytlymsk) deposit as a prospective raw material for ceramic proppants 33

CHEMICAL TECHNOLOGY
(inorganic and organic substances. Theoretical fundamentals)

Frolova I.V., Tikhonov V.V., Nalesnik O.I., Sokolova A.D., Streltsova A.A., Sitnikov R.V.
Study of tails enrichment of Bom-Gorkhon tungsten ores deposit 37
Malanova N.V., Kosintsev V.I., Korobochkin V.V.
Micro heterogeneous processes in softening technology of western siberia groundwater 39
Gryaznova E.N., Shiyan L.N., Galanov S.I., Sidorova O.I., Korobochkin V.V.
Manganese-containing catalysts for deep oxidation of methane based on nanofibrous aluminum oxyhydroxide 43
Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Balmashnov M.A., Dolinina A.S.
Pore structure of products of non-equilibrium electrochemical oxidation of copper and aluminum 46

Korobochkin V.V., Dolinina A.S., Usoltseva N.V., Balmashnov M.A., Gorlushko D.A., Pugacheva S.E.
Regularities of joint electrochemical oxidation on alternating current of metallic copper and cadmium 49
Volgina T.N., Novikov V.T., Fedorova O.Yu.
Synthesis of active oxidizers in sulfuric acid solution in situ 52
Dushkina M.A., Kazmina O.V.
Influence of iron-containing additives on process of obtaining foam glass crystal materials 54
Popok E.V., Levashova A.I., Chekantsev N.V., Kirgina M.V.
Ultradispersed catalysts of hydrocarbon synthesis from CO and H_2 based on electroexplosive iron powders 57
Morozova M.A., Trusova M.E., Maksimchuk I.O., Filimonov V.D.
Study of reduction reactions of arenediazonium tosylates 60
Glotova V.N., Zamanova M.K., Izhenbina T.N., Novikov V.T.
Lactide purification with recrystallization method 63
Yarkova A.V., Novikov V.T., Shkarin A.A., Pokharukova Yu.E.
Synthesis of lactide for biodegradable polymers production 66
Bondaletov V.G., Troyan A.A., Kukhlenkova N.O., Ogorodnikov V.D., Bondaletova L.I.
Kinetics of catalytic dimerization of cyclopentadiene in presence of titanium tetrachloride 68
Bochkareva V.V., Smirnova N.A.
Kinetics if aniline reaction and nitrobenzene in presence of tetraalkylammonium chloride 71
Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Startseva K.S., Bondaletov O.V., Pangina M.V., Emelyanova N.V.
Synthesis and properties of epoxidized petroleum resins based on broad fraction of hydrocarbons C_{59} 75
Mukhametzhanova S.K., Shtrykova V.V., Kuksenok V.Yu., Filimonov V.D.
New approach to semicarbazone, thiosemicarbazone and aminoguanidine synthesis 78
Krivtsova N.I., Ivanchina E.D., Tataurshchikov A.A., Zanin I.K.
Study of activity of industrial catalysts of hydropurification of diesel fuel on mathematical model 81
Kirgina M.V., Sakhnevich B.V., Maiylin M.V., Ivanchina E.D., Chekantsev N.V.
Development of intellectual computer system for maintenance of production process of motor fuel 84
Ivanchina E.D., Sharova E.S., Yakupova I.V.
Increase in resource efficiency of catalytic reforming process of gasolines by mathematical modeling method 87
Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Silko G.Yu., Frantsina E.V.
Optimization of technological regime of diesel fuels hydrodeparaffinization unit by mathematical modeling method 90
Ivanchina E.D., Chekantsev N.V., Chuzlov V.A., Prodan V.I.
Mathematic modeling of catalytic process of isomerization of pentane-hexane fraction of straight-run gasoline 92
Samborskaya M.A., Laktionova E.A., Wolf A.V., Mashina V.V.
Accounting catalyst deactivation at optimization of fractionation refining gasoline products 95
Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Platonov V.V., Belinskaya N.S.
Improving «reactor-regenerator» system joint work of benzene alkylation device with olefins 98
Usheva N.V., Moiyzes O.E., Kim S.F., Gizatullina S.N.
Influence of technological parameters on processes of dehydration and desalination of oil 101
Manankova A.A., Bondaletov V.G., Bestuzheva D.V.
Synthesis of petroleum polymer resins on basis of dicyclopentadiene fraction of liquid pyrolysis products under action of $TiCl_4$ and $Ti(ORCl)Cl_3$ 103

