

Федеральное агентство
по образованию

**Вестник
МИТХТ**

3/2008

июнь

Научно-технический
журнал

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяца

Учредитель
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Главный редактор:
В.С. Тимофеев
Зам. главного
редактора:
А.К. Фролова
В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

Р.Р. Биглов
Д.В. Дробот
В.Ф. Корнюшко
Н.Т. Кузнецов
А.И. Мирошников
Ю.П. Мирошников
А.Н. Озерин
Л.А. Серафимов
С.М. Сухорукова
В.А. Тверской
А.Ю. Цивадзе
В.И. Швец
В.Д. Юловская

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ISSN 1819-1487

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Б.В. Алексеев. Обобщенная квантовая гидродинамика. 3

Э.М. Карташов. Краевые задачи для гиперболических моделей переноса. 20

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А.И. Гуляев, Ю.Н. Филатов, А.К. Будыка. Исследование электроформованного волокнистого материала из полисульфона. 23

М.Ю. Небратенко, Ю.А. Наумова, Ю.Н. Филатов. Органические растворители и свойства прядильных растворов 31

Р.И. Эстрин, Н.Я. Овсянников. Объем и размеры пор в первичных агрегатах технического углерода как факторы, влияющие на электрические характеристики вулканизатов 39

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Д.И. Бушина, Л.А. Серафимов, В.Н. Степанов. Складки на поверхности равновесных температур конденсации двухфазных многокомпонентных смесей, относящейся к паровой фазе. 46

Л.В. Ларин, Е.В.Егорова, Е.А. Ананьева. Современное состояние и перспективы развития процесса совместного получения фенола и ацетона. II. Способы интенсификации процесса окисления изопропилбензола. 52

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Л.Ю. Аликберова, Н.Н. Мишин, А.И. Мытарева, Н.С. Рукк. Синтез и свойства комплексных соединений иодидов лантаноидов с карбамидом и иодом 60

О.В. Нецкина, В.И. Симагина, О.В. Комова. Разработка методики синтеза наноразмерных частиц металлов платиновой группы на поверхности носителя с целью создания катализаторов для портативных генераторов водорода на основе гидролиза боргидрида натрия. 64

Е.В. Фесик, В.В. Гребнев, Г.Д. Мальчиков. Термолиз аммиакатов рутения(II) и (III) в водных растворах при повышенных температурах и в твердой фазе. 72

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

С.И. Воробьев, В.Н. Торховский, И.А.Туторский, И.К. Казмалы. Механодеструкция углеводородов нефти с помощью дезинтегратора высокого давления. 77

С.Н. Городский, А.В. Курдюков. Окислительное карбонилирование диметилэтинилкарбинола в колебательном режиме. 85

О.В. Князькина, М.В. Михеев, В.В. Якшин, В.Ф. Травкин. Исследование состава озонобезопасного фреона ФОЛ-62 хроматомасс-спектральным методом. 90

Abstract 95

Review MITHT

3/2008

Редакция:
И.М. Агаянц
Ю.А. Наумова
Л.Г. Семерня
Г.Д. Середина

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86,
к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88
E-mail - vestnik@mitht.ru

Подписано в печать
1.06.2008 г. Формат 60х90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 117.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к.
1

CONTENTS

INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS

- B. V. Alexeev. Generalized quantum hydrodynamics 3
E.M. Kartashov. Boundary problems for hyperbolic transfer models. 20

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- A.I. Gulajev, Yu.N. Filatov, A.K. Budyka. Investigation of electrospun polysulfone fibrous material 23
M.Y. Nebratenko, Y.A. Naumova, Y.N. Filatov. Solvents and properties polymer solutions for electrospinning. 31
R.I. Estrin, N.Ya. Ovsyannikov. Volume and sizes of porous in primary units of technical carbon as the factors influencing electric characteristics vulcanizates 39

THEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- D.I. Bushina, L.A. Serafimov, V.N. Stepanov. The folds on a surface of equilibrium-condensation temperatures, referring to a vapor phase, for two-phase multicomponent mixtures. 46
L.B. Larin, E.V. Egorova, E.A. Ananieva. Current status and future tends of combined process for producing acetone and phenol. II. Intensification methods of cumene oxidation process. 52

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- L.Yu. Alikberova, N.N. Mishin, A.I. Mytareva, N.S. Rukk. Synthesis and structure of lanthanides iodide complexes with iodine and carbamide 60
O.V. Netskina, V.I. Simagina, O.V. Komova. Development of synthesis of supported noble metal nanoparticles for preparation of catalysts used in portable hydrogen generators based on sodium borohydride hydrolysis. 64
E.V. Fesik, V.V. Grebnev, G.D. Malchikov. The thermolysis of ruthenium(II, III) ammine complexes in water solutions at the increased temperatures and the solid phase 72

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- S.I. Vorobyev, V.N. Torhovskiy, I.A. Tutorskiy, I.K. Kazmaly. Mechanoconstruction of raw oil hydrocarbons by high-pressure disintegrator. 77
S.N. Gorodskiy, A.V. Kurdiukov. Oxidative carbonylation of dimethylethynyl carbinol in oscillation mode. 85
O.V. Knyaz'kina, M.V. Mikheev, V.V. Yakshin, V.F. Travkin. Investigation of ozonesafe freon FOL-62 composition by chromatography-mass spectrometry method. 90
Abstract 95

ОБОБЩЕННАЯ КВАНТОВАЯ ГИДРОДИНАМИКА

Б.В. Алексеев

В статье рассматриваются фундаментальные принципы обобщенной Больцмановской физической кинетики как составной части нелокальной физики. Установлено, что теория процессов переноса (включая квантовую механику) может быть рассмотрена в рамках универсальной теории, основанной на нелокальном физическом описании. Статья может рассматриваться как продолжение исследований, опубликованных в известной монографии автора (Boris V. Alexeev, *Generalized Boltzmann Physical Kinetics*. Elsevier. 2004).

1. Элементарное введение в обобщенную больцмановскую физическую кинетику

В 1872 году Людвиг Больцман опубликовал свое знаменитое кинетическое уравнение относительно одночастичной функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{t})$ [1, 2]. Он представил уравнение в форме

$$Df/Dt = J^{st}(f), \quad (1.1)$$

где J^{st} – интеграл столкновений, и

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}$$

– субстанциональная производная, \mathbf{v} и \mathbf{r} – скорость и радиус-вектор частицы соответственно. Уравнение (1.1) описывает процессы переноса в однокомпонентном достаточно разреженном газе, в котором определяющую роль играют бинарные столкновения. При этом принимаются во внимание только два определяющих масштаба, связанных со средним временем между столкновениями частиц и характерным гидродинамическим временем. Далее нам не потребуется запись в явной форме локального интеграла столкновений J^{st} . Отметим, однако, что J^{st} удовлетворяет законам сохранения при столкновении материальных точек. Интегралы от функции распределения, т.е. ее моменты, определяют макроскопические гидродинамические характеристики системы, в частности числовую плотность n и температуру T . Уравнение Больцмана (УБ) вовсе не такое простое, как может показаться, исходя из символической записи (1.1), и лишь не во многих случаях допускает аналитическое решение. Примером такого решения является максвелловская функция распределения $f^{(0)}$ термодинамически равновесного газа в отсутствие внешних сил. В этом случае $J^{st} = 0$ и $f = f^{(0)}$.

Слабым местом классической больцмановской кинетической теории

является трактовка динамических свойств взаимодействующих частиц. С одной стороны, при так называемом «физическом выводе» УБ больцмановские частицы трактуются как материальные точки, с другой стороны интеграл столкновений в УБ приводит к существованию сечений столкновений частиц. Строгий вывод кинетического уравнения относительно f (обозначаемого далее как (KE_f)) основан на иерархии уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (BBGKY) [3, 4].

Уравнение KE_f , полученное методом многих масштабов, превращается в УБ, если игнорируется изменение функции распределения (ФР) на временах порядка времени столкновений (или, что тоже самое, на расстояниях порядка радиуса взаимодействия частиц). Важно отметить [5-10], что явный учет третьего из упомянутых выше возможных масштабов (до введения каких-либо аппроксимаций, направленных на расцепление уравнений иерархии Боголюбова) приводит к дополнительным членам, вообще говоря, того же порядка, что и остальные члены в УБ.

Если вывод KE_f основан на иерархии уравнений BBGKY, то переход к УБ означает отказ от учета эффектов пространственной и временной нелокальности. Для исправления недостатков больцмановской кинетической теории (БКТ) необходимо ответить на следующие связанные вопросы.

Во-первых, что есть физически бесконечно малый объем и как его введение (и, как следствие, неизбежное сглаживание ФР) влияет на кинетическое уравнение? Этот вопрос может быть сформулирован в парадоксальной, на первый взгляд, форме – каков размер точки в физической системе?

Во-вторых, как влияет систематический учет собственного диаметра частиц на вывод

KE_f и УБ?

В излагаемой здесь теории выведенное нами уравнение, принадлежащее к классу уравнений KE_f , будем называть обобщенным уравнением Больцмана (ОУБ). Вывод ОУБ и приложения обобщенной больцмановской кинетической теории (ОБКТ) можно найти в [10]. Соответственно нашей целью здесь является изложение физической сущности физического обобщения БКТ и УБ.

Пусть частица конечного радиуса может быть охарактеризована, как и прежде, положением вектора \mathbf{r} и скоростью \mathbf{v} ее центра масс в некоторый момент времени t . Введем физически бесконечно малый объем (ФМО) как элемент измерения макроскопических характеристик физической системы для точки, содержащейся в этом ФМО. Мы предполагаем, что ФМО содержит достаточно частиц N_{ph} для введения статистического описания системы. Вся исследуемая физическая система при статистическом описании покрывается сетью ФМО.

Каждый ФМО содержит целое число точечных больцмановских частиц, и одна и та же функция распределения f предписывается для всего ФМО в БКТ.

Рассмотрим два соседних физически малых объема ФМО₁ и ФМО₂. Принципиально важным является утверждение, что все ФМО по методу их введения являются открытыми термодинамическими системами для любых сетей ФМО.

Для частиц конечного диаметра, движущихся в ФМО, будут иметь место нелокальные эффекты. Именно, тот факт, что центр масс некоторой частицы, находящейся вблизи границы ФМО₁, находится в ФМО₁, не означает, что вся частица находится в этом объеме. В «поверхностном» слое соседних ФМО всегда будут находиться частицы конечного диаметра, принадлежащие и первому и второму физически малым объемам.

Более того, частицы, стартующие после последнего столкновения вблизи границы ФМО и движущиеся в сторону соседнего объема, могут приводить к изменению ФР в соседнем объеме. Релаксация динамических характеристик по поступательным степеням свободы требует нескольких столкновений. В результате появляется, в определенном смысле, «Кнудсеновский слой» между этими

объемами. Этот факт неизбежно ведет к флуктуациям массы и других макроскопических характеристик.

Существование таких «Кнудсеновских слоев» не связано с выбором пространственной сетки и полностью связано с редуцированным статистическим описанием ансамбля частиц конечного диаметра в рамках концепции «физически малого объема», а, следовательно, с избранным методом измерения.

На кафедре физики МИТХТ создан анимационный фильм, демонстрирующий эффекты нелокальности в физических системах (фильм требует 38 Мб оперативной памяти) и использующийся при преподавании физики.

Итак, использование концепции ФМО есть метод диагностики физической системы. Эта ситуация типична для теоретической физики – достаточно вспомнить роль пробного заряда в электростатике или пробного контура в физике магнитных явлений.

Пусть теперь ФР f соответствует ФМО₁ и ФР $f - \Delta f$ соответствует ФМО₂ для больцмановских частиц. В пограничной области, в первом приближении флуктуации будут пропорциональны средней длине пробега (или, соответственно, среднему времени между столкновениями). Для ФМО должна быть введена коррекция ФР в виде

$$f^a = f - \tau Df/Dt \quad (1.2)$$

для левой части классического УБ. В результате

$$Df^a/Dt = J^B \quad (1.3)$$

где J^B – локальный интеграл столкновений Больцмана.

Важно отметить, что приведенное рассуждение есть только качественное объяснение вывода ОУБ. Строгий вывод различными методами может быть найден, например, в [10].

В общем случае структура KE_f имеет вид

$$\frac{Df}{Dt} = J^B + J^{nonlocal} \quad (1.4)$$

где $J^{nonlocal}$ – нелокальный интеграл столкновений, учитывающий и эффекты запаздывания. В обобщенной больцмановской физической кинетике, в сущности, используется локальная аппроксимация для нелокального интеграла столкновений

$$J^{nonlocal} = \frac{D}{Dt} \left(\tau \frac{Df_1}{Dt} \right) \quad (1.5)$$

при этом τ – среднее время между столкновениями частиц. Можно провести аналогию с аппроксимацией БГК (Bhatnagar – Gross – Krook) для J^B ,

$$J^B = \frac{f_1^{(0)} - f_1}{\tau} \quad (1.6)$$

популярность которой в БКТ определяется колоссальным упрощением при рассмотрении кинетических локальных эффектов. Иными словами, если локальный больцмановский интеграл столкновений допускает аппроксимацию с помощью алгебраического выражения в форме БГК, то гораздо более сложный нелокальный интеграл столкновений требует при аппроксимации использования дифференциальной формы (1.5).

Отношение второго члена к первому в правой части (1.4) по порядку величины есть $J^{nonlocal} / J^B \approx O(Kn^2)$ и при большом числе Кнудсена (определяемом как отношение средней длины пробега к характерной гидродинамической длине) эти члены становятся одного порядка. Может показаться, что при малых числах Кнудсена, отвечающих гидродинамическому описанию, вклад второго члена правой части (1.4) пренебрежимо мал.

Однако это не так. При переходе к гидродинамическому описанию (после почленного умножения кинетического уравнения на инварианты столкновений и последующего интегрирования по скоростям) больцмановская интегральная часть обращается в нуль, в то время как второй интегральный член в (1.4) дает однопорядковый вклад при обобщенном навье-стоксовском описании. С математической точки зрения мы не можем опустить члены, содержащие малый параметр при старшей производной. С физических позиций, появляющиеся дополнительные члены пропорциональны динамической вязкости и соответствуют мелко масштабной колмогоровской турбулентности [10].

Интегральный член $J^{nonlocal}$ оказывается существенным и при больших и при малых числах Кнудсена в теории процессов переноса. Член $\tau Df/Dt$ может рассматриваться как флуктуация ФР и запись уравнения (1.3) без учета (1.2) делает УБ не замкнутым. С точки зрения теории

флуктуаций Больцман использовал простейшую процедуру замыкания, положив $f^a = f$. Для ОУБ доказана обобщенная Н-теорема [7].

Рассмотрим некоторые аспекты обобщенной гидродинамики (см. также [5-10]). Очевидно, гидродинамические уравнения должны явно включать флуктуации пропорциональные τ . Например, уравнение неразрывности изменит свою форму и будет содержать члены, пропорциональные вязкости. Найдем структуру уравнения неразрывности, используя аргументы, приведенные выше. Если пренебречь флуктуациями, то уравнение неразрывности должно иметь классическую форму относительно моментов

$$\rho^a = \rho - \tau A, \quad (\rho \mathbf{v}_0)^a = \rho \mathbf{v}_0 - \tau \mathbf{B}, \quad (1.7)$$

где ρ – плотность и \mathbf{v}_0 – гидродинамическая скорость. Строго говоря, факторы A и \mathbf{B} должны быть получены из обобщенного кинетического уравнения, в данном случае из ОУБ. Однако можно установить форму обобщенного уравнения неразрывности и без обращения к KE_f .

В самом деле, запишем обобщенное уравнение неразрывности

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho - \tau A) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{v}_0 - \tau \mathbf{B}) = 0 \quad (1.8)$$

в безразмерном виде, используя в качестве масштаба l – расстояние от контрольного контура до твердой стенки (рис. 1.1).

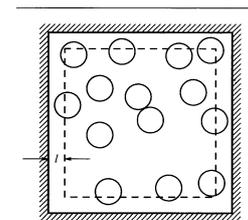


Рис. 1.1. Замкнутая полость и контрольный контур, содержащий частицы конечного диаметра.

Следовательно, вместо τ величины (теперь уже безразмерные) A и \mathbf{B} будут содержать число Кнудсена $Kn_l = \lambda / l$ как коэффициент. В пределе при $l \rightarrow 0, Kn_l \rightarrow \infty$ контур занимает всю полость, а флуктуации на стенке отсутствуют. Иначе говоря, на стенке должно выполняться классическое уравнение неразрывности. Используя гидродинамическую аналогию, можно сказать, что условия $A = 0, \mathbf{B} = 0$ отвечают ламинарному подслою в турбулентном потоке. Для локально

максвелловского распределения обобщенное уравнение неразрывности в эйлеровском

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho - \tau \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{v}_0) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \rho \mathbf{v}_0 - \tau \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \tilde{I} \cdot \frac{\partial p}{\partial \mathbf{r}} - \rho \mathbf{a} \right] \right\} = 0, \quad (1.8)$$

где \tilde{I} — единичный тензор. В гидродинамическом приближении среднее τ между столкновениями связано с динамической вязкостью μ соотношением

$$\tau = \frac{\mu}{p} \quad (1.9)$$

где фактор Π зависит от выбора модели столкновений. Для модели твердых сфер в нейтральном газе $\Pi = 0.8$ [3]. Обобщенные гидродинамические уравнения (ОГУ) энергии и движения имеют существенно более сложную форму, и явное использование ОУБ становится неизбежным при выводе упомянутых уравнений.

Несколько замечаний принципиального характера:

1) Из строгой кинетической теории найдены и табулированы все флуктуации [10]. Появляющиеся в ОГУ дополнительные члены пропорциональны вязкости и отвечают мелкомасштабной колмогоровской турбулентности. Пренебрежение формально малыми членами эквивалентно исчезновению из рассмотрения мелкомасштабной колмогоровской турбулентности. Этот факт является причиной всех трудностей в обычной теории турбулентности. Флуктуации на стенке равны нулю, что с физической точки зрения соответствует ламинарному подслою. Указанное условие приводит с математических позиций к дополнительным граничным условиям для ОГУ.

2) О.А. Ладыженская установила, что для трехмерных потоков при гладких начальных условиях единственность решения существует только на конечном временном интервале. Ладыженская даже предложила ввести «коррекцию» в уравнения Навье-Стокса с целью доказательства однозначной разрешимости уравнений Навье-Стокса (см. дискуссию в [11]). ОУБ удовлетворяют условиям Коши-Ковалевской и не приводят к указанным трудностям.

3) Может показаться, что в механике континуума идея дискретности может быть, вообще опущена и континуум может рассматриваться в буквальном смысле этого слова. Такое приближение возможно и приводит в гидродинамике к уравнениям Эйлера. Однако при учете эффектов вязкости и теплопроводности возникает принци-

пиально иная ситуация. Как известно,

динамическая вязкость пропорциональна среднему времени между столкновениями τ , и переход к эйлеровской модели при $\tau = 0$ означает отказ от учета диссипативных эффектов.

4) Расчеты турбулентных течений и сравнение расчетов с данными эксперимента содержатся в [10]. ОГУ работают с высокой точностью в теории распространения звука в разреженном газе, где все модели, основанные на классическом уравнении Больцмана, приводят к неудовлетворительным результатам.

5) Нелокальные кинетические эффекты всегда будут проявляться в кинетической теории, основанной на идее физически бесконечно малого объема как элемента диагностики физической системы. Это утверждение относится и к физике жидкостей и к физике плазмы. Более того, применение сформулированных принципов приводит к модификации уравнений Максвелла. Традиционная формулировка системы уравнений Максвелла не содержит уравнения неразрывности (подобного (1.7), но содержащего плотность заряда ρ^a и плотность тока \mathbf{j}^a). Тем не менее, при выводе системы уравнений Максвелла уравнение неразрывности используется и приводит к появлению флуктуаций (пропорциональных τ) плотности заряда и плотности тока. В разреженных средах оба эффекта приводят к появлению фликкер-шума. Фликкер-шум впервые наблюдался и исследовался Д.Б. Джонсоном в 1925 году в измерениях флуктуаций тока при термоэмиссии электронов. Для плазмы τ есть среднее время между «близкими» столкновениями заряженных частиц [9, 10].

6) Указанные нелокальные эффекты могут трактоваться с позиций нарушения равенств Белла [12] в локальных статистических теориях, поскольку введение ФМО неизбежно приводит к влиянию измерения в ФМО₁ на измерение в ФМО₂ и наоборот.

7) Параметр τ есть параметр нелокальности, и с позиций квантовой механики этот параметр не может обратиться в нуль. Минимальная его величина связана

существованием принципа неопределенности Гейзенберга «время-энергия».

В заключение этого раздела отметим, что нарушение неравенств Белла обнаружено в экспериментах [13]. Это означает, что неравновесная локальная статистическая теория может приводить лишь к «правдоподобным» (даже не «минимальным») моделям, и переход к физике будущего означает переход к нелокальной физике.

2. Некоторые замечания о гидродинамической форме уравнения Шредингера и выводе уравнения Шредингера из уравнения Лиувилля.

Хорошо известно, что основное уравнение квантовой механики – уравнение Шредингера (УШ) – не может быть строго выведено. УШ «угадывается» с использованием разумных физических предположений. Затем, после сравнения с экспериментальными данными, уравнение объявляется постулатом квантовой механики. Основные этапы упомянутого вывода состоят в следующем:

а) Вводится комплексная функция $\psi(x, t)$ как характеристика физических объектов, обладающих корпускулярными и волновыми свойствами. Простейшая функция подобного рода есть

$$\psi = e^{-i(\omega t - kx)}, \quad (2.1)$$

с дополнительными условиями

$$\omega = E_k / \hbar, \quad k = 2\pi / \lambda = p / \hbar \quad (2.2)$$

В (2.1), (2.2) использованы традиционные обозначения для частоты ω , кинетической энергии E_k , волнового числа k и импульса p . Подстановка (2.2) в (2.1) и последующее дифференцирование (однократное по времени и двукратное по пространству) приводит к соотношениям

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E_k \psi \quad (2.3)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E_k \psi, \quad (2.4)$$

поскольку для индивидуальной частицы массы m

$$E_k = \frac{p^2}{2m}. \quad (2.5)$$

В результате одномерное квантовое уравнение (E. Schroedinger, 1926) принимает вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad (2.6)$$

б) После очевидного обобщения на трехмерный случай и введения потенциальной энергии $U(x, y, z, t)$ уравнение (2.6) переписывается так

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \quad (2.7)$$

$+ U\psi,$

и рассматривается как основной постулат нерелятивистской квантовой механики. Другой способ дифференцирования во времени и пространстве приводит к альтернативным квантовым уравнениям (см., например, [14]).

В 1927 году Е. Маделунг (E. Madelung) получил специальную форму УШ. Маделунг сделал совершенно естественный шаг. После записи комплексной функции ψ в виде

$$\psi(x, y, z, t) = \alpha(x, y, z, t) e^{i\beta(x, y, z, t)} \quad (2.8)$$

разделил действительную и мнимую части УШ:

$$\Delta \alpha - \alpha \left(\frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \alpha U - \frac{2m}{\hbar} \frac{\partial \beta}{\partial t} \alpha = 0, \quad (2.9)$$

$$\alpha \Delta \beta + 2 \frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{r}} + \frac{2m}{\hbar} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0 \quad (2.10)$$

Но

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(\alpha^2 \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{r}} \right) \equiv \alpha^2 \Delta \beta + 2\alpha \frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{r}} \quad (2.11)$$

и уравнение (2.10) немедленно превращается в уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \alpha^2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(\frac{\alpha^2 \hbar}{m} \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{r}} \right) = 0 \quad (2.12)$$

если ввести идентификацию плотности и скорости

$$\rho = \alpha^2, \quad (2.13)$$

$$\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\beta \hbar / m) \quad (2.14)$$

Идентификация скорости в (2.14) вполне очевидна, поскольку для одномерного потока

$$v = \frac{\partial}{\partial x} (\beta \hbar / m) = \frac{\hbar}{m} \frac{\partial}{\partial x} \left[-\frac{1}{\hbar} (E_k t - px) \right] = \\ = \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial x} (px) = v_\phi,$$

где v_ϕ есть фазовая скорость. Условие (2.14)

означает существование потенциала течения $\phi = \beta \hbar / m$ (2.15)

В результате появляется система двух гидродинамических уравнений:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} v^2 = -\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(U - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \right) \quad (2.17)$$

Но

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta \alpha^2}{2\alpha^2} - \frac{1}{\alpha^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \quad (2.18)$$

и соотношение (2.18) трансформирует (2.17) в частный случай эйлеровского уравнения движения

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}) \mathbf{v} = -\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} U^*, \quad (2.19)$$

где введен эффективный потенциал

$$U^* = U - \frac{\hbar^2}{4m\rho} \left[\Delta \rho - \frac{1}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \right]. \quad (2.20)$$

Аддитивная квантовая часть потенциала может быть записана в форме Боме

$$\frac{\hbar^2}{2m\sqrt{\rho}} \Delta \sqrt{\rho} = \frac{\hbar^2}{4m\rho} \left[\Delta \rho - \frac{1}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \right] \quad (2.21)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} U^* &= U + U_{qu} = U - \frac{\hbar^2}{2m\sqrt{\rho}} \Delta \sqrt{\rho} = \\ &= U - \frac{\hbar^2}{4m\rho} \left[\Delta \rho - \frac{1}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (2.22)$$

Некоторые замечания:

а) Уравнение Шредингера преобразуется в гидродинамическую форму без каких либо дополнительных предположений. Важно отметить, что численные методы гидродинамики хорошо развиты, что позволило еще в семидесятых годах прошлого столетия провести обширное математическое моделирование квантовых процессов на гидродинамической основе (см., например, [5, 15]).

б) УШ сводится к уравнению неразрывности и уравнению Эйлера с дополнительным потенциалом, пропорциональным \hbar^2 . Физический смысл и происхождение потенциала Боме будут рассмотрены в этой статье (см. также [16]).

в) В результате во многих работах используется паллиативный подход, когда в классическую, по сути, систему гидродинамических уравнений (включая уравнение энергии) «вставляется» потенциал Боме.

д) Несмотря на эйлеровскую форму уравнения Шредингера обратимость в УШ наступает при замене $t \rightarrow -t$ только при

одновременном переходе к комплексно сопряженным функциям. Иными словами, «вывод» УШ из (2.1) при $\psi = e^{i(\omega t - kx)}$ приводит к другим гидродинамическим уравнениям:

$$-\partial \rho / \partial t + \text{div } \rho \bar{\mathbf{v}} = 0 \quad (2.23)$$

$$-\frac{\partial \bar{\mathbf{v}}}{\partial t} + (\bar{\mathbf{v}} \nabla) \bar{\mathbf{v}} = -\frac{1}{m} \nabla U^* \quad (2.24)$$

Это означает, что УШ в неявной форме содержит аппроксимацию против направления стрелы времени. Указанный факт связан с существованием теоремы Пуанкаре-Цермело, допускающей возвращение любой физической системы, подчиняющейся законам Ньютона, в первичное состояние.

Рассмотрим теперь с позиций нелокальной физики основные этапы вывода уравнения Шредингера из уравнения Лиувилля (см. также [16,17]). Исходным уравнением является уравнение Лиувилля, записанное относительно одночастичной функции распределения $f(x, p, t)$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial x} + F(x) \frac{\partial f}{\partial p} = 0 \quad (2.25)$$

Уравнение (2.25) есть бесстолкновительное уравнение Больцмана, которое в принципе не может описывать диссипативные процессы. Внешняя сила $F(x) = -\frac{\partial U(x)}{\partial x}$ действует на единицу массы

частицы m . Вводим:

а) классическую амплитуду вероятности $\Psi(x, t)$ для которой

$$|\Psi(x, t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, p, t) dp \quad (2.26)$$

вообще говоря, $\Psi(x, t)$ есть комплексная функция;

б) преобразование Фурье вигнеровского типа

$$T[f](x, y, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, p, t) e^{\frac{2ipy}{\alpha}} dp \quad (2.27)$$

с параметром α .

Преобразование $T[f](x, y, t)$ вводит искусственную пространственную нелокальность в физическую систему без введения нелокальности во времени. Преобразование $T[f](x, y, t)$ имеет физический смысл, если $y \approx 0$.

В [17] показано, что преобразование $T[f](x, y, t)$ при $y \neq 0$ может быть записано так

$$T[f](x, y, t) = \Psi^*(t, x - y)\Psi(t, x + y) \quad (2.28)$$

Следующим шагом является вычисление производной

$$\frac{\partial}{\partial t} T[f](x, y, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(x, p, t)}{\partial t} e^{\frac{2ipy}{\alpha}} dp \quad (2.29)$$

с использованием уравнения Лиувилля:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} T[f](x, y, t) = \\ = - \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial x} + F(x) \frac{\partial f}{\partial p} \right] e^{\frac{2ipy}{\alpha}} dp \end{aligned} \quad (2.30)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} T[f](x, y, t) = \frac{i\alpha}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left[f e^{\frac{2ipy}{\alpha}} \right] dp + \\ + F(x) \frac{2iy}{\alpha} T[f](x, y, t) \end{aligned} \quad (2.31)$$

Уравнение (2.31) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} i\alpha \frac{\partial}{\partial t} T[f](x, y, t) = - \frac{\alpha^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \times \\ \times T[f](x, y, t) - 2yF(x)T[f](x, y, t) \end{aligned} \quad (2.32)$$

его решение может быть найдено методом возмущений (Приложение 1)

$$T[f](t, x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} T_n[f](t, x) y^n \quad (2.33)$$

Авторы [17] преобразуют (2.32), используя подстановку:

$$s = x - y, \quad r = x + y, \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} i\alpha \frac{\partial}{\partial t} T[f](r, s, t) = \left[- \frac{\alpha^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\partial^2}{\partial s^2} \right) - \right. \\ \left. - (r - s)F\left(\frac{r+s}{2}\right) \right] T[f](r, s, t) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Из (2.28) имеем

$$T[f](s, r, t) = \Psi^*(t, s)\Psi(t, r) \quad (2.36)$$

Следовательно из (2.35)

$$\begin{aligned} \Psi^*(t, s) \left[i\alpha \frac{\partial \Psi(t, r)}{\partial t} + \frac{\alpha^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(t, r)}{\partial r^2} - \right. \\ \left. - V(r)\Psi(t, r) \right] = \Psi(t, r) \left[-i\alpha \frac{\Psi^*(t, s)}{\partial t} + \right. \\ \left. + \frac{\alpha^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*(t, s)}{\partial s^2} - V(s)\Psi^*(t, s) \right] \end{aligned} \quad (2.37)$$

После введения обозначения

$$\begin{aligned} K(t, r) = i\alpha \frac{\partial \Psi(t, r)}{\partial t} + \frac{\alpha^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(t, r)}{\partial r^2} - \\ - V(r)\Psi(t, r) \end{aligned} \quad (2.38)$$

уравнение (2.37) переписывается в виде

$$\Psi^*(t, s)K(t, r) = \Psi(t, r)K^*(t, s) \quad (2.39)$$

и удовлетворяется тождественно, если

$$\begin{aligned} K(t, r) = i\alpha \frac{\partial \Psi(t, r)}{\partial t} + \frac{\alpha^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(t, r)}{\partial r^2} - \\ - V(r)\Psi(t, r) = 0 \end{aligned} \quad (2.40)$$

Предположение

$$\begin{aligned} K(t, r) = i\alpha \frac{\partial \Psi(t, r)}{\partial t} + \frac{\alpha^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(t, r)}{\partial r^2} - \\ - V(r)\Psi(t, r) = 0 \end{aligned}$$

означает с физической точки зрения переход в окончательных уравнениях к локальной пространственной аппроксимации нелокальных уравнений.

Очевидно, уравнение (2.40) есть уравнение Шредингера, если произвольный параметр α совпадает с постоянной Планка \hbar а амплитуда $\Psi(x, t)$ трансформируется в волновую функцию $\psi(x, t)$.

3. Обобщенные уравнения квантовой гидродинамики, уравнение Шредингера как частный случай обобщенных уравнений квантовой гидродинамики.

Суммируем выводы принципиального значения из предыдущего рассмотрения:

1) Квантовая гидродинамика Маделунга эквивалентна уравнению Шредингера и соответствует гидродинамическому описанию квантовой системы в форме уравнения Эйлера и уравнения неразрывности. Уравнение Шредингера становится следствием уравнения Лиувилля после искусственного введения пространственной нелокальности и последующего перехода к локальному пределу.

2) Обобщенная больцмановская физическая кинетика использует строгую аппроксимацию нелокальных эффектов во времени и в пространстве и после перехода к локальной аппроксимации нелокальных эффектов приводит к параметру τ , который на квантовом уровне отвечает принципу неопределенности «время-энергия».

3) Нелокальность в квантовой механике имеет принципиальный характер и связана с существованием принципа неопределенности, указывающего ограничения механического описания при моделировании систем, обладающих и волновыми свойствами. Обобщенные уравнения гидродинамики должны приводить к уравнению Шредингера как глубокому частному случаю ОГУ.

Далее мы намерены перечислить в явной форме все предположения, которые должны быть сделаны при преобразовании ОГУ для

перехода к уравнению Шредингера. На финальном шаге для простоты мы используем одномерную модель без учета внешних сил. Следуя обозначениям монографии, [10] запишем уравнения Маделунга в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho \mathbf{v}_0 = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 = -\frac{\rho}{m} \nabla U^* \quad (3.2)$$

где \mathbf{v}_0 – гидродинамическая скорость и U^* – потенциал

$$U^* = U + U_{\text{кв}} = U - \frac{\hbar^2}{2m\sqrt{\rho}} \Delta \sqrt{\rho} = U - \frac{\hbar^2}{4m\rho} \left[\Delta \rho - \frac{1}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \right] \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho v_{0\beta} - \tau \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_{0\beta}) + \frac{\partial}{\partial r_\alpha} (p \delta_{\alpha\beta} + \rho v_0^2 \delta_{\alpha\beta}) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left\{ p \delta_{\alpha\beta} + \rho v_{0\alpha} v_{0\beta} - \right. \\ & \left. - \tau \left[\frac{\partial}{\partial t} (p \delta_{\alpha\beta} + \rho v_{0\alpha} v_{0\beta}) + \frac{\partial}{\partial r_\gamma} (p \delta_{\alpha\gamma} v_{0\beta} + p v_{0\alpha} \delta_{\beta\gamma} + \right. \right. \\ & \left. \left. + p v_{0\gamma} \delta_{\alpha\beta} + \rho v_{0\alpha} v_{0\beta} v_{0\gamma}) \right] \right\} = 0, \end{aligned} \quad (3.5)$$

в уравнении (3.5) использовано правило Эйнштейна суммирования по индексам $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$, p – статическое давление. Уравнение энергии:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ 3p + \rho v_0^2 - \tau \left[\frac{\partial}{\partial t} (3p + \rho v_0^2) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\mathbf{v}_0 (\rho v_0^2 + 5p)) \right] \right\} + \\ & + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \mathbf{v}_0 (\rho v_0^2 + 5p) - \right. \\ & \left. - \tau \left[\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{v}_0 (\rho v_0^2 + 5p)) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(\bar{I} p v_0^2 + \rho v_0^2 \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + 7 p \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + 5 \bar{I} \frac{p^2}{\rho} \right) \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Шаг 2. Переходим к одномерной модели в обобщенных уравнениях Эйлера.