A B S T R A C T S

V.I. DERYABINA, G.B. SLEPCHENKO, I.O. MAKSYMCHUK, T.I. SHCHUKINA

INCREASING IN EFFICIENCY OF SAMPLE PREPARATION FOR VOLTAMMETRIC ANALYSIS OF AGRICULTURAL SECTOR OBJECTS

By example voltammetric determination of total content of selenium and its forms (organic and inorganic), the methods of sample preparation were proposed based on the distillation of $SeBr_4$ and sorption on natural sorbent «Enterosorbent ETS-1».

Key words: voltammetric analysis, sample preparation, selenium forms

E.V. BULYCHEVA, E.I. KOROTKOVA, O.A. VORONOVA, E.V. PETROVA, A.A. KUSTOVA

METHOD OF INTRACELLULAR MEASUREMENT OF METABOLITE QUANTITY *IN SITU* AT ASSESSING OVERALL BACTERIAL CONTAMINATION OF NATURAL WATERS

Luminescence analysis of the medicine "Colibacterin" sample containing coliform bacteria chosen for given work as test objects was carried out. As the analytical signal the signal of metabolite was selected. This metabolite can be used for determination of a live bacteria presence in the sample. The selected signal was shown to be suitable to estimate the total bacterial contamination of water with biological testing method.

Key words: bio-testing, colibacillus, water bacterial contamination

E.N. DYACHENKO, N.A. KOLPAKOVA

GOLD DETERMINATION BY INVERSION VOLTAMMETRY USING GRAPHITE ELECTRODE MODIFIED WITH BISMUTH

The paper considers the possibility of determining the gold (III) by inversion voltammetry on bismuth modified graphite electrode. It was shown that at the precipitate electrooxidation of bismuth - gold on the current-voltage curve the electrooxidation anodic peaks of bismuth, gold and peak of selective electrooxidation bismuth from $BiAu_2$ were observed,. The determination of bismuth by inversion voltammetry can be carried out as from the peak of selective electrooxidation of bismuth with gold as and the peak of the gold electrooxidation from the surface graphite electrode. Modification of the graphite electrode by bismuth increased the sensitivity of gold detection.

Key words: voltammetry, bismuth, gold, graphite electrode, quantitative determination

S.V. NEKHOROSHEV, G.B. SLEPCHENKO, T.M. GINDULLINA, I.O. MAKSIMCHUK, M.S. VTORUSHIN, I.V. RAMUS

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS ON CUT PAPER BY METHODS OF ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY AND INVERSION VOLTAMMETRY FOR CUTTING TOOL IDENTIFICATION

This work contains the results of research of the composition of the paper after it was cut with metal cutting tool. By the method of scanning electron microscopy it was shown that in the process of paper cutting on its surface the traces of metallization are remained elemental content of which corresponds to the work surface applied cutting tool. Using the methods of inversion voltammetry or atomic emission spectrometry for the determination of iron, nickel and chromium, it can be possible judged on the elemental composition of the working surface of the cutting tool.

Key words: judicial chemistry, voltammetry, electron microscopy, paper analysis, metallization traces

M.G. KAMBALINA, N.P. PIKULA, N.V. GUSEVA

CHOICE OF METHOD FOR DETERMINATION OF SILICON CONCENTRATION IN NATURAL WATERS OF DIFFERENT TYPES

The main methods of quantitative determination of silicon compounds in natural water and its forms of existence were considered. Recommendations are offered on a choice of the method for determination of

silicon compounds concentration in natural waters depending on the pH and types of waters. It was established that it is necessary to use the method of atomic absorption spectrometry for fresh neutral waters and both methods of spectrophotometric and atomic absorption spectrometry for alkaline and brackish and salty waters.

Key words: silicon, determination, natural waters, silicon forms

M.A. GAVRILENKO, T.A. KASYMOVA, N.A. GAVRILENKO

CONCENTRATING FLUOROBENZOIC ACIDS ON PHTHALOCYANINE COMPLEXES OF TRANSITION METALS

The technique of HPLC determination of fluorobenzoic acids with pre-concentration by solid phase extraction on a chelate-containing sorbent was proposed. Sorption properties of Zn, Cu, Co, Ni phthalocyanines were investigated with respect to fluorobenzoic acids in a version of solid phase extraction. The possibility of concentration with extraction efficiency up to 78 % and determination of fluorobenzoic acid up to 60 ng / l was shown.

Key words: fluorobenzoic acid, chelate, sorbent, solid phase extraction

D.A. VISHENKOVA, E.I. KOROTKOVA, E.V. DOROZHKO, O.A. VORONOVA

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF GUANINE AND THYMINE ON SURFACE OF GLASSY CARBON ELECTRODE BY METHOD OF VOLTAMMETRY

In this paper for investigation of electrochemical properties of nitrogenous bases guanine (G) and thymine (T) the method of voltammetry with constant-current potential sweep with differentiation was used. The electrochemical behavior of G and T on the surface of glassy carbon electrode was investigated. Conditions of registration for their joint detecting in a solution were chosen. The field of linear dependence is stored in the range of concentration of G from $2.0\cdot10^{-7}$ to $3.0\cdot10^{-6}$ mol/dm^3 (R^2=0.9966) and from $6.0\cdot10^{-6}$ to $1.1\cdot10^{-4}$ mol/dm^3 (R^2=0,9987) for T from $1.0\cdot10^{-5}$ to $1.1\cdot10^{-3}$ mol/dm^3 (R^2=0,999).

Key words: voltammetry, nitrogen bases, guanine, thymine

V.I. SOBOLEV, R.V. OSTVALD, S.I. IVLEV, V.V. SHAGALOV, I.I. ZHERIN

SYNTHESIS OF BARIUM FLUOROBROMATE(III) USING LIQUID BROMINE TRIFLUORIDE AND STUDIES OF ITS BASIC PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES

The barium fluorobromate(III) $Ba(BrF_4)_2$ was obtained by treating barium fluoride with liquid bromine trifluoride. By the thermogravimetric method the process of $Ba(BrF_4)_2$ decomposition was researched. The quantitative analysis was held by chemical and instrumental methods. The measurement of $Ba(BrF_4)_2$ density was carried out by a bottle technique. The heat effect of the reaction of barium fluoride interaction with bromine trifluoride was determined by an isothermal calorimetric technique. Also, kinetic parameters of the synthesis process were calculated.

Key words: bromine, fluorine, halogen fluorides, flioro halogenates

O.V. VETROVA, K.B. KONOVALOV, M.A. GAVRILENKO

USE OF HUMIC SORBENTS FOR Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} IONS PRECONCENTRATION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

The sorbent prepared by sequential treatment of silica gel by polyhexamethylene guanidine of linear structure and peat humic acids was proposed for sorption concentration of metal ions (Pb^{2+}, Cu^{2+} и Hg^{2+}) from aqueous solutions.

Key words: sorption, humic sorbent, pre-concentrating, polyhexamethylene guanidine

D.V. MARTEMYANOV, A.I. GALANOV, T.A. YURMAZOVA, E.I. KOROTKOVA, E.V. PLOTNIKOV

SORPTION OF AS^{3+}, AS^{5+} IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON VERMICULITE CONCRETE AND AERATED CONCRETE MODIFIED WITH IRON OXOHYDROXIDES

New sorption materials were developed on the basis of vermiculite concrete and aerated concrete modified with oxohydroxides of iron. A high sorption activity of new sorbents for water purification from ions of As^{3+}, As^{5+} was shown.