В дальнейшем вводим обозначение $\tau = \tau^{(qu)}$, соответствующее выбору нелокального параметра на квантовом уровне.

Уравнение неразрывности:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho - \tau^{(qu)} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_0) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho v_0 - \tau^{(qu)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_0) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_0^2) + \frac{\partial p}{\partial x} \right] \right\} = 0, \end{aligned} \quad (3.7)$$

Уравнение движения:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho v_0 - \tau^{(qu)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_0) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_0^2) + \frac{\partial p}{\partial x} \right] \right\} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho v_0^2 + p - \tau^{(qu)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_0^2 + p) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_0^3 + 3 p v_0) \right] \right\} = 0, \end{aligned} \quad (3.8)$$

Форма (3.1)-(3.3) наиболее удобна для последующих преобразований.

Обобщенные уравнения нелокальной гидродинамики в самом общем случае выведены в [10]. Следуем сформулированной программе и цели исследования.

Шаг 1. Записываем ОГУ для однокомпонентной среды в отсутствие внешних сил.

Уравнение неразрывности

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho - \tau \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{v}_0) \right) \right\} + \\ & + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \rho \mathbf{v}_0 - \tau \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}_0) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0) + \frac{\partial p}{\partial \mathbf{r}} \right) \right\} = 0, \end{aligned} \quad (3.4)$$

уравнение движения

Уравнение энергии:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho v_0^2 + 3p - \tau^{(qu)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_0^2 + 3p) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_0^3 + 5pv_0) \right] \right\} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho v_0^3 + 5pv_0 - \tau^{(qu)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_0^3 + 5pv_0) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_0^4 + \right. \right. \\ & \left. \left. + 8pv_0^2 + 5\frac{p^2}{\rho}) \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Шаг 3. Следуя модели Шредингера-Маделунга, опускаем все временные нелокальные члены в ОГУ.

Уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho v_0 - \tau^{(qu)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_0) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_0^2) + \frac{\partial p}{\partial x} \right] \right\} = 0, \quad (3.10)$$

уравнение движения:

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \rho v_0 \} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho v_0^2 + p - \tau^{(qu)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_0^2 + p) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_0^3 + 3pv_0) \right] \right\} = 0, \quad (3.11)$$

уравнение энергии:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \{ \rho v_0^2 + 3p \} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho v_0^3 + 5pv_0 - \tau^{(qu)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_0^3 + 5pv_0) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_0^4 + \right. \right. \\ & \left. \left. + 8pv_0^2 + 5\frac{p^2}{\rho}) \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Шаг 4. Следуя модели Шредингера-Маделунга, опускаем все члены, содержащие статическое давление.

Уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left\{ \rho v_0 - \tau^{(qu)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_0) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_0^2) \right] \right\} \right\} = 0, \quad (3.13)$$

уравнение движения:

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \rho v_0 \} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho v_0^2 - \tau^{(qu)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_0^2) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_0^3) \right] \right\} = 0, \quad (3.14)$$

уравнение энергии:

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \rho v_0^2 \} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho v_0^3 - \tau^{(qu)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_0^3) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_0^4) \right] \right\} = 0. \quad (3.15)$$

Последующие упрощения системы уравнений будут сделаны после оценки нелокального параметра $\tau^{(qu)}$ из принципа неопределенности Гейзенберга

$$\sqrt{(\Delta x)^2} \sqrt{(\Delta p_x)^2} \geq \hbar/2 \quad (3.16)$$

или

$$\sqrt{p_x^2} \sqrt{x^2} \geq \hbar/2 \quad (3.17)$$

Используем оценку

$$m u x \cong \hbar/2, \quad \frac{m u^2 x}{2 u} \cong \frac{\hbar}{4}, \quad (3.18)$$

$$E \tau^{(qu)} \cong \frac{\hbar}{4},$$

$$\tau^{(qu)} \cong \frac{1}{4\omega} = \frac{1}{4uk} = \frac{\lambda}{8\pi u},$$

где u есть скорость вдоль оси x . Теперь сформулируем следующий шаг.

Шаг 5. Следуя модели Шредингера-Маделунга, опускаем явную зависимость от времени в нелокальных членах.

Уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho u - \tau^{(qu)} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^2) \right] = 0, \quad (3.19)$$

уравнение движения:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) + \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho u^2 - \tau^{(qu)} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^3) \right] = 0, \quad (3.20)$$

уравнение энергии:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u^2) + \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho u^3 - \tau^{(qu)} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^4) \right] = 0. \quad (3.21)$$

На этом шаге запишем также уравнения Маделунга в избранных обозначениях и предположениях.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho u) = 0 \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^2) = \frac{\hbar^2}{4m^2} \rho \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - \frac{1}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.23)$$

Шаг 6. Следуя модели Шредингера-Маделунга редуцируем систему трех уравнений к системе гидродинамических уравнений неразрывности и движения.

Это предположение приводит к дополнительному условию, следующему из уравнения энергии (3.23).

$$\rho u^3 = \tau^{(qu)} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^4) \quad (3.24)$$

В этом случае уравнение энергии (3.23) сводится к соотношению

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u^2) = 0. \quad (3.25)$$

или

$$\rho u^2 = C(x). \quad (3.26)$$

Закон сохранения энергии $\rho u^2 = C(x)$ не выводит за пределы аппроксимации при сформулированных предположениях. Более того, пространственная зависимость энергии содержится в уравнениях (3.19), (3.20).

Далее будет показано, что шаг 6 и условие (3.24) ведут к появлению потенциала Бома. После подстановки условия (3.24) в уравнение (3.20) приходим к системе двух гидродинамических уравнений

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho u - \tau^{(qu)} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^2) \right] = 0, \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^2) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tau^{(qu)} \frac{\partial}{\partial x} \left[\tau^{(qu)} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^4) \right] \right\}, \quad (3.28)$$

Уравнение движения (3.28) может быть записано в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^2) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tau^{(qu)2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\rho u^4) + \tau^{(qu)} \frac{\partial \tau^{(qu)}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^4) \right\}, \quad (3.29)$$

Шаг 7. Следуя модели Шредингера-Маделунга опускаем нелокальные члены в уравнении неразрывности.

В результате получаем уравнение неразрывности, полностью совпадающее с уравнением неразрывности в системе Маделунга.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho u) = 0, \quad (3.30)$$

Преобразуем теперь производную

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial x^2}(\rho u^4) &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^4) = \frac{\partial}{\partial x} \left[u^4 \frac{\partial \rho}{\partial x} + 4u^3 \rho \frac{\partial u}{\partial x} \right] = \\
 &= u^4 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + 4u^3 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial x} + 12u^2 \rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 4u^3 \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x} + 4u^3 \rho \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \\
 &= u^4 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + 8u^3 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial x} + 12u^2 \rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 4u^3 \rho \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

Шаг 8. Сохраняем в уравнении движения только члены пропорциональные старшим степеням скорости.

После подстановки (3.31) в (3.29) находим

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tau^{(qu)^2} \left[u^4 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + 8u^3 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial x} \right] \right\} + \\
 &+ \frac{\partial}{\partial x} \left[\tau^{(qu)} \frac{\partial \tau^{(qu)}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^4) \right]
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

Шаг 9. Проводим оценку членов с помощью уравнения неразрывности (3.30), записанного для квазистационарного случая.

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) = 0, \quad u \frac{\partial \rho}{\partial x} = -\rho \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x}, \tag{3.33}$$

В результате из (3.32), (3.33) имеем:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tau^{(qu)^2} u^4 \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 8 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} + \\
 &+ \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tau^{(qu)} \frac{\partial \tau^{(qu)}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^4) \right\}
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

Шаг 10. Пренебрегаем изменением $\tau^{(qu)}$ в пространстве.

Из уравнения (3.34) следует

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tau^{(qu)^2} u^4 \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 8 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} \tag{3.35}$$

Шаг 11. Вводим оценку для $\tau^{(qu)}$ в явной форме в уравнение движения.

Используя (3.18) и соотношение де Бройля $p = h / \lambda$, находим

$$\tau^{(qu)} \cong \frac{1}{4\omega} = \frac{1}{4uk} = \frac{\lambda}{8\pi u}, \quad \tau^{(qu)^2} u^4 = \left(\frac{\lambda}{8\pi u} \right)^2 u^4 = \left(\frac{\lambda p}{8\pi m} \right)^2 = \left(\frac{\hbar}{4m} \right)^2 \tag{3.36}$$

Из (3.35), (3.36) следует:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\hbar^2}{16m^2} \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 8 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} \tag{3.37}$$

Перепишем (3.37) в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \frac{\hbar^2}{16m^2} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 8 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} \tag{3.38}$$

и после очевидного дифференцирования в (3.38):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \rho \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1}{\rho} \frac{\hbar^2}{16 m^2} \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 8 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} + \\ + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\hbar^2}{16 m^2} \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 8 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (3.39)$$

Последним членом в (3.39) можно пренебречь. Действительно

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \rho \frac{\hbar^2}{4 m^2} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1}{\rho} \left[0.25 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 2 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} + \\ + \frac{\hbar^2}{16 m^2} \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\ln \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) - 8 \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial x} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.40)$$

и, опуская производные от логарифмических членов, находим

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \frac{\hbar^2}{4 m^2} \rho \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1}{\rho} \left[0.25 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 2 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.41)$$

Сравним теперь уравнение (3.41), полученное из уравнений нелокальной гидродинамики, с квантовым уравнением движения Маделунга, которое перепишем здесь еще раз:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \frac{\hbar^2}{4 m^2} \rho \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - \frac{1}{2 \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.42)$$

Уравнения (3.41) и (3.42) могут быть переписаны в унифицированной форме

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \frac{\hbar^2}{4 m^2} \rho \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1}{\rho} \left[\gamma \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - \delta \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.43)$$

где численные коэффициенты $\gamma = 1$, $\delta = 0.5$ соответствуют уравнению Шредингера.

Таким образом, условие (3.24) $\rho u^3 = \tau^{(qu)} \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^4)$ при $\gamma = 1$, $\delta = 0.5$ ведет к потенциалу Бома, отражающего «последние следы» опущенного уравнения энергии. Иными словами, потенциал Бома отражает условие отсутствия диссипации в частном случае, когда $\gamma = 1$, $\delta = 0.5$.

Отказ от некоторых предположений, сформулированных выше, приводит к изменению численных коэффициентов γ, δ (3.43). Рассмотрим, например, возможную координатную зависимость нелокальной величины $\tau^{(qu)}$. Подставляя (3.36) в (3.34) находим после дифференцирования (без учета возможной пространственной зависимости длины волны частицы):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\hbar^2}{16 m^2} \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 8 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} - \\ - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tau^{(qu)} \frac{\lambda}{8 \pi u^2} \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^4) \right\} \end{aligned} \quad (3.44)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\hbar^2}{16 m^2} \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 8 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} - \\ - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tau^{(qu)2} \frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^4) \right\} \end{aligned} \quad (3.45)$$

После преобразований приходим к соотношению, аналогичному (3.41), но с другими численными коэффициентами γ, δ .

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \frac{\hbar^2}{4m^2} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left[0.25 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 2.75 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.46)$$

Вывод: уравнение Шредингера является глубоким частным случаем обобщенных гидродинамических уравнений.

4. Обобщенные гидродинамические уравнения и теория солитонов.

Обобщенные гидродинамические уравнения позволяют решить многие задачи различных разделов физики в рамках унифицированной теории. Примеры подобных решений содержатся в монографии [10]. Здесь мы рассмотрим применение ОГУ в квантовой теории солитонов.

Рассмотрим уравнения (3.27), (3.28), полученные после шага 6.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho u - \tau^{(qu)} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^2) \right] = 0, \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tau^{(qu)} \frac{\partial}{\partial x} \left[\tau^{(qu)} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^4) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.2)$$

Предположим, что $\tau^{(qu)} = const$ и введем следующую систему масштабов:

$\rho_0, u_0, t_0 = \tau^{(qu)}, x_0 = u_0 t_0$. Запишем (4.1), (4.2) в безразмерном виде. Уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \tilde{t}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left[\tilde{\rho} \tilde{u} - \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} (\tilde{\rho} \tilde{u}^2) \right] = 0 \quad (4.3)$$

уравнение движения

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}} (\tilde{\rho} \tilde{u}) + \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} (\tilde{\rho} \tilde{u}^2) = \frac{\partial^3}{\partial \tilde{x}^3} (\tilde{\rho} \tilde{u}^4) \quad (4.4)$$

Будем искать волновые решения системы уравнений (4.3), (4.4), введем подвижную систему координат

$$\tilde{\xi} = \tilde{x} + \tilde{C} \tilde{t} \quad (4.5)$$

В этой новой координатной системе $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}(\tilde{\xi}, \tilde{t})$, $\tilde{u} = \tilde{u}(\tilde{\xi}, \tilde{t})$, и для новых переменных система имеет вид

$$\tilde{C} \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \tilde{t}} +$$

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left[\tilde{\rho} \tilde{u} - \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho} \tilde{u}^2) \right] = 0 \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho} \tilde{u}) + \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} (\tilde{\rho} \tilde{u}) + \\ + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho} \tilde{u}^2) = \frac{\partial^3}{\partial \tilde{\xi}^3} (\tilde{\rho} \tilde{u}^4) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Если уравнения (4.6), (4.7) допускают решения в виде солитонов, то в системе координат, движущейся с фазовой скоростью \tilde{C} , не может быть явной зависимости от времени. Из (4.6), (4.7) следует:

$$\tilde{C} \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left[\tilde{\rho} \tilde{u} - \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho} \tilde{u}^2) \right] = 0 \quad (4.8)$$

$$\tilde{C} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho} \tilde{u}) + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho} \tilde{u}^2) = \frac{\partial^3}{\partial \tilde{\xi}^3} (\tilde{\rho} \tilde{u}^4) \quad (4.9)$$

После однократного интегрирования:

$$(\tilde{u} + \tilde{C}) \tilde{\rho} = \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho} \tilde{u}^2) + \tilde{C}_1 \quad (4.10)$$

$$(\tilde{u} + \tilde{C}) \tilde{\rho} \tilde{u} = \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\xi}^2} (\tilde{\rho} \tilde{u}^4) + \tilde{C}_2 \quad (4.11)$$

Из законов сохранения следует, что константы \tilde{C}_1 и \tilde{C}_2 обращаются в нуль.

Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho} \tilde{u}^2) = (\tilde{u} + \tilde{C}) \tilde{\rho} \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \tilde{\xi}^2} (\tilde{\rho} \tilde{u}^4) = (\tilde{u} + \tilde{C}) \tilde{\rho} \tilde{u} \quad (4.13)$$

Дифференциальное уравнение (4.12) может быть записано в форме

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \ln \tilde{\rho} \tilde{u}^2 = \frac{\tilde{u} + \tilde{C}}{\tilde{u}^2} \quad (4.14)$$

и имеет следующее решение:

$$\tilde{\rho} \tilde{u}^2 = \tilde{C}_3 e^{\int \frac{\tilde{u} + \tilde{C}}{\tilde{u}^2} d\tilde{\xi}} \quad (4.15)$$

Преобразуем (4.13) подставив решение (4.15) в (4.13). Эта подстановка ведет к исключению переменной $\tilde{\rho}$. В результате

$$2\tilde{u}^2 \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left(\tilde{u} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}} \right) + (3\tilde{u}^2 + 2\tilde{C}\tilde{u}) \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{C}(\tilde{u} + \tilde{C}) = 0 \quad (4.16)$$

Система жестких уравнений (4.12), (4.16) может быть решена численными методами. Рассмотрим некоторые результаты численного интегрирования. Для решения задачи Коши необходимо три условия. Рис. 4.1 отвечает условиям: $\tilde{u}(0) = 1$, $\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}}(0) = -1$, $\tilde{\rho}(0) = 1$. Рис. 4.2 отвечает

условиям: $\tilde{u}(0) = 1$, $\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}}(0) = 1$, $\tilde{\rho}(0) = 1$;

Рис. 4.3 соответствует условиям: $\tilde{u}(100) = 1$, $\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}}(100) = -1$, $\tilde{\rho}(100) = 1$; Рис. 4.4 отвечает

условиям: $\tilde{u}(100) = 1$, $\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}}(100) = 1$, $\tilde{\rho}(100) = 1$. Во

всех случаях безразмерная фазовая скорость $\tilde{C} = 1$.