Key words: aerated concrete, vermiculite concrete, iron oxohydroxide, arsenic, water purification, sorption

T.V. VAKALOVA, L.P. GOVOROVA, A. Yu. TOKAREVA

DUNITE ROCK OF IOVSK (KYTLYMSK) DEPOSIT AS A PROSPECTIVE RAW MATERIAL FOR CERAMIC PROPPANTS

One of the most prevalent modern methods of oil extraction intensification is oil reservoir hydraulic fracturing. Its carrying out is impossible without the use of ceramic proppants. The results of the comprehensive investigation of Iovsk deposit dunite rock as the raw material for the production of forsterite proppants are presented in the paper. The results of chemical and mineralogical investigations of Iovsk dunite composition and its structural-phase changes at heating are presented.

Key words: layer hydraulic fracturing, ceramic proppants, magnesium-silicate row materials, dunites, forsterite ceramics

I.V. FROLOVA, V.V. TIKHONOV, O.I. NALESNIK, A.D. SOKOLOVA, A.A. STRELTSOVA, R.V. SITNIKOV

STUDY OF TAILS ENRICHMENT OF BOM-GORKHON TUNGSTEN ORES DEPOSIT

The results of mineralogical studies of technogenic tungsten-containing materials (stale tails of Bom-Gorkhons deposit) are presented. Particle size distribution and distribution of tungsten and associated elements on fractions were determined. The necessity to grind the heaps up to 0.2−0.25 mm was established. It allows increasing in the degree of extraction by two or more times in comparison with the conventional method of tails processing.

Key words: tungsten, ore, technogenic deposit, concentration, particle size distribution, physical and mechanical characteristics, X-ray analysis

N.V. MALANOVA, V.I. KOSINTSEV, V.V. KOROBOCHKIN

MICRO HETEROGENEOUS PROCESSES IN SOFTENING TECHNOLOGY OF WESTERN SIBERIA GROUNDWATER

The possibility of application of micro bubbles processing in the chemical treatments of water softening was shown. The formation of micro bubble gas-liquid medium is increased in a rate of conversion of calcium hydrocarbonate to carbonate by 1.4 times at water treatment with ammonium hydroxide. It allows reducing the hardness of tap water to 1.6 mmol/l.

Key words: micro bubble gas-liquid medium, hydrodynamic generator, water hardness, water softening

E.N. GRYAZNOVA, L.N. SHIYAN, S.I. GALANOV, O.I. SIDOROVA, V.V. KOROBOCHKIN

MANGANESE-CONTAINING CATALYSTS FOR DEEP OXIDATION OF METHANE BASED ON NANOFIBROUS ALUMINUM OXYHYDROXIDE

Aluminum oxyhydroxide nanofibers modified by manganese ions (II) was shown to have catalytic properties in a reaction of methane deep oxidation. It was established that the catalytic activity was increased at heating the samples in air at 850 °C, which is associated with the formation of the manganese oxide phases on the surface of aluminum oxide. The most promising catalyst for the high-temperature combustion of methane was found to be the system with manganese content in a catalyst of 5.7 wt. %.

Key words: manganese catalysts, aluminum oxyhydroxide nanofibers, modification, thermal activation, catalytic activity

N.V. USOLTSEVA, V.V. KOROBOCHKIN, M.A. BALMASHNOV, A.S. DOLININA

PORE STRUCTURE OF PRODUCTS OF NON-EQUILIBRIUM ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF COPPER AND ALUMINUM

Products of AC electrochemical oxidation of copper and aluminum were investigated by X-ray diffraction, BET, and SEM. Electrolysis products possess mesopore structure; the prevailing pore size is about 4nm. Product of aluminum electrochemical oxidation represents flower-like agglomerates (1–5 μm) that are formed from lamellar particles of 10 nm thickness. AC electrochemical copper oxidation lead to copper oxide preparation that particles is in the shape of plate of 500 nm thickness. Air carbonization of copper oxide results in basic copper carbonate formation that may be represented as fascicle of wire of 4–6 μm length.

Key words: AC electrolysis, copper oxide, aluminum oxide, phase composition, pore structure, microstructure

V.V. KOROBOCHKIN, A.S. DOLININA, N.V. USOLTSEVA, M.A. BALMASHNOV, D.A. GORLUSHKO, S.E. PUGACHEVA

REGULARITIES OF JOINT ELECTROCHEMICAL OXIDATION ON ALTERNATING CURRENT OF METALLIC COPPER AND CADMIUM

The dependencies of the rate of the joint process of electrochemical oxidation on the alternating current of industrial frequency metallic copper and cadmium on the composition and concentration of electrolytes, current density and temperature electrolysis were studied. The rate of metal oxidation was established to decrease in the increasing concentration of electrolytes in the interval of 3−25 % wt. and increase in the range of the current density of 1−3 A/cm^2 for cadmium by 3−4 times, and for copper by 6−8 times under the same conditions.

Key words: electrolysis, alternating current, kinetics, copper and cadmium oxides

T.N. VOLGINA, V.T. NOVIKOV, O.Yu. FEDOROVA

SYNTHESIS OF ACTIVE OXIDIZERS IN SULFURIC ACID SOLUTION *IN SITU*

The oxidizing system formed by passing the electric current through aqueous solutions of sulphuric acid and its salts was investigated. The influence of current density, temperature, concentration of ammonium persulfate on the formation rate of mono- and persulphuric acid, ozone and oxygen was established. The yield of oxidizers has maximum at current density of 0.83 A/cm^2, process temperature of 50 ºC and at concentration of ammonium persulfate of 0.07 %.

Key words: sulfuric acid electrolysis, electro oxidation, electro synthesis, persulfuric acid, mono persulfuric acid, Karo acid, persulfates

M.A. DUSHKINA, O.V. KAZMINA

INFLUENCE OF IRON-CONTAINING ADDITIVES ON PROCESS OF OBTAINING FOAM GLASS CRYSTAL MATERIALS

According to the results of experimental work it was found that iron-containing additives increase in a reactionary ability of blend at the synthesis step of low-temperature granulated material. The amount of glass phase in a granulated material obtained with the addition of 2% Fe_2O_3, is increased to 77 %. It was shown that the increasing in foaming coefficient of the granules at 850 ° C was observed at addition of iron-containing additives in an amount of 2% to the initial mixture. The addition of Fe_2O_3 above 1% in the foaming mixture reduces the foaming coefficient.

Key words: foam-glass crystalline material, iron oxide, iron ore, silicate formation, foaming, density

E.V. POPOK, A.I. LEVASHOVA, N.V. CHEKANTSEV, M.V. KIRGINA

ULTRADISPERSED CATALYSTS OF HYDROCARBON SYNTHESIS FROM CO AND H_2 BASED ON ELECTROEXPLOSIVE IRON POWDERS

The structure and properties of particles of electroexplosive iron-based powders were studied using a laser diffraction method, transmission electron microscopy and x-ray phase analysis. The catalytic activity of ultra dispersed iron powders in a synthesis of hydrocarbons from CO and H_2 was estimated on the concentration of the paramagnetic particles measured with the electron paramagnetic resonance. The synthesis of hydrocarbons on laboratory set up was carried out at various compositions of initial mixture.