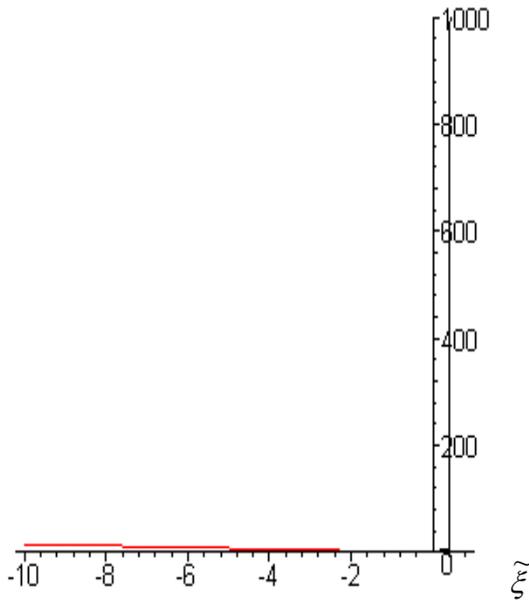


Рис. 4.1. $\tilde{u}(0) = 1, \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}}(0) = -1, \tilde{\rho}(0) = 1$

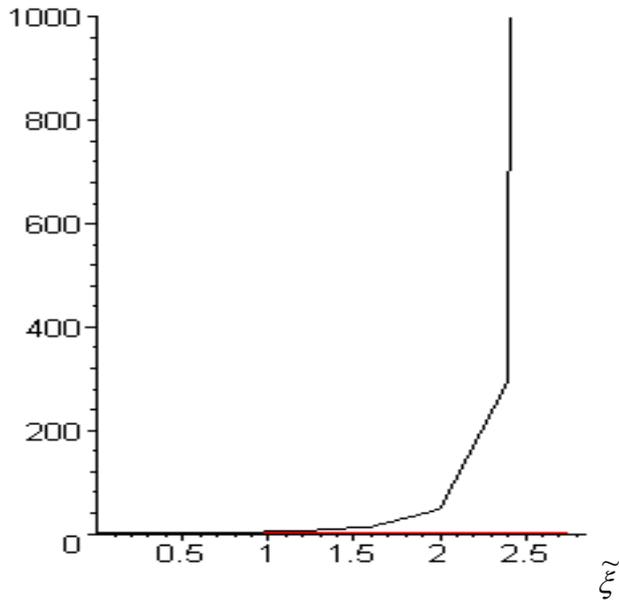


Рис. 4.2. $\tilde{u}(0) = 1, \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}}(0) = 1, \tilde{\rho}(0) = 1$

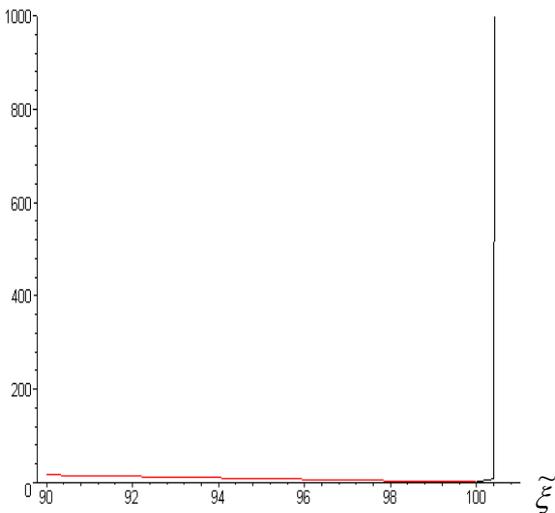


Рис. 4.3. $\tilde{u}(100) = 1, \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}}(100) = -1, \tilde{\rho}(100) = 1$

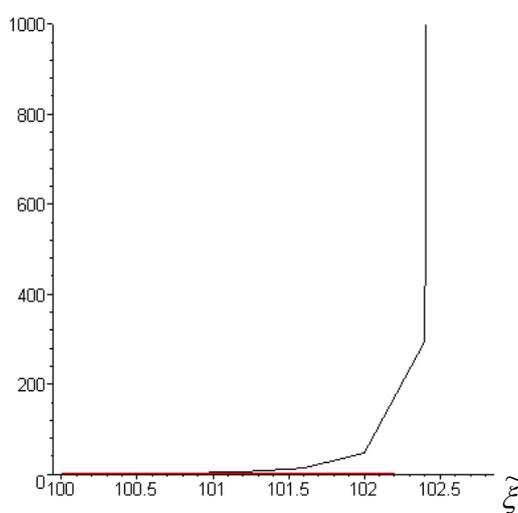


Рис. 4.4. $\tilde{u}(100) = 1, \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}}(100) = 1, \tilde{\rho}(100) = 1$

Все графики содержат зависимость безразмерных плотности $\tilde{\rho}$ и скорости \tilde{u} от $\tilde{\xi}$. Во всех случаях плотность – практически вертикальная линия, в избранной системе координат кривая \tilde{u} расположена в близкой окрестности оси абсцисс. Все взрывные решения демонстрируют решения типа солитонов для уравнений (4.1), (4.2).

Заключение.

Установлено, что теория процессов переноса (включая квантовую механику) может быть представлена в виде унифицированной теории в рамках нелокального физического описания. В частности, обобщенные гидродинамические уравнения являются весьма эффективным средством решения широкого класса физических задач, включая проблемы квантовой механики.

Приложение 1. Метод возмущений решения уравнений относительно $T[f]$.

Рассмотрим решение уравнения (2.32) методом возмущений. Уравнение (2.32) справедливо только при малых y , более того, функция $T[f]$ приобретает физический смысл только при $y = 0$. Разложим $T[f]$ в ряд

$$T[f](t, x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} T_n[f](t, x) y^n \quad (\text{A.1})$$

Подставим (A.1) в уравнение (2.32)

$$i\alpha \frac{\partial}{\partial t} T[f](x, y, t) = -\frac{\alpha^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} T[f](x, y, t) -$$

$$\Psi^*(t, x - y) = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi_n^*(t, x) (-y)^n = \Psi_0^*(t, x) - \left(\frac{\partial \Psi_0^*}{\partial x} \right)_{y=0} y + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Psi_0^*}{\partial x^2} \right)_{y=0} y^2 - \dots, \quad (\text{A.6})$$

$$\Psi(t, x + y) = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi_n(t, x) y^n = \Psi_0(t, x) + \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial x} \right)_{y=0} y + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial x^2} \right)_{y=0} y^2 + \dots \quad (\text{A.7})$$

следовательно

$$T_1(x, t) = \Psi_0^*(t, x) \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial x} \right)_{y=0} - \Psi_0(t, x) \left(\frac{\partial \Psi_0^*}{\partial x} \right)_{y=0} \quad (\text{A.8})$$

Из (A.8) следует, что $T_1(x, t)$ есть чисто мнимая величина, поскольку

$-2yF(x)T[f](x, y, t)$ и приравняем члены при одинаковых степенях y ; находим

для y^0

$$i \frac{\partial}{\partial t} T_0[f](x, t) + \frac{\alpha}{2m} \frac{\partial}{\partial x} T_1[f](x, t) = 0 \quad (\text{A.2})$$

для y^1

$$i\alpha \frac{\partial}{\partial t} T_1[f](x, t) = -\frac{\alpha^2}{m} \frac{\partial}{\partial x} T_2[f](x, t) - 2F(x)T_0[f](x, t) \quad (\text{A.3})$$

для y^2

$$i\alpha \frac{\partial}{\partial t} T_2[f](x, t) = -\frac{3\alpha^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} T_3[f](x, t) - 2F(x)T_1[f](x, t) \quad (\text{A.4})$$

Как видим, последовательные приближения приводят к цепочке уравнений и первые звенья этой цепи есть уравнения (A.2) – (A.4).

Коэффициенты разложения (A.1) являются, вообще говоря, комплексными функциями с одним исключением, касающимся коэффициента $T_0[f](x, t)$, поскольку

$$T[f](x, y = 0, t) = T_0[f](x, t) = |\Psi(x, t)|^2$$

Обозначив через ρ вещественную плотность вероятности ($|\Psi(x, t)|^2 = \rho$), находим из (A.2)

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) + \frac{\alpha}{2m} \frac{\partial}{\partial x} T_1[f](x, t) = 0 \quad (\text{A.5})$$

Но (см. (2.28))

$$T[f](x, y, t) = \Psi^*(t, x - y) \Psi(t, x + y) \text{ и}$$

$$T_1(x, t) = \Psi_0^*(t, x) \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial x} \right)_{y=0} - \Psi_0(t, x) \left(\frac{\partial \Psi_0^*}{\partial x} \right)_{y=0} = \Psi_0^*(t, x) \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial x} \right)_{y=0} - \left[\Psi_0^*(t, x) \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial x} \right)_{y=0} \right]^* \quad (\text{A.9})$$

Этот результат совпадает с уравнением (A.5), из которого следует

$$\frac{\partial}{\partial x} T_1^{real}[f](x, t) = 0 \quad (\text{A.10})$$

или

$$T_1^{real}[f](x, t) = const \quad (\text{A.11})$$

Следовательно, $const = 0$ в (A.11) и уравнение (A.5) приобретает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) + \frac{\alpha}{2m} \frac{\partial}{\partial x} T_1^{imagine}[f](x, t) = 0 \quad (\text{A.12})$$

поскольку

$$T_1[f](x, t) = iT_1^{imagine}[f](x, t) \quad (\text{A.13})$$

Из (A.5), (A.8) находим

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) + \frac{\alpha}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left[\Psi_0^*(t, x) \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial x} \right)_{y=0} - \Psi_0(t, x) \left(\frac{\partial \Psi_0^*}{\partial x} \right)_{y=0} \right] = 0 \quad (\text{A.14})$$

или

$$i \Psi_0(t, x) \frac{\partial}{\partial t} \Psi_0^*(t, x) + i \Psi_0^*(t, x) \frac{\partial}{\partial t} \Psi_0(t, x) + \frac{\alpha}{2m} \left[\Psi_0^*(t, x) \left(\frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial x^2} \right)_{y=0} - \Psi_0(t, x) \left(\frac{\partial^2 \Psi_0^*}{\partial x^2} \right)_{y=0} \right] = 0 \quad (\text{A.15})$$

Уравнение (A.15) удовлетворяется тождественно, если

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_0(t, x) + \frac{\alpha}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial x^2} \right)_{y=0} = 0 \quad (\text{A.16})$$

Уравнение (A.16) есть уравнение Шредингера первого приближения.

Для второго приближения (см. (A.3), (A.8))

$$i\alpha \frac{\partial}{\partial t} \left[\Psi_0^* \frac{\partial \Psi_0}{\partial x} - \Psi_0 \frac{\partial \Psi_0^*}{\partial x} \right] = -\frac{\alpha^2}{m} \frac{\partial}{\partial x} T_2[f](x, t) - 2F(x) T_0[f](x, t) \quad (\text{A.17})$$

и

$$T_2(x, t) = \frac{1}{2} \Psi_0^*(t, x) \left(\frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial x^2} \right)_{y=0} + \frac{1}{2} \Psi_0(t, x) \left(\frac{\partial^2 \Psi_0^*}{\partial x^2} \right)_{y=0} - \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial x} \right)_{y=0} \left(\frac{\partial \Psi_0^*}{\partial x} \right)_{y=0} \quad (\text{A.18})$$

После подстановки (A.18) в уравнение (A.17)

$$i\alpha \frac{\partial}{\partial t} \left[\Psi_0^* \frac{\partial \Psi_0}{\partial x} - \Psi_0 \frac{\partial \Psi_0^*}{\partial x} \right] = -\frac{\alpha^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left[\Psi_0^* \frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial x^2} + \Psi_0 \frac{\partial^2 \Psi_0^*}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial \Psi_0}{\partial x} \frac{\partial \Psi_0^*}{\partial x} \right] - 2F(x) \Psi_0^* \Psi_0 \quad (\text{A.19})$$

Рассмотрим уравнение

$$i\alpha \frac{\partial}{\partial t} \left[\Psi_0^* \frac{\partial \Psi_0}{\partial x} \right] = -\frac{\alpha^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left[\Psi_0^* \frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial x^2} - \frac{\partial \Psi_0}{\partial x} \frac{\partial \Psi_0^*}{\partial x} \right] - F(x) \Psi_0^* \Psi_0 \quad (\text{A.20})$$

Сопряженное уравнение может быть записано так

$$-i\alpha \frac{\partial}{\partial t} \left[\Psi_0 \frac{\partial \Psi_0^*}{\partial x} \right] = -\frac{\alpha^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left[\Psi_0 \frac{\partial^2 \Psi_0^*}{\partial x^2} - \frac{\partial \Psi_0^*}{\partial x} \frac{\partial \Psi_0}{\partial x} \right] - F(x) \Psi_0^* \Psi_0 \quad (\text{A.21})$$

Суммирование уравнений (А.20), (А.21) приводит к уравнению (А.19). Из уравнения (А.20) следует уравнение, которое может быть названо уравнением Шредингера второго приближения:

$$i\alpha \frac{\partial \Psi_0^*}{\partial t} \frac{\partial \Psi_0}{\partial x} + i\alpha \Psi_0^* \frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial t \partial x} = -\frac{\alpha^2}{2m} \left[\Psi_0^* \frac{\partial^3 \Psi_0}{\partial x^3} - \frac{\partial \Psi_0}{\partial x} \frac{\partial^2 \Psi_0^*}{\partial x^2} \right] - F(x) \Psi_0 \Psi_0^* \quad (\text{A.22})$$

Уравнение (А.22) может быть также записано в виде

$$i\alpha \frac{\partial \ln \Psi_0^*}{\partial t} \frac{\partial \Psi_0}{\partial x} + i\alpha \frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial t \partial x} = -\frac{\alpha^2}{2m} \left[\frac{\partial^3 \Psi_0}{\partial x^3} - \frac{1}{2\rho} \frac{\partial \Psi_0^2}{\partial x} \frac{\partial^2 \Psi_0^*}{\partial x^2} \right] - F(x) \Psi_0 \quad (\text{A.23})$$

Как видим, уравнение Шредингера второго приближения есть нелинейное уравнение третьего порядка по пространству, содержащее перекрестные производные «время-пространство» и производную по времени от логарифмического члена.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Boltzmann, L. "Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekullen" / L. Boltzmann // Sitz. Ber. Kaiserl. Akad. Wiss. – 1872. – В. 66, № 2. – S. 275.
2. Boltzmann, L. Vorlesungen über Gastheorie / L. Boltzmann. – Leipzig : Verlag von Johann Barth, 1912. – 554 s.
3. Chapman, S. The Mathematical Theory of Non-uniform Gases / S. Chapman, T. G. Cowling. – Cambridge : At the University Press, 1952. – 510 p.
4. Hirschfelder, I. O. Molecular Theory of Gases and Liquids / I. O. Hirschfelder, Ch. F. Curtiss, R. B. Bird. – New York : John Wiley and sons, inc., London : Chapman and Hall, lim., 1954. – 929 p.
5. Алексеев, Б. В. Математическая кинетика реагирующих газов / Б. В. Алексеев. – М. : Наука, 1982. – 420 с.
6. Alekseev, B. V. The Generalized Boltzmann Equation, Generalized Hydrodynamic Equations and their Applications / B. V. Alekseev // Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. – 1994. – Vol. 349. – P. 417.
7. Alekseev, B. V. The generalized Bolt equation / B. V. Alekseev // Physica A. – 1995. – Vol. 216. – P. 459.
8. Alekseev, B. V. Physical principles of the generalized Boltzmann kinetic theory of gases / B. V. Alekseev // Physics-Uspokhi. – 2000. – Vol. 43, № 6. – P. 601.
9. Alekseev, B. V. Physical fundamentals of the generalized Boltzmann kinetic theory of ionized gases / B. V. Alekseev // Physics-Uspokhi. – 2003. – Vol. 46, № 2. – P. 139.
10. Alekseev, B. V. Generalized Boltzmann Physical Kinetics / B. V. Alekseev. – L. : Elsevier, 2004. – 368 p.
11. Klimontovich, Yu. L. About Necessity and Possibility of Unified Description of Hydrodynamic Processes / Yu. L. Klimontovich // Theoretical and Math. Physics. – 1992. – Vol. 92, № 2. – P. 312.
12. Bell, J. S. On the Einstein Podolsky Rosen paradox / J. S. Bell // Physics. – 1964. – Vol. 1. – P. 195.
13. Гриб, А. А. Неравенства Белла и экспериментальная проверка квантовых корреляций на макроскопических расстояниях / А. А. Гриб // Успехи физ. наук. – 1984. – Т. 142. – С. 619.
14. Rodimov, B. N. Auto-oscillating quantum mechanics / B. N. Rodimov. – Tomsk : The University Press, 1976. – 408 p.
15. Alekseev, B. V. Mathematical modeling of elastic interactions of fast electrons with atoms and molecules / B. V. Alekseev, A. I. Abakumov, V. S. Vinogradov // Communications on the applied mathematics. Computer Centre of the USSR Academy of sciences. Moscow, USSA, 1986. – М., 1986. – 68 p.
16. Alekseev, B. V. Generalized quantum hydrodynamics and principles of non-local physics / B. V. Alekseev // ArXiv. – 1 Sep. 2007. – 0709.0033.
17. Carnovalli Jr, E. On the connection between the Liouville equation and the Schroedinger equation / E. Carnovalli Jr, H. M. Franca // Arxiv. – 2006. – Vol. 217. – quant-ph/0512049.

КРАЕВЫЕ ЗАДАЧИ ДЛЯ ГИПЕРБОЛИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПЕРЕНОСА

Э.М. Карташов

В статье развиты новые представления о краевых задачах переноса для уравнений гиперболического типа.

Уравнение энергии для изотропных твердых тел

$$c\rho \frac{\partial T(M,t)}{\partial t} = -\operatorname{div} \bar{q}(M,t) + F(M,t) \quad (1)$$

$$M \in D, \quad t > 0,$$

где вектор $\bar{q} = -\lambda \operatorname{grad} T(M,t)$ имеет вид классической зависимости Фурье [1], приводит к уравнению параболического типа для нестационарного теплопереноса

$$\frac{\partial T(M,t)}{\partial t} = a\Delta T(M,t) + (1/c\rho)F(M,t) \quad (2)$$

$$M \in D, \quad t > 0,$$

и соответствующим для уравнения (2) краевым задачам с условиями

$$T(M,t)|_{t=0} = \Phi_0(M), \quad M \in \bar{D} \quad (3)$$

$$\beta_1 \frac{\partial T(M,t)}{\partial n} + \beta_2 T(M,t) = \varphi(M,t), \quad (4)$$

$$M \in S, \quad t \geq 0.$$

Здесь D – конечная (или частично ограниченная) выпуклая область изменения $M(x, y, z)$; S – кусочно-гладкая поверхность, ограничивающая область D ; \bar{n} – внешняя нормаль к S ; $\Omega = (M \in D, t > 0)$ – цилиндрическая область в фазовом пространстве (x, y, z, t) с основанием D при $t=0$. Входящие в (1)-(4) параметры, теплофизические характеристики среды, смысл которых общеизвестен [1]. Краевые функции в (2)-(4) принадлежат классу функций $F(M,t) \in C^0(\bar{\Omega})$, $\Phi_0(M) \in C^1(\Omega)$, $\varphi(M,t) \in C^0(S \times t \geq 0)$.

Искомое решение

$$T(M,t) \in C^2(\Omega) \cap C^0(\bar{\Omega});$$

$$\operatorname{grad}_M T(M,t) \in C^0(\bar{\Omega}), \quad \beta_1^2 + \beta_2^2 > 0.$$

В последние десятилетия в связи с изучением высокоинтенсивных (и других) процессов вырос интерес к гиперболическим моделям нестационарной теплопроводности на основе обобщенного закона Максвелла – Каттанео – Лыкова [2]

$$\bar{q}(M,t) = -\lambda \operatorname{grad} T(M,t) - \tau_r \frac{\partial \bar{q}(M,t)}{\partial t}, \quad (5)$$

$$M \in D, \quad t > 0,$$

учитывающего конечную скорость распространения тепла; τ_r – время релаксации теплового потока, связанное со скоростью распространения тепла v_T соотношением $v_T = \sqrt{a/\tau_r}$. Для металлов

$\tau_r = 10^{-11}$ с; для азота $\tau_r = 10^{-9}$ с; для аморфных тел (неорганические и органические стекла) τ_r достигает значений $(10^{-7} - 10^{-5})$ с; опытное измерение τ_r во многих случаях не представляется возможным. Скорость распространения тепла для стали $v_T = 1800$ м/с; для алюминия $v_T = 2930$ м/с; для азота $v_T = 150$ м/с. Для газов

в условиях сверхзвукового потока влияние конечной скорости распространения тепла на теплообмен становится заметным, подобное влияние может проявляться также при очень низких температурах (например в жидком гелии $v_T = 19$ м/с при $T = 1.4$ К) и даже при обычных температурах в твердых телах, когда в нестационарном процессе рассматривается малый период времени при резких тепловых воздействиях на поверхность твердого тела (например, в случае теплового удара, теория которого развита в [3]).

Соотношения (1) и (5) приводят к уравнению переноса гиперболического типа

$$\frac{\partial T(M,t)}{\partial t} = a\Delta T(M,t) - \tau_r \frac{\partial^2 T(M,t)}{\partial t^2} + (\tau_r/c\rho) \left(\frac{\partial F(M,t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau_r} F(M,t) \right), \quad (6)$$

$$M \in D, \quad t > 0$$

и соответствующим задачам обобщенного типа, имеющим обширные практические применения в различных вопросах науки и техники [3].

Обобщенные задачи переноса значительно отличаются от классических (2)-(4), являясь более сложными при нахождении аналитических решений этих задач. В то же

время, найденное решение во многих случаях содержит неточности как в самих функциональных конструкциях этих решений, так и в исходной постановке задачи. Для уравнения (6) чаще используются классические граничные условия (4), а не интегральная или эквивалентная ей форма записи граничных условий, вытекающая из обобщенного закона (5).

Эти вопросы мы разбираем ниже.

Рассмотрим вначале уравнение (6) при постоянных начальных условиях

$$T(M, t)|_{t=0} = T_0, \quad \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} \Big|_{t=0} = 0, \quad (7)$$

$$M \in \bar{D}.$$

Запишем соотношение (5) в скалярной форме:

$$q(M, t) = -\lambda_T \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} - \tau_r \frac{\partial q(M, t)}{\partial t}, \quad (8)$$

$$M \in \bar{D}, \quad t > 0,$$

где под $q(M, t)$ понимается проекция вектора \vec{q} на направление нормали \vec{n} . Из (8) находим:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(M, \tau)}{\partial n} \exp\left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_r}\right] d\tau = \\ & = \frac{1}{\lambda_T} \left[q(M, t) - q(M, 0) \exp\left(\frac{t}{\tau_r}\right) \right], \quad (9) \end{aligned}$$

$$M \in \bar{D}, \quad t \geq 0.$$

Базовое соотношение (9) используем для записи граничных условий.

Граничные условия 2 рода.

Пусть на поверхности S задан тепловой поток $q(M, t) = \varphi(M, t)$, $M \in S$, $t \geq 0$. При этом в (9) предполагается выполнение условия (следует из (7)):

$$q(M, t)|_{t=0} = \varphi(M, t)|_{t=0} = 0, \quad M \in S. \quad (10)$$

Интегральная форма записи граничного условия имеет вид

$$-\frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(M, \tau)}{\partial n} \exp\left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_r}\right] d\tau = \frac{1}{\lambda_T} \varphi(M, t) \quad (11)$$

$$M \in S, \quad t \geq 0;$$

дифференциальная форма, вытекающая из (8):

$$-\lambda_T \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} \Big|_{M \in S} = (1 + \tau_r \frac{\partial}{\partial t}) \varphi(M, t) \Big|_{M \in S} \quad (12)$$

$$t \geq 0.$$

Рассмотрим случай, когда

$$\varphi(M, t) \Big|_{M \in S} = \begin{cases} 0, & t = 0, \\ \varphi_0 = const, & t > 0. \end{cases} \quad (13)$$

Имеем следующие две эквивалентные

формы записи граничных условий 2 рода

$$-\frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(M, \tau)}{\partial n} \Big|_{M \in S} \exp\left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_r}\right] d\tau = \frac{1}{\lambda_T} \varphi_0, \quad (14)$$

$$t > 0,$$

$$-\lambda_T \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} \Big|_{M \in S} = (1 + \tau_r \delta(t)) \varphi_0, \quad (15)$$

$$t > 0,$$

где $\delta(t)$ – дельта-функция Дирака. Как видим, для условий (13) формальный переход от интегральной формы (11) к дифференциальной (12) может быть использован операционный метод (преобразование Лапласа).

Граничные условия 3 рода.

Рассмотрим нагрев или охлаждение области D через поверхность S средой температуры $\varphi_c(M, t)$; при этом считается (в силу (7))

$$\varphi_c(M, t) \Big|_{t=0} = T_0, \quad M \in S, \quad (16)$$

то есть в начальный момент времени область \bar{D} и окружающая среда находятся в тепловом равновесии. Интегральная форма записи граничного условия

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(M, \tau)}{\partial n} \exp\left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_r}\right] d\tau = \\ & = -h [T(M, t) - \varphi_c(M, t)], \quad (17) \end{aligned}$$

$$M \in S, \quad t \geq 0; \quad (h = \frac{\alpha}{\lambda_T})$$

Эквивалентная (17) дифференциальная форма

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} = -h(1 + \tau_r \frac{\partial}{\partial t}) [T(M, t) - \\ & - \varphi_c(M, t)], \quad M \in S, \quad t \geq 0 \end{aligned} \quad (18)$$

Рассмотрим случай, когда

$$\varphi_c(M, t) \Big|_{M \in S} = \begin{cases} T_0, & t = 0, \\ \varphi_c = const, & t > 0 \end{cases} \quad (19)$$

Имеем следующие две эквивалентные формы записи граничного условия

$$\frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(M, \tau)}{\partial n} \Big|_{M \in S} \exp\left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_r}\right] d\tau = \quad (20)$$

$$-h [T(M, t) \Big|_{M \in S} - \varphi_c], \quad t > 0$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} = -h \left\{ [T(M, t) - \varphi_c] + \right. \\ & \left. + \tau_r \left[\frac{\partial T(M, t)}{\partial t} + (T_0 - \varphi_c) \delta(t) \right] \right\}, \quad M \in S, \quad (21) \end{aligned}$$

$$t > 0.$$

Рассмотрим теперь область $D = (x > l, t > 0)$ этот случай часто встречается в приложениях и также требует ряда уточнений. Уравнение (6) для этого случая (при $F=0$) имеет вид

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \tau_r \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}, \quad (22)$$

$x > l, t > 0,$

Начальные условия имеют вид (7).

Граничные условия 2 рода ($q(M,t) = \varphi(M,t)$).

$$\frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(x,\tau)}{\partial x} \Big|_{x=l} \exp\left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_r}\right] d\tau = -\frac{1}{\lambda_T} \varphi(t), \quad (23)$$

$t \geq 0$

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=l} = -\frac{1}{\lambda_T} \left(1 + \tau_r \frac{d}{dt}\right) \varphi(t), \quad (24)$$

$t \geq 0.$

В (23)-(24) имеется в виду тепловой нагрев; при этом предполагается, что $\varphi(0)=0$.

Рассмотрим случай, когда

$$\varphi(t) = \begin{cases} 0, & t = 0, \\ \varphi_0 = const, & t > 0. \end{cases} \quad (25)$$

Имеем две эквивалентные формы записи граничных условий:

$$\frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(x,\tau)}{\partial x} \Big|_{x=l} \exp\left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_r}\right] d\tau = -\frac{1}{\lambda_T} \varphi_0, \quad (26)$$

$t > 0,$

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=l} = -\frac{1}{\lambda_T} (1 + \tau_r \delta(t)) \varphi_0, \quad t > 0. \quad (27)$$

Граничные условия 3 рода ($\varphi_c(t) =$ температура среды).

$$\frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(x,\tau)}{\partial x} \Big|_{x=l} \exp\left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_r}\right] d\tau = \quad (28)$$

$$= h \left[T(x,t) \Big|_{x=l} - \varphi_c(t) \right], \quad t \geq 0,$$

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=l} = h \left(1 + \tau_r \frac{d}{dt}\right) \left[T(x,t) \Big|_{x=l} - \right. \quad (29)$$

$$\left. - \varphi_c(t) \right], \quad t \geq 0.$$

Рассмотрим случай, когда

$$\varphi_c(t) = \begin{cases} T_0, & t = 0, \\ \varphi_c = const, & t > 0. \end{cases} \quad (30)$$

Имеем:

$$\frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(x,\tau)}{\partial x} \Big|_{x=l} \exp\left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_r}\right] d\tau = \quad (31)$$

$$= h \left[T(x,t) \Big|_{x=l} - \varphi_c \right], \quad t \geq 0,$$

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=l} = -h \left\{ \left[T(x,t) \Big|_{x=l} - \varphi_c \right] + \right. \quad (32)$$

$$\left. + \tau_r \left[\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \Big|_{x=l} + \delta(t)(T_0 - \varphi_c) \right] \right\}, \quad t > 0$$

Пусть теперь в начальный момент времени

$$T(M,t) \Big|_{t=0} = \Phi_0(M),$$

$$\frac{\partial T(M,t)}{\partial t} \Big|_{t=0} = \Phi_1(M), \quad M \in \bar{D}. \quad (33)$$

Для этого случая все соотношения для граничных условий выписываются из (8)-(9) при условии, что $q(M,0) \neq 0$.

Например, в случае граничных условий 3 рода;

$$\frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(M,\tau)}{\partial n} \Big|_{M \in S} \exp\left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_r}\right] d\tau = \quad (34)$$

$$= -h \left[T(M,t) - \varphi_c(M,t) \right] \Big|_{M \in S}, \quad t \geq 0;$$

$$\frac{\partial T(M,t)}{\partial n} \Big|_{M \in S} = -h \left(1 + \tau_r \frac{\partial}{\partial t}\right) \left[T(M,t) - \right. \quad (35)$$

$$\left. - \varphi_c(M,t) \right] \Big|_{M \in S},$$

Непрерывность искомого решения вплоть до границы области обеспечивается выполнением условия сопряжения

$$\frac{\partial \Phi_0(M)}{\partial n} \Big|_{M \in S} = -h \left\{ \left[\Phi_0(M) - \varphi_c(M,0) \right] \Big|_{M \in S} + \right. \quad (3$$

$$\left. + \tau_r \left[\Phi_1(M) - \frac{\partial \varphi_c(M,t)}{\partial t} \Big|_{t=0} \right] \Big|_{M \in S} \right\} \quad (6)$$

В противном случае условие (35) имеет место при $t > 0$.

Если $\Phi_0(M) \neq \varphi_c(M,0)$, то условие (34)

выполняется при $t > 0$; при $\Phi_0(M) = \varphi_c(M,0)$ условие сопряжения (36)

упрощается. Предельный переход в (17), (28), (34) при $(1/h) \rightarrow 0$ показывает, что граничные условия 1 рода сохраняют свою форму записи

$$T(M,t) = \varphi(M,t) \quad M \in S, \quad t \geq 0. \quad (37)$$

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов, Э. М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел / Э. М. Карташов. – М. : Высшая школа, 2001. – 550 с.
2. Подстригач, Я. С. Обобщенная термомеханика / Я. С. Подстригач, Ю. М. Коляно. – Киев : Наук. Думка, 1976. – 312 с.
3. Кудинов, В. А. Аналитические решения задач теплопереноса и термоупругости для многослойных конструкций / В. А. Кудинов, Э. М. Карташов, В. В. Калашников. – М. : Высшая школа, 2005. – 430 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФОРМОВАННОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА

*А.И. Гуляев, Ю.Н. Филатов, *А.К. Будыка*

Разработаны системы полимер-растворитель для получения электроформованных микро- и нановолокнистых материалов из полисульфона. Волокнистые материалы выдерживали длительное воздействие температуры до 150 °С при сохранении высокой эффективности фильтрации.

При возникновении аварийных ситуаций на атомных станциях возможен выброс горячего воздуха с радиоактивными высокодисперсными аэрозолями. По «Правилам устройства и эксплуатации систем вентиляции, важных для безопасности атомных станций» НП-036-02 Госатомнадзора РФ аэрозольные защитные фильтры должны выдерживать температуру до 150°С в присутствии паров воды и иметь эффективность фильтрации по наиболее проникающим частицам (0.34 мкм) не ниже 99.95% [1]. Поэтому разработка высокоэффективных термостойких аэрозольных фильтров является актуальной задачей.

Среди известных промышленных методов получения полимерных волокон и волокнистых структур на их основе электроформование нетканых волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) занимает особое место, отличаясь аппаратурной простотой и разнообразием получаемой продукции. По типу технологического процесса, ЭФВ-процесс относится к «сухому» способу формирования химических волокон, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется электрическими силами.

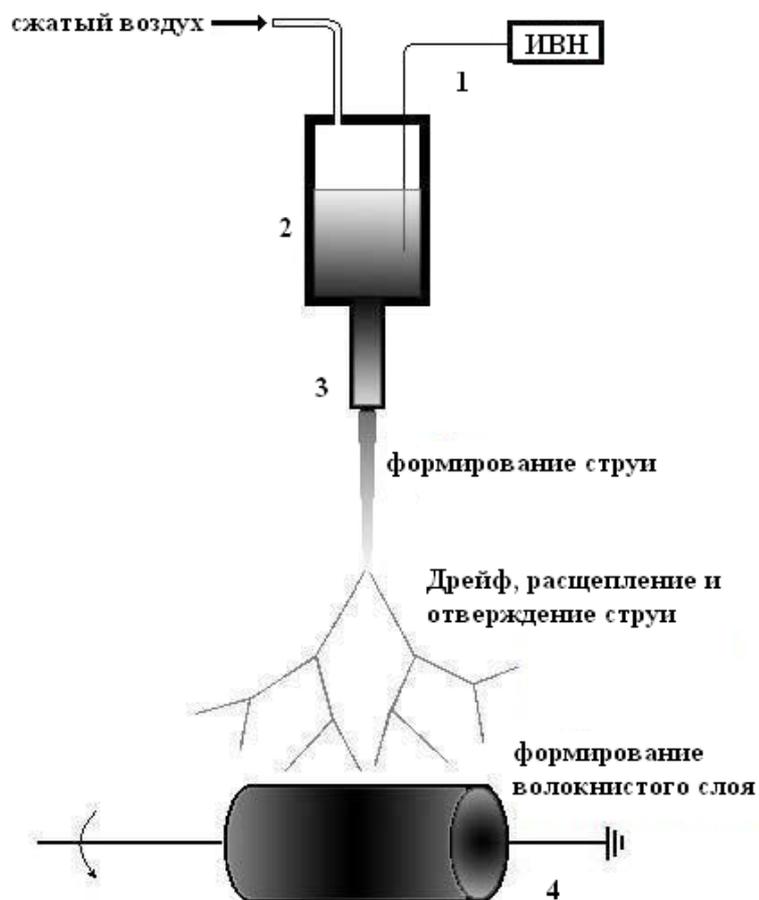


Рис. 1. Схема установки для осуществление процесса ЭФВ: 1 – источник высокого напряжения, 2 – емкость с рабочей жидкостью, 3 – капиллярное дозирующее сопло, 4 – осадительный электрод.