Key words: Fisher-Tropsh synthesis, ultra dispersed catalyst, catalytic activity, hydrocarbons synthesis

M.A. MOROZOVA, M.E. TRUSOVA, I.O. MAKSIMCHUK, V.D. FILIMONOV

STUDY OF REDUCTION REACTIONS OF ARENEDIAZONIUM TOSYLATES

For the first time, hydro-diazotization reactions of arenediazonium tosylates (ADT) were studied using chemical and electrochemical methods. The reduction of ADT with electronodonor substituting groups was shown to be not selective in ethanol solution. However, reduction process with iron nano particles covered with carbon or thermo-expanded and untreated graphite is chemically selective and quantitative in an aqueous solution at room temperature. The given reduction method corresponds completely to requirements of “Green chemistry”.

Key words: diazonium aromatic salts, reduction, metal nano particles covered with carbon, Green Chemistry

V.N. GLOTOVA, M.K. ZAMANOVA, T.N. IZHENBINA, V.T. NOVIKOV.

LACTIDE PURIFICATION WITH RECRYSTALLIZATION METHOD

The process of lactide purifying by recrystallization from different solvents and with using sorbents was investigated. The content of impurities in lactide was determined by HPLC and Fischer titration. The sorbents application was shown to increase essentially in the purity of the obtained lactide.

Key words: lactic acid, lactide, polylactide

A.V. YARKOVA, V.T. NOVIKOV, A.A. SHKARIN, Yu.E. POKHARUKOVA

SYNTHESIS OF LACTIDE FOR BIODEGRADABLE POLYMERS PRODUCTION

The optimal conditions for the steps of lactic acid oligomerization in the presence of a catalyst were found out. It was shown that oligomer molecular weight significantly affects on the yield and purity of the raw lactide.

Key words: synthesis, biodegradable polymer, lactic acid, lactic acid oligomer, lactide

V.G. BONDALETOV, A.A. TROYAN, N.O. KUKHLENKOVA, V.D. OGORODNIKOV, L.I. BONDALETOVA

KINETICS OF CATALYTIC DIMERIZATION OF CYCLOPENTADIENE IN PRESENCE OF TITANIUM TETRACHLORIDE

By means of NMR ^{1}H-spectroscopy the regularities of the reaction of cyclopentadiene with vinyltrietoxysilane at the conditions of Diels-Alder reaction were revealed. At 20 °C the prevailing reaction was established to be a dimerization of cyclopentadiene, which is accelerated under the influence of catalytic amount of titanium tetrachloride.

Key words: cyclopentadiene, dimerization, dicyclopentadiene, Diels-Alder reaction, titanium tetrachloride, vinyltriethoxysilane

V.V. BOCHKAREVA, N.A. SMIRNOVA

KINETICS IF ANILINE REACTION AND NITROBENZENE IN PRESENCE OF TETRAALKYLAMMONIUM CHLORIDE

The study of kinetics of aniline reaction and nitrobenzene in the presence of $(CH_3)_4NCl/NaOH$ catalytic system was carried out. Non-linear dependences of observed rate constant on aniline concentration, alkali and catalyst show the complex mechanism of condensation reaction. The relative activity of different catalytic systems in reaction under study was established to decrease in the series of $(C_2H_5)_4NCl/NaOH$ (1.02) ≈ $(CH_3)_4NCl/NaOH$ (1.00) > $(C_3H_7)_4NCl/NaOH$ (0.72) > $(C_4H_9)_4NCl/NaOH$ (0.37).

Key words: aniline, nitrobenzene, 4-nitrophenol, 4-nitrozodiphenylamine, tetraalkylammonium chloride, condensation reaction, reaction kinetics

V.G. BONDALETOV, L.I. BONDALETOVA, K.S. STARTSEVA, O.V. BONDALETOV, M.V. PANGINA, N.V. EMELYANOVA

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF EPOXIDIZED PETROLEUM RESINS BASED ON BROAD FRACTION OF HYDROCARBONS C_{59}

The object of study was the oxidation of petroleum resins using the peracetic acid obtained as product of in situ reaction between hydrogen peroxide and acetic acid in the presence of sulfuric acid. Primary petroleum resins were synthesized as a result of polymerization of unsaturated compounds of liquid pyrolysis product C_{59} fraction. The introduction of carboxyl and epoxy groups into the resin structure was proved using spectroscopic and titrimetric methods.