На рис. 1 изображена принципиальная схема процесса ЭФВ. На первой стадии прядильный раствор, к которому подведен высоковольтный потенциал, вытекает через сопло и образует вдоль электрического поля непрерывную утончающуюся струю. Вторая стадия включает несколько одновременно протекающих процессов. Струя отклоняется от флуктуирующего под действием межэлектродного пространственного заряда направления поля, разворачивается поперек и тормозится возрастающей при этом силой сопротивления, образуя расширяющееся облако, заполненное извивающейся и одновременно расщепляющейся жидкой нитью. Облако дрейфует во внешнем поле к осадительному электроду, а жидкая нить в нем превращается в твердое волокно. Третья стадия – образование на поверхности осадительного электрода слоя заряженных волокон [2].

Диаметр полученного в процессе ЭФВ волокна для конкретной системы полимер-растворитель определяется вязкостью и электропроводностью раствора, его объемным расходом, а также напряжением, подаваемым на капилляр (или напряженностью электростатического поля) [2].

Объектом исследования по электроформованию аэрозольных фильтрующих материалов с высокими термостабильными свойствами стал полисульфон (марка Udel-1700).

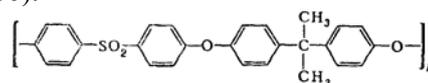


Таблица 1. Физико-химические свойства полисульфона марки Udel-1700 [1].

Плотность, кг/м ³	1250
Температура стеклования, °С	190
Модуль упругости при растяжении, МПа	2480
Относительное удлинение, %	50-100
ρ_0 , Ом·см	$5.0 \cdot 10^{16}$

В данной работе для приготовления растворов использовались следующие растворители: дихлорэтан (ДХЭ), циклогексанон (ЦГН), N,N'-диметилформамид (ДМФА), N,N'-диметилацетамид (ДМАА), хлороформ (Хф) и метиленхлорид (МХ).

полученными волокнистыми материалами проводилось на лазерном аэрозольном счетчике ЛАС-007 по частицам атмосферного аэрозоля.

В исследование возможности получения нано- и микроволокнистых материалов использовались две различные системы полимер – растворитель: полисульфон в циклогексаноне и полисульфон в 1,2-дихлорэтано.

Прочность волокнистых материалов определялась на разрывной машине РМ-30-1.

Вязкость прядильных растворов измерялась на вискозиметре Хепплера.

Реология растворов полисульфона

Реологические свойства измерялись на ротационном вискозиметре Reotest-3.

В виду того, что процесс электроформования волокон относится к «сухому» способу получения волокон, определяющим свойством полимерного раствора применительно к данному процессу будет являться вязкость, поэтому целесообразно исследовать реологические свойства прядильных растворов полисульфона.

Определение электропроводности прядильного раствора проводилось на измерителе иммитанса Е7-15. В качестве вещества повышающего электропроводность (электро-лита) прядильного раствора использовался тетра-*n*-бутиламмониййодид [CH₃(CH₂)₄N]⁺I⁻.

Исследовалась вязкость концентрированных (от 15 до 22.5 масс. %) растворов полисульфона в дихлорэтано, циклогексаноне, диметилформамиде, диметилацетамиде, хлороформе и метиленхлориде.

Измерение диаметра получаемых волокон проводилось:

Как видно из графика (рис. 2) с увеличением концентрации полимера вязкость увеличивается для всех исследуемых растворов. Основываясь на результатах исследования зависимости вязкости растворов полисульфона от концентрации, можно сделать вывод о технологическом качестве исследуемых растворителей. С позиций технологического качества растворителей более хорошим считается тот растворитель, раствор которого имеет

- для волокон диаметром выше 1 мкм оптическая микроскопия (МБИ-6)

- ниже 1 мкм атомно-силовая микроскопия нановолокон (сканирующий зондовый микроскоп «ФентоСкан»; сканирование проводилось в атомно-силовой моде)

Эффективность улавливания аэрозолей

меньшую вязкость при одинаковой концентрации полимера. Из графика видно, что лучшим растворителем для полисульфона будет метилхлорид. И далее в ряду

исследуемых растворителей (Хф → ДМАА → ДМФА → ЦГН → ДХЭ) технологическое качество будет падать при переходе от хлороформа к дихлорэтану.

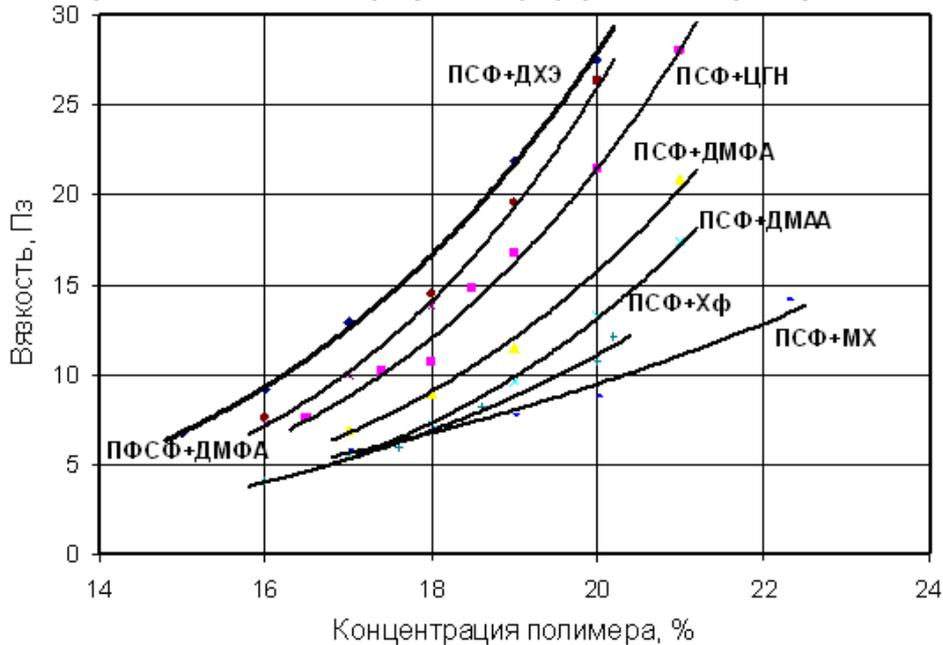


Рис. 2. Зависимость вязкости раствора от концентрации полимера в различных растворителях.

Для получения прядильных растворов в качестве растворителей были выбраны циклогексанон и дихлорэтан, несмотря на то, что по технологическому качеству они уступают всем другим исследуемым растворителям. Хлороформ и метилхлорид не подходят ввиду невысоких температур кипения данных растворителей (61.1 °С и 40.1 °С соответственно, что всего лишь на несколько десятков градусов превышает комнатную температуру, при которой обычно проводится процесс ЭФВ). Это создает определенные трудности при проведении процесса

электроформования волокон, т.к. происходит засыхание раствора полимера, что ведет к невозможности осуществления стабильного процесса. Диметилацетамид имеет низкую диэлектрическую проницаемость, в виду чего первая стадия ЭФВ-процесса проходит нестабильно. Диметилформамид гигроскопичен, поэтому при высокой влажности окружающего воздуха в процессе ЭФВ возможно высаживание полимера вследствие захвата влаги диметилформамидом, содержащимся в прядильном растворе.

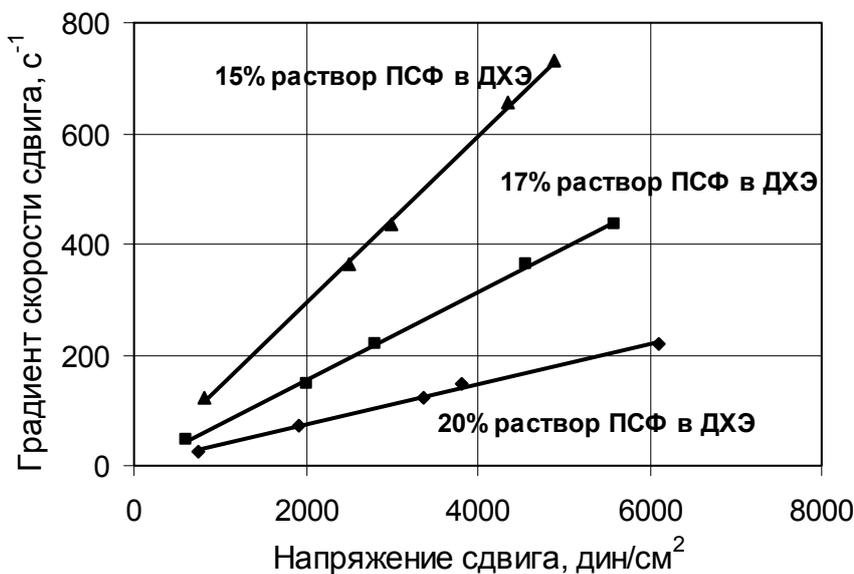


Рис. 3. Кривые течения для системы полисульфон – дихлорэтан.

Целью данного исследования являлось определение поведения выбранных систем полимер – растворитель в условиях действия сдвиговых деформаций. Так как процесс электроформования волокон идет при больших значениях сдвиговой деформации, было необходимо установить, остается ли вязкость системы полимер – растворитель в этих условиях постоянной величиной (т.е. раствор полимера ведет себя как ньютоновская жидкость) или же наблюдается отклонение от закона Ньютона.

На графике (рис. 3) представлена зависимость напряжения сдвига от градиента скорости для системы полисульфон – дихлорэтан для трех различных значений вязкости раствора полимера. Как видно из

графика аномалии вязкости в данном диапазоне градиентов скорости и напряжений сдвига не наблюдается при данных значениях вязкости системы. Следует отметить, что с увеличением вязкости раствора полимера при одинаковых значениях градиента скорости напряжение сдвига заметно увеличивается. Значение вязкости системы полимер – растворитель соответствует значению угла наклона кривых.

На следующем графике (рис. 4) представлена зависимость напряжения сдвига от градиента скорости для системы полисульфон – циклогексанон. И в этом случае раствор полимера также ведет себя как ньютоновская жидкость в данном диапазоне градиентов скорости и напряжений сдвига при данных значениях вязкости.

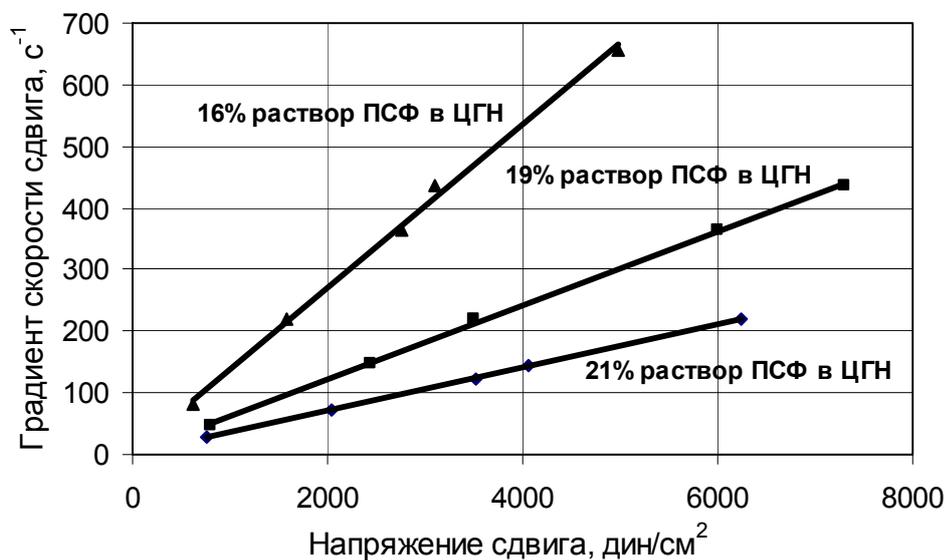


Рис. 4. Кривые течения для системы полисульфон - циклогексанон.

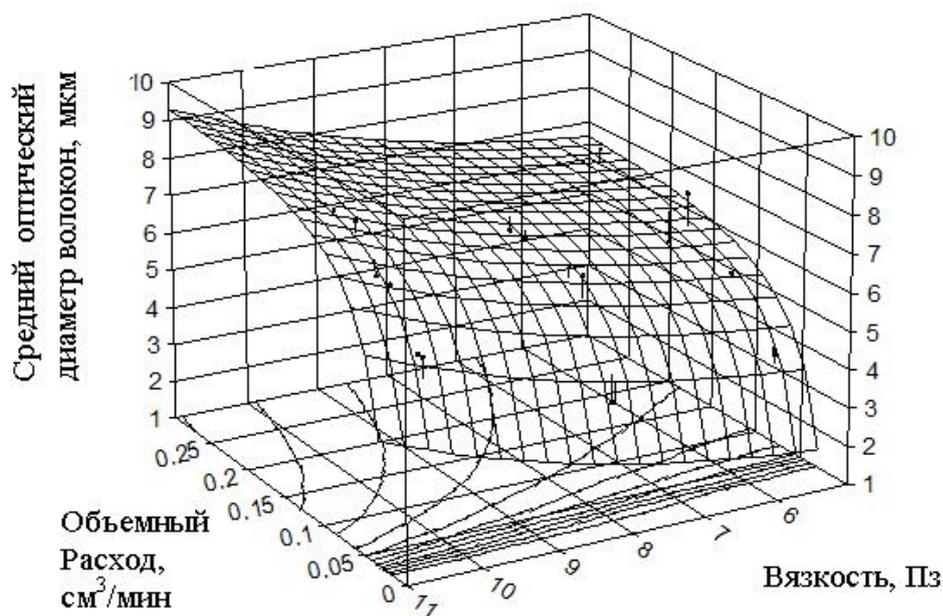


Рис. 5. Влияние вязкости раствора и объемного расхода на диаметр волокон для системы полисульфон – 1,2-дихлорэтан.

Прядильная система полисульфон-1,2 дихлорэтан

На рис. 5 представлены влияние вязкости раствора и его объемного расхода на диаметр получаемых волокон при постоянной электро-проводности раствора и напряженности поля. Вязкость менялась в диапазоне от 5.4 до 10.3 Пз; объемный расход менялся в диапазоне от 0.05 до 0.25 см³/минуту. При этом электропро-водность раствора составляла $8.8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, напряженность электростатического поля 2.5 кВ/см. В этом диапазоне параметров диаметр полученных волокон менялся от 3 мкм до 9 мкм. С ростом вязкости диаметр волокон возрастает. С увеличением объемного расхода диаметр волокон также возрастает. Оптическая микроскопия волокон показана на рис. 6. Также было исследовано влияние электропроводности на диаметр волокон. Из графика (рис. 7) видно, что с увеличением электропроводности диаметр волокон уменьшается. Причем для более вязкого раствора влияние электропроводности сказывается в большей степени. Далее исследовалось влияние напряженности поля

между электродами на диаметр получаемых волокон. В эксперименте вязкость и электропроводность раствора, и его объемный расход поддерживались постоянными.

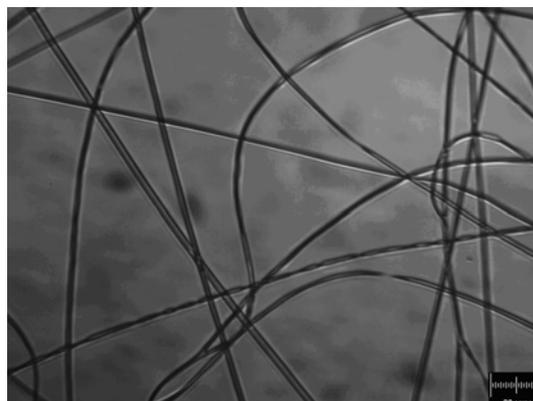


Рис. 6. Оптическая микроскопия микроволокон.

Напряженность поля меняли посредством изменения напряжения подаваемого на капилляр, а также с помощью изменения расстояния между электродами. Как видно из графика (рис. 8) с увеличением напряженности поля диаметр волокон несколько уменьшается.

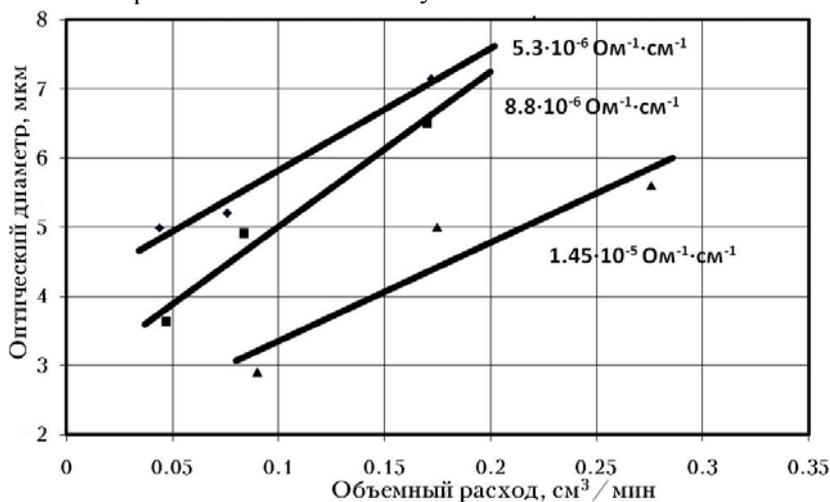


Рис.7. Зависимость диаметра волокон от объемного расхода при различных электропроводностях для системы полисульфон – дихлорэтан при вязкости 7.7 Пз.

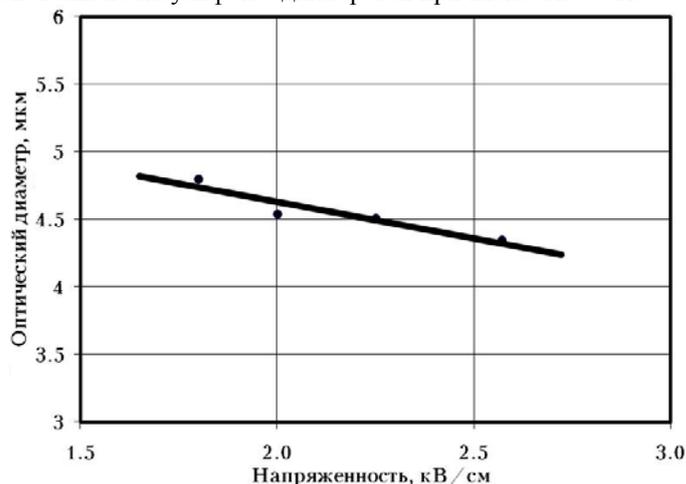


Рис.8. Зависимость диаметра волокна от напряженности поля.

Прядильная система полисульфон-циклогексанон

На рис. 9 представлены влияние вязкости раствора и его объемного расхода на диаметр получаемых волокон при постоянной электропроводности раствора и напряженности поля. Вязкость прядильного раствора менялась в диапазоне от 7.6 Пз до 28.0 Пз. Электропроводность раствора полимера поддерживалась на уровне $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Напряженность поля поддерживалась на

уровне 2.5 кВ/см. Объемный расход изменяли от 0.01 до 0.12 $\text{см}^3/\text{мин}$. Диаметр получаемых волокон менялся от 1.1 мкм до 0.4 мкм. При увеличении вязкости раствора диаметр волокон возрастает. При увеличении объемного расхода средний диаметр также возрастает.

В табл. 2 представлены данные по прочности полученных волокнистых фильтрующих материалов до и после термообработки.

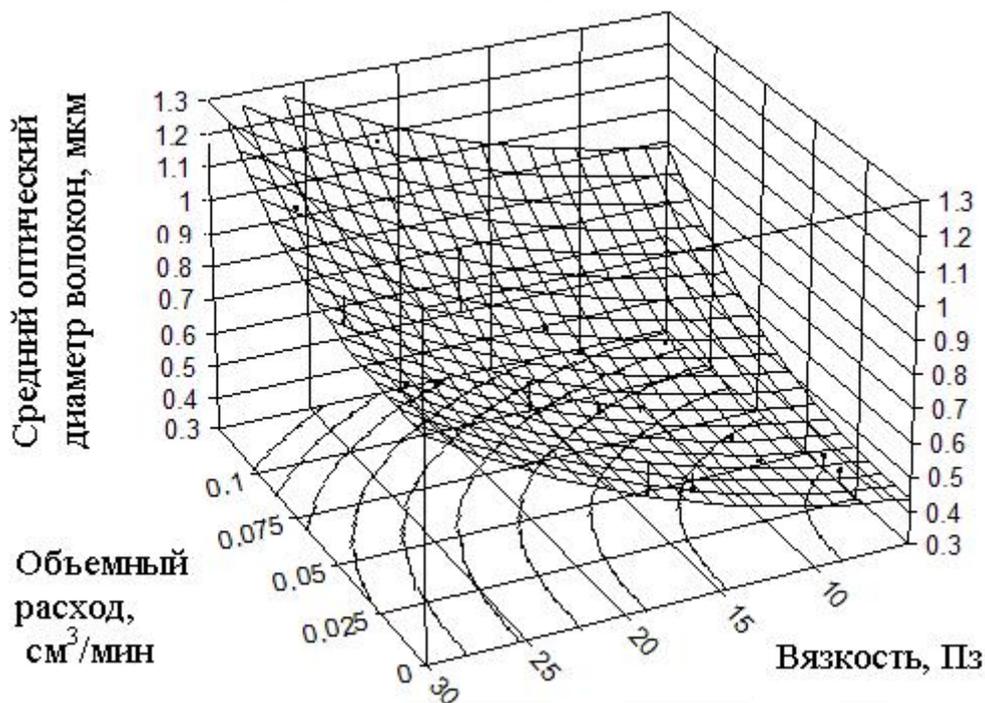


Рис. 9. Влияние вязкости раствора и объемного расхода на диаметр волокон для системы полисульфон – циклогексанон.

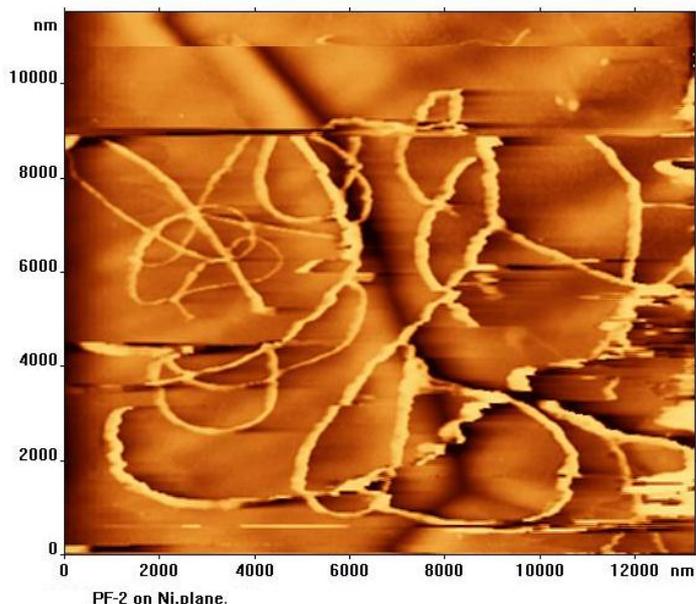


Рис. 10. Атомно-силовая микроскопия нановолокон (сканирующий зондовый микроскоп ФентоСкан; сканирование проводилось в атомно-силовой моде).

Таблица 2. Прочность волокнистых материалов из полисульфона.

Диаметр волокон	Температурное воздействие	Разрывная длина, м
7 мкм	-	340
	140 °С в течении 10 часов	520
	150 °С в течении 10 часов	890
4 мкм	-	410
	140 °С в течении 10 часов	710
	150 °С в течении 10 часов	1320
0.4 мкм	-	350
	140 °С в течении 10 часов	440
	150 °С в течении 10 часов	480

Меньшую прочность материала, состоящего из волокон диаметром 7 мкм по сравнению с прочностью материала состоящего из волокон диаметром 4 мкм можно объяснить тем, что при увеличении диаметра волокон прочность нетканого материала уменьшается из-за уменьшения плотности упаковки волокон слоя (при этом облегчается его «растаскивание»). Для материала состоящего из нановолокон (0.4 мкм) во всех случаях был отмечен разрыв без «растаскивания» при этом для материалов, подвергшихся тепловой обработке, прочность и относительное удлинение выше, чем для материала, не подвергнутого тепловой обработке. Увеличение прочности волокнистого материала при повышении температуры объясняется увеличением «проклеинности» в местах пересечения волокон.

Оценку эффективности улавливания

аэрозолей полученного волокнистого материала в сравнении со стекловолокнистыми фильтрующими материалами проводилось по коэффициенту фильтрующего действия (КФД):

$$KФД = -\frac{\log K}{\Delta p}$$

где К – коэффициент проскока; Δp – перепад давления

Показатель КФД не зависит от толщины фильтра и характеризует его способность к улавливанию аэрозолей. Чем выше величина КФД, тем лучше фильтр. Иначе говоря, тем меньшей толщины фильтрующий слой необходим для обеспечения заданной эффективности улавливания [4].

Коэффициент фильтрующего действия уменьшается с увеличением диаметра волокон по частицам атмосферного аэрозоля, что согласуется с теорией фильтрации (рис. 11) [4].

Таблица 3. Сравнительные характеристики фильтрующих и механических свойств фильтрующих стекловолокнистых материалов и материала из полисульфона, которые возможно применять для аэрозольных защитных фильтров на атомных станциях.

Материал и производитель	Сопротивление, Па	Коэффициент проскока, %	Разрывная длина, м	Удлинение, %	Коэфф. фильтрующего действия мм.вод.ст ⁻¹
СВМ, Hollingsworth	55.0	0.0022	547.0	3.3	0.85
СВМ, Красное село	34.0	1.16	452.0	4.7	0.57
МВЭФ-3, г.Волжск	53.0	0.10	>634.0	2.7	0.57
ФПСФ из полисульфона	36.0	<0.001	260.0	50	1.2

Выводы:

1. Разработаны системы полимер – растворитель для создания способом электроформования фильтрующих волокнистых материалов для высокоэффективных термостойких аэрозольных фильтров.

2. Исследованы реологические свойства прядильных растворов полисульфона на основе различных растворителей (дихлорэтан, циклогексанон, N,N'-диметилформамид и др.) и проведен анализ технологического качества исследованных

растворителей.

3. Исследовано влияние параметров процесса электроформования волокон и характеристик прядильного раствора на диаметр полученных волокон. Установлено, что с увеличением вязкости прядильного раствора или с увеличением его объемного расхода диаметр волокон увеличивается, с увеличением электропроводности прядильного раствора или с увеличением напряженности поля диаметр волокон уменьшается.

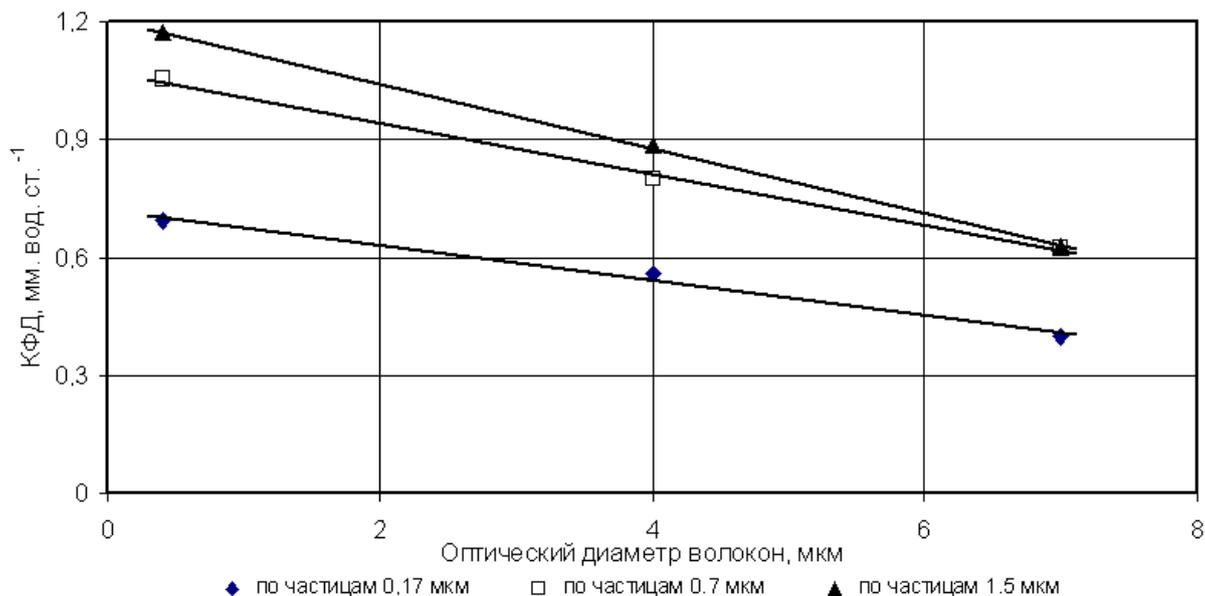


Рис. 11. Зависимость коэффициента фильтрующего действия от диаметра волокон для материалов, выдержанных в течение 10 часов при 150 °С.

4. Исследованы физико-механические свойства волокнистых фильтрующих материалов, полученных из прядильных растворов полисульфона методом ЭФВ. Показано влияние температуры на такие физико-механические характеристики, как разрывная длина, относительное удлинение для материалов, состоящих из волокон различного диаметра (0,4 мкм; 4 мкм; 7 мкм). Установлено, что разрывная длина увеличивается после выдержки материалов при

высокой температуре, в то время как относительное удлинение уменьшается.

5. Исследованы фильтрующие свойства стекловолокнистых материалов и материалов, состоящих из волокон полисульфона различного диаметра (0,4 мкм; 4 мкм; 7 мкм). Показано, что новый фильтрующий материал из полисульфона значительно превосходит стекловолокнистые материалы по коэффициенту фильтрующего действия (табл. 3)..

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов, Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Ю. Н. Филатов. – М. : Нефть и Газ, 1997. – 297 с.
2. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Химия, 1978. – 544 с.
3. Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова / П. И. Басманов, В. Н. Кириченко, Ю. Н. Филатов, Ю. Л. Юров. – М. : Наука, 2003. – 270 с.
4. Пат. 2270714 РФ, МПК ВО 1D 39/16. Фильтрующий материал, фильтр для очистки газов от аэрозолей и способ получения фильтрующего материала. / Ю. Н. Филатов, А. К. Будыка, Л. А. Ломазова. – № 2004126774/15; заявлено 07.09.04; опубл. 27.02.06, Бюл. № 6.
5. Filatov, Yu. N. Electrospinning of micro- and nanofibers and their application in filtration and separation processes / Yu. N. Filatov, A. K. Budyka, V. N. Kirichenko. – N. Y. : Begell House Publ., 2007. – 488 p.

ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ И СВОЙСТВА ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

М.Ю. Небрятенко, Ю.А. Наумова, Ю.Н. Филатов

В представленной работе отражены основные аспекты выбора растворителей при создании фильтрующих материалов ФП (Фильтр Петрянова®). Представлены результаты исследования, характеризующие растворитель как эффективный инструмент, позволяющий совмещать полимеры через растворы и получать прядильные растворы, используемые в ЭФВ-процессе (процессе электроформования волокнистых материалов).

Переработка растворов полимеров занимает важное место среди других методов переработки полимерных материалов в изделия. Отдельными областями этой отрасли технологии полимеров выступают производство волокон и изделий на их основе.

Технологический процесс получения химических волокон вне зависимости от вида применяемого исходного сырья представляет собой четыре стадии – получение исходного сырья, приготовление прядильного раствора или расплава, формование волокна и проведение различных химических и механических операций, которым подвергают нить для отделки и сообщения ей определенных свойств, необходимых для дальнейшей переработки. Важнейшим технологическим этапом процесса производства волокнистых материалов является вторая стадия. Получить волокно непосредственно из твердого полимера практически невозможно. Для придания макромолекулам большой подвижности полимер растворяют, расплавляют или размягчают. При формовании химических волокон из расплава полимера (например, полиамидных волокон) средой, вызывающей затвердевание полимера, служит холодный воздух. Если формование проводят из раствора полимера в летучем растворителе (например, ацетатные волокна), такой средой является горячий воздух, в котором растворитель испаряется («сухой» способ формования). При формовании из раствора полимера в нелетучем растворителе как в случае вязких волокон, для осаждения полимера и формования волокна служит раствор, содержащий различные реагенты,

так называемая осадительная ванна («мокрый» способ формования) [1].

К «сухому» способу формования химических волокон относится и электроформование волокнистых материалов ФП (ЭФВ-процесс). Среди всех известных промышленных методов получения химических волокон и волокнистых структур на их основе метод электроформования занимает особое место, отличаясь аппаратной простотой, высокой энергетической эффективностью, гибкостью и разнообразием продукции. По своему аппаратному оформлению и характеру технологического процесса ЭФВ является сухим бесфильтрным методом, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется исключительно электрическими силами и в едином рабочем пространстве [2].

Основными компонентами сырья для процесса электроформования (ЭФВ-процесса) волокнистых материалов являются волокнообразующие полимеры, растворители и различные технологические и функциональные низкомолекулярные добавки.

Одним из важнейших компонентов прядильных растворов является растворитель, который, зачастую, сам может являться многокомпонентной системой. Несмотря на то, что к настоящему времени проведена большая работа по оценке влияния растворителей на свойства полимерных материалов, полученных через растворы, роль растворителя в процессе формирования подобного материала изучена недостаточно. В то же время известно [2-7], что с помощью

растворителя на практике решается целый спектр задач, выполнение которых невозможно или весьма затруднительно достигнуть другими способами.

По установившейся в научной и технологической практике терминологии все жидкости разделяют по их отношению к определенному полимеру на растворители, нерастворители и вещества, вызывающие набухание. Такая классификация является несколько условной, так как результат взаимодействия между жидкостью и полимером зависит от температуры и соотношения компонентов в системе [7]. Поэтому с точки зрения технологии изготов-

ления прядильных растворов, клеевых и лакокрасочных материалов более целесообразно рассматривать растворитель согласно стандарту для лакокрасочных материалов ДИН 55945, как жидкость, состоящую из одного или более компонентов, которая способна растворять связующее при отсутствии химической реакции [8]. Хотя этот стандарт проводит разграничение между растворителями, разбавителями, удешевляющими добавками, на практике все жидкости, которые позволяют привести полимерную основу в состояние, удобное для применения (переработки), называют растворителями.