Key words: petroleum resins, oxidation, peracetic acid, epoxy groups

S.K. MUKHAMETZHANOVA, V.V. SHTRYKOVA, V.Yu. KUKSENOK, V.D. FILIMONOV

NEW APPROACH TO SEMICARBAZONE, THIOSEMICARBAZONE AND AMINOGUANIDINE SYNTHESIS

A universal and highly efficient methods for preparing substituted semicarbazones, thiosemicarbazones and aminoguanidine in the presence of iodine, and under mechanical activation at solvent free conditions were developed. Methods were tested on a number of carbonyl substrates.

Key words: synthesis, semicarbazone, thiosemicarbazone, aminoguanidine, benzophenone, benzaldehyde, acetophenone, iodine catalysis, mechanical activation.

N.I. KRIVTSOVA, E.D. IVANCHINA, A.A. TATAURSHCHIKOV, I.K. ZANIN

STUDY OF ACTIVITY OF INDUSTRIAL CATALYSTS OF HYDROPURIFICATION OF DIESEL FUEL ON MATHEMATICAL MODEL

The program allowing calculating the residual sulfur content in a product of the catalytic hydro purification of diesel fuel was developed. The program takes into consideration the properties of different catalysts and technological parameters of set up. Using that program the GKD-202 catalyst which is applied on the
LG-24/7 LLC "KINEF" set up was tested as well as the domestic GK-35 GDK-205 catalysts.

Key words: mathematic modeling, hydro purification, catalyst activity, process efficiency

M.V. KIRGINA, B.V. SAKHNEVICH, M.V.MAIYLIN, E.D. IVANCHINA, N.V.CHEKANTSEV

DEVELOPMENT OF INTELLECTUAL COMPUTER SYSTEM FOR MAINTENANCE OF PRODUCTION PROCESS OF MOTOR FUEL

The process of trade gasoline blending is complex chemical technology from viewpoint of optimization. Development of intellectual computer system for the maintenance and economic planning of motor gasoline blending process on the physic-chemical base is an effective tool for increasing the energy and resource efficiency of this process. Intellectual computer system «Compaunding», supplemented with the module of automatic chromatography analysis data systematization «Unichrom» allows to develop optimal blending recipes of trade gasolines Euro quality standards and to give recommendations on involving the different feedstock into the blending process.

Key words: fuel, octane number, mixing recipe, computer system

E.D. IVANCHINA, E.S. SHAROVA, I.V. YAKUPOVA

INCREASE IN RESOURCE EFFICIENCY OF CATALYTIC REFORMING PROCESS OF GASOLINES BY MATHEMATICAL MODELING METHOD

The analysis of factors influencing on the efficiency of industrial installation of catalytic reforming of gasoline was carried out. It was revealed, that one of the ways to improve the resource efficiency of the catalyst reforming units is to conduct continuous monitoring and prognostication of their operation using computer-modeling systems. An intelligent system for monitoring and prognostication of the catalyst operation created at the Department of Chemical Technology of Fuel and Chemical Cybernetics of Tomsk polytechnic university is presented. Using this program, the full monitoring of industrial catalytic reforming unit was done: the degree of catalyst deactivation was assessed, technological regimes were analyzed, and the influence of raw material composition was investigated. On the basis of the conducted research the need for uninterrupted monitoring in order to improve the resource efficiency of an industrial process was showed.

Key words: resource efficiency, reforming, monitoring, catalyst, activity, deactivation

N.S. BELINSKAYA, E.D. IVANCHINA, E.N IVASHKINA, G.Yu. SILKO, E.V. FRANTSINA

OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL REGIME OF DIESEL FUELS HYDRODEPARAFFINIZATION UNIT BY MATHEMATICAL MODELING METHOD

The method of mathematical modeling of hydrodeparaffinization of diesel fuels process is presented. The method includes thermodynamic analysis of reactions, hydrocarbons conversion scheme development and estimation of kinetic parameters of the model. Using developed model the influence of technological parameters on the composition of the product were studied in the range of 345–405 °C and 5000–53000 m^3/h, respectively.

Key words: hydrodeparaffinization, mathematic model, optimization, thermodynamic

E.D. IVANCHINA, N.V. CHEKANTSEV, V.A. CHUZLOV, V.I. PRODAN

MATHEMATIC MODELING OF CATALYTIC PROCESS OF ISOMERIZATION OF PENTANE-HEXANE FRACTION OF STRAIGHT-RUN GASOLINE

The method of building the mathematic model of process of catalytic isomerization of light fuel fractions was given. The method includes the consecutive carrying out the following steps: thermodynamic analysis of process reactions, composition of hydrocarbon transformation scheme, development of kinetic model, assessment of kinetic parameters of model, building reactor model. The model obtained was realized in the Delphi software environment. Using the experimental data from industrial set-up for isomerization the model adequacy to real process was shown.

Key words: isomerization, mathematic model, kinetics, thermodynamics

M.A. SAMBORSKAYA, E.A. LAKTIONOVA, A.V. WOLF, V.V. MASHINA

ACCOUNTING CATALYST DEACTIVATION AT OPTIMIZATION OF FRACTIONATION REFINING GASOLINE PRODUCTS

The approach to the objective function formation that takes into account changes in qualitative and quantitative composition of the reaction products caused by catalyst deactivation and the constraints imposed by the requirements the for products quality and equipment specifications was proposed. Heuristics were formulated for all apparatus of the flowsheet. The search for optimal conditions in an example of the separator for products of straight-run gasoline refining on zeolite catalyst was carried out.

Key words: optimization, target function, fuel reforming, catalyst activity

E.D. IVANCHINA, E.N. IVASHKINA, I.O. DOLGANOVA, V.V. PLATONOV, N.S. BELINSKAYA

IMPROVING «REACTOR-REGENERATOR» SYSTEM JOINT WORK OF BENZENE ALKYLATION DEVICE WITH OLEFINS

The article describes the problems of linear alkyl benzenes production that consist in periodic violations of catalyst regeneration column. An approach to «reactor-regenerator» system of alkylation unit joint work optimization is based on the mathematical description of the processes occurring in dual equipment, as well as establishing the optimal values of HF-catalyst activity depending on the composition of raw materials and modes of operation of devices in the previous steps of production.

Key words: alkylation, optimization, linear alkyl benzene, alkylation device, catalyst regeneration

N.V. USHEVA, O.E. MOIYZES, S.F. KIM, S.N. GIZATULLINA

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON PROCESSES OF DEHYDRATION AND DESALINATION OF OIL

The analysis of technological parameters influence on dehydration and desalting of crude oil in a three phase separator was carried out. Calculations were accomplished with simulation system based on module principle of creation of devices mathematical models. The mathematical formulation of water separation from oil and desalting processes was developed.

Key words: mathematical modeling, oil dehydration, oil desalting, oil treatment

A.A. MANANKOVA, V.G. BONDALETOV, D.V. BESTUZHEVA

SYNTHESIS OF PETROLEUM POLYMER RESINS ON BASIS OF DICYCLOPENTADIENE FRACTION OF LIQUID PYROLYSIS PRODUCTS UNDER ACTION OF $TiCl_4$ AND $Ti(ORCl)Cl_3$

The paper presents the results of the polymerization of high-boiling fractions of liquid products of pyrolysis containing cyclonentadiene. The properties of the petroleum resins obtained and coatings on its basis were studied.

Key words: petroleum-polymer resins, olygomerization, liquid fractions of pyrolysis products, titanium monoalkoxytrichloride