Таблица. 1. Характеристики пожаро- и взрывоопасности используемых в ЭФВ-процессе растворителей и их санитарно-гигиеническая оценка [2].

Растворитель	Температура вспышки, °С	Температура воспл. °С	Пределы воспламенения, об. %	Предельно-допустимая концентрация в воздухе, мг/м ³	
				В рабочей зоне	В населенном месте
Бензол	-11	562	1.4-7.1	5	0.1
Циклогексан	-18	260	1.2-10.6	80	1.4
Толуол	4	536	1.3-6.7	50	0.6
Метанол	8	464	6.0-34.7	5	0.5
Этанол	13	404	3.6-19.0	1000	5
1,2-дихлорэтан	9	413	6.2-16.0	10	1
Циклогексанол	61	440	1.5-11.1	200	0.06
Ацетон	-18	465	2.2-13.0	200	0.35
Метилэтилкетон	-6	514	1.9-10.0	200	-
Циклогексанон	40	495	0.92-3.5	10	0.04
Тетрагидрофуран	-20	250	-	100	0.2
Метилацетат	-15	470	3.6-12.8	100	0.03
Этилацета	2	400	3.5-16.8	200	0.05
Бутилацетат	29	450	2.2-14.7	200	0.1
Диметилформамид	59	420	4.9-13.6	10	-
Вода	Не горюча			Нетоксична	

Очевидно, что выбор подходящих растворителей для процессов формования волокон из растворов, в том числе и для ЭФВ-процесса, ограничен их способностью растворять целевой волокнообразующих полимер. В пределах этого ограничения главными критериями выбора растворителей являются прядомость исходных растворов, достаточные высокая прочность и низкая электропроводность образуемых из них волокон [2]. Кроме этого необходимо придерживаться следующих требований: растворители должны быть доступны, дешевы, по возможности взрыво- и пожаробезопасны, следует также принимать во внимание физиологическое действие растворителя.

Таким образом, выбор индивидуального растворителя или смеси растворителей,

применяемых для изготовления растворов полимеров, представляет собой решение компромиссной задачи и осуществляется согласно технологическим, техническим, санитарно-гигиеническим и экономическим требованиям, кроме того следует учитывать, что растворитель может оказывать значительное влияние на реологическое поведение, диэлектрические характеристики растворов, технические показатели материалов формируемых на их основе и т.д.

Среди доступных растворителей наиболее освоенными в ЭФВ-процессе к настоящему моменту являются дихлорэтан, этанол, ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон, этилацетат и наиболее универсальный – *N,N*-диметилформамид. Разработку составов прядильных растворов волокнообразующих

полимеров осуществляли с использованием таких растворителей как этилацетат, бутилацетат, ацетон, учитывая их характеристики пожаро-, взрывоопасности санитарно-гигиенические характеристики (табл. 1) [2, 5]

Несмотря на широкий спектр требований к растворителям, все же основным критерием выбора той или иной органической жидкости является ее растворяющая способность, поскольку она определяет саму возможность формования из полимера волокон тем или иным методом, в том числе и методом электроформования. Эта способность обусловлена химической природой полимера и растворителя, молекулярной массой первого, гибкостью и неоднородностью химического состава его цепи, плотностью упаковки макромолекул, фазовым состоянием, нали-

чием и частотой пространственной сетки межмолекулярного взаимодействия, а также температурой [3].

В связи с указанным выше, на первом этапе работы проводили исследование растворимости широкого круга полимеров [хлорированный поливинилхлорид (ПХВ), сополимер стирола и акрилонитрила (САН), полистирол (ПС), полиуретан Desmocoll 400, бутадиен нитрильные каучуки БНКС-28 АМН, СКН-26, хлоропеновый каучук Наирит ДП, сополимер бутадиена и стирола ДСТ-30Р], применяемых в ЭФВ-процессе, в указанных органических жидкостях. Оценка растворимости осуществлялась путем изготовления 10%-ных растворов (факт образования раствора определялся визуально). Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Растворимость полимеров в органических растворителях.

полимер название	молекулярная масса ММ	ЭА	БА	А
полиметилметакрилат	≤200000	растворим	растворим	растворим
полистирол	≤180000	растворим	растворим	растворим
хлорированный поливинилхлорид	≤100000	растворим	растворим	растворим
сополимер стирола с акрилонитрилом	≤150000	растворим	растворим	растворим
хлоропеновый каучук Наирит ДП	≤200000	нерастворим	растворим	нерастворим
бутадиен-нитрильный каучук БНКС-28	≤200000	растворим	растворим	растворим
бутадиен-нитрильный каучук СКН-26	≤200000	растворим	растворим	растворим
сополимер бутадиена и стирола ДСТ-30Р	≤150000	растворим	растворим	нерастворим
полиуретан Desmocoll 400	≤20000	растворим	растворим	растворим

ЭА – этилацетат, БА – бутилацетат, А – ацетон.

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал, который свидетельствует, что растворитель не является индифферентным компонентом системы растворитель – полимер, что структурные различия растворов влияют на структуру и свойства сформированных из них материалов [5, 9] Именно природа растворителя во многом определяет характер протекающих физико-химических процессов в растворах. Основной причиной различий в структуре материалов является взаимодействие полимера с растворителем, причем, по мнению А.А. Тагер [3, 9], единственно научным критерием растворяющей способности растворителя является

термодинамическое сродство между растворителем и растворенным веществом. По величине термодинамического сродства принято классифицировать растворители на «хорошие» и «плохие». «Хорошим» растворителем для полимера считается такая низкомолекулярная жидкость, в которой этот полимер образует термодинамическую систему (процесс растворения, происходящий при постоянных давлении и температуре, протекает при уменьшении свободной энергии Гиббса G системы) во всей области концентраций и в возможно более широкой области температур. Если полимер и низкомолекулярная жидкость образуют истинный раствор только в определенной

области составов и при определенных температурах, а при изменении состава или температуры происходит расслоение системы, то это – менее хороший или более «плохой» растворитель [3].

Качество растворителей по отношению к указанным полимерам в работе оценивали путем определения характеристической вязкости раствора $[\eta]$ через величину константы Хаггинса χ . Показатель характеристической вязкости раствора высокомолекулярного вещества имеет размерность удельного объема и определяет относительный прирост вязкости низкомолекулярного растворителя при введении в него полимера. Эта величина относится к случаю предельно разбавленного раствора.

Оценку влияния природы растворителя на характеристическую вязкость растворов приводили согласно следующим вычислениям [3, 4, 8].

1. Основное уравнение вязкости растворов полимеров – уравнение Марка-Куна-Хаувинка имеет вид:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (1)$$

где K и a – постоянные, M – молекулярная масса полимера.

2. Характеристическая вязкость раствора полимера представляет собой величину, равную:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_{отн}}{c} \right) \quad (2)$$

3. В свою очередь относительная ($\eta_{отн}$) и удельная ($\eta_{уд}$) вязкости раствора равны:

$$\eta_{отн} = \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right), \eta_{уд} = \eta_{отн} - 1. \quad (3)$$

где η – вязкость раствора; η_0 – вязкость растворителя

4. Так как концентрации растворов, используемых в эксперименте, малы, можно считать, что плотности раствора и растворителя равны. Тогда:

$$\eta_{отн} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (4)$$

где τ – время истечения раствора, с, τ_0 – время истечения растворителя, с.

Измерение $[\eta]$ проводили с использованием вискозиметра Оствальда (рис. 1) следующим образом. Раствор полимера и растворитель предварительно фильтровали. Объем раствора полимера в количестве 3 мл заливали в вискозиметр, термостатировали при температуре 25°C в течение 10 мин. Затем с помощью

секундомера замеряли время истечения раствора (τ) при 5 концентрациях. Разбавление исходного раствора проводили непосредственно в вискозиметре, путем добавления растворителя. Время истечения растворителя замеряли до измерения времени истечения раствора. Промежуточные концентрации раствора вычисляли по следующей формуле

$$C_i = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_i}$$

где C_i – концентрация раствора, полученного путем разбавления, г/100 мл; C_0 – концентрация исходного раствора г/100 мл; V_i – объем раствора после разбавления, мл; V_0 – начальный объем раствора, мл;

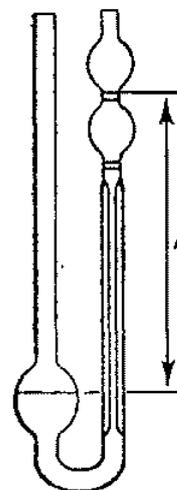


Рис. 1. Вискозиметр Оствальда.

В рамках представленной работы проведено исследование влияния природы растворителя на показатель характеристической вязкости растворов хлорированного поливинилхлорида в бутилацетате, этилацетате и ацетоне. Расчет производился для всех систем следующим образом (табл. 3). В качестве примера приведены результаты для раствора хлорированного поливинилхлорида в бутилацетате.

В соответствие с экспериментальными данными определяли величины $\eta_{уд}/C$ и $\ln \eta_{отн}/C$ (табл. 3), и строили графические зависимости $\eta_{уд}/C$ и $\ln \eta_{отн}/C$ от концентрации (C) (рис. 2). Путем экстраполяции полученных зависимостей к $C=0$ получали значение характеристической вязкости.

Далее на основании констант Хаггинса и Шульца, которые определяли согласно уравнениям (5), (6):

уравнение Хаггинса:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K_x \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad (5)$$

уравнение Шульца-Блашке

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K_{ш} \cdot [\eta] \cdot \eta_{уд} \quad (6)$$

проводили оценку степени сродства полимера и растворителей. Чем меньше константа Хаггинса, тем растворитель является более

«хорошим» с термодинамической точки зрения, тем соответственно, более высокая вязкость раствора.

Таблица 3. Результаты измерений и расчетов характеристической вязкости раствора хлорированного поливинилхлорида в бутилацетате.

V, мл	C, г/дл	τ, с	$\eta_{уд}/c$	$\eta_{отн}$	$\ln \eta_{отн}/c$	$\eta_{уд}$
3.0	0.98	227.10	0.892	1.874	0.641	0.874
3.5	0.84	208.60	0.858	1.721	0.646	0.721
4.5	0.65	186.53	0.825	1.539	0.660	0.539
6.0	0.49	169.00	0.805	1.394	0.678	0.394
8.0	0.37	156.00	0.781	1.287	0.687	0.287

Согласно данным, представленным на рис. 2, 3 константа Хаггинса $K_x = 0.34$, константа Шульца-Блашке $K_{ш} = 0.25$, отрезок, отсекаемый на оси ординат является искомым значением характеристической вязкости $[\eta] = 0.72$ дл/г.

Анализ полученных данных для растворов хлорированного поливинилхлорида, позволяет сделать следующий вывод: более «хорошим»

в термодинамическом смысле из представленных растворителей для ПВХ является бутилацетат, так как константа Хаггинса в данном растворителе является наименьшей. Что касается полиуретана этилацетат для него является плохим растворителем, так как константа Хаггинса для этой системы гораздо больше 1. Чем больше K_x , тем более «худшим» является растворитель, как говорилось выше. [5].

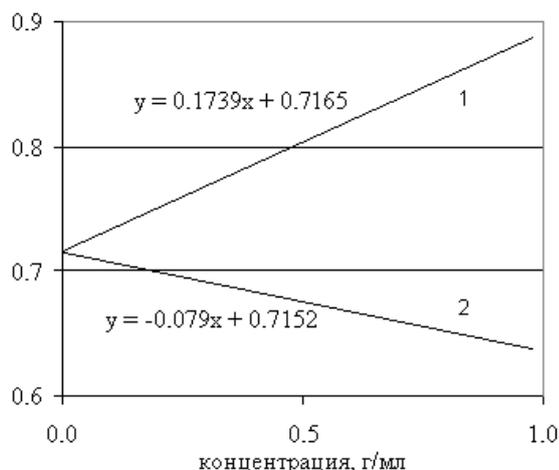


Рис 2. Зависимость $\eta_{уд}/C$ (1) и $\ln \eta_{отн}/C$ (2) от концентрации раствора (раствор хлорированного поливинилхлорида в бутилацетате).

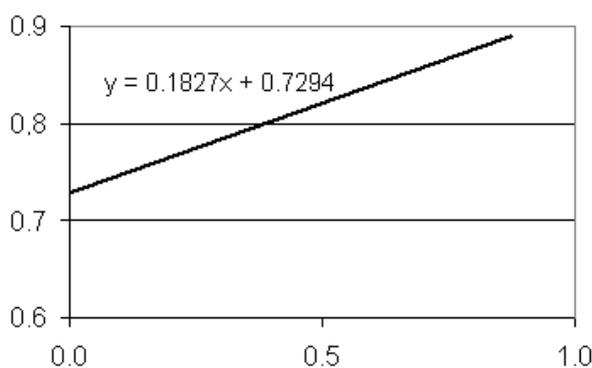


Рис 3. Зависимость $\eta_{уд}/C$ от $\eta_{уд}$ (раствор хлорированного поливинилхлорида в бутилацетате).

Таблица 4. Влияние природы растворителя на показатель характеристической вязкости растворов хлорированного поливинилхлорида.

Полимер	Растворитель	Константа Хаггинса	Характеристическая вязкость, дл/г
ПХВ	бутилацетат	0.34	0.72
ПХВ	этилацетат	2.15	0.40
ПХВ	ацетон	0.73	0.50

Следует отметить, что далеко не каждый имеющийся в наличии полимер, в том числе, многотоннажный и дешевый, в полной мере отвечает жестким требованиям ЭФВ-

процесса к прядомости и электропроводности исходных растворов, которые существенно зависят от спектра его молекулярных масс и чистоты, и особенно – требованиям к

термохемостойкости волокнистой продукции. В этих случаях не исключается необходимость целевого синтеза полимера или его предварительной очистки, полезным может оказаться и совмещение полимеров различной природы. Дополнительные возможности для модификации свойств волокнистых фильтрующих материалов на основе жесткоцепных полимеров представляет возможность совмещения их с полимерами иной природы. При этом имеет значение термодинамическая совместимость полимерных компонентов смеси – взаимная растворимость, при которой гомогенная смесь двух или более веществ имеет минимальную свободную энергию. Для улучшения совместимости можно использовать третий компонент (компатибилизатор – вещество, способствующее совместимости), в противном случае возможно расслоение смеси [10]. Накопленные на сегодняшний день теоретический и экспериментальный материалы [3, 4, 8], касающиеся предсказания совместимости полимеров и совместимости полимеров через растворы, дают возможность рассматривать растворитель как эффективный инструмент, позволяющий совмещать полимеры через растворы и на их основе формировать волокнистый материал, имеющий улучшенные определенные свойства в сравнении с индивидуальными полимерами, например повышенную теплостойкость, стойкость к действию агрессивных сред и т.д.

Оценка совместимости растворов полимеров проводилась методом предложенным Добри и Бойер-Ковеноки. С этой целью прозрачные растворы двух полимеров совмещали в одном растворителе – этилацетате, бутилацетате, ацетоне. Если при этом раствор остается прозрачным, то полимеры считают совместимыми, если раствор мутнеет и расслаивается на два слоя, каждый из которых содержит в основном один из полимеров, то полимеры считаются не растворимыми. Следует учитывать, что не в любой области концентраций можно наблюдать расслоение растворов. В очень концентрированных растворах расслоение практически не происходит вследствие большой вязкости, а разбавленные растворы не расслаиваются вообще. Поэтому исследование совместимости растворов полимеров проводилось в интервале концентраций 5-10%, чтобы время, необходимое для образования двух слоев было бы не очень большим. В итоге при выполнении экспериментальной работы

объем исследуемого раствора составил 10 мл, область изученных концентраций – 5-15%, время наблюдения совместимости растворов полимеров – 24 часа,

В результате проведения процедуры совмещения растворов полимеров были выявлены пять технологически совместимых пар полимеров, представляющих собой систему жесткоцепной полимер – эластомер: хлорированный поливинилхлорид + полуретан Desmocoil 400, хлорированный поливинилхлорид + БНКС-28АМН, хлорированный поливинилхлорид +СКН-26-26-1А, хлорированный поливинилхлорид +Наирит ДП, САН+ПУ, когда в качестве растворителя выступал этилацетат.

При использовании растворов и расплавов полимеров приходится сталкиваться с фундаментальным вопросом о критерии формовости волокон. Известно, что каждому классу материалов отвечают определенные условия формования, и жидкость, которая способна к волокну-образованию при одних условиях, может не формоваться при других. Известно, что способность материалов к формованию в волокна зависит от ряда факторов, в том числе от: а) реологических свойств жидкости; б) кратности вытяжки; в) размеров и формы каналов фильеры и г) скорости массо- и теплообмена между экструдруемым волокном и средой.

Но, все-таки, решающим показателем для оценки способности полимера к переработке в волокно является вязкость его растворов. Во-первых, вязкость системы определяет расход энергии на проведение процессов растворения, гомогенизации и транспортировки по трубопроводам, а также продолжительность процессов фильтрации и эвакуации воздуха из раствора перед формованием. Во-вторых, вязкость является одним из факторов, обуславливающих возможность образования жидкой нити при формовании искусственных волокон и определяющих продолжительность ее существования (до фиксации), а также скорость растекания и равномерность жидкого слоя при формовании пленок. В-третьих, высокие значения вязкости полимерных систем являются ограничением для использования повышенных концентраций полимеров в рабочих растворах, что не позволяет повысить производительность оборудования. А также увеличенной вязкости соответствует более высокая концентрация полимера и,

следовательно, большая весовая производительность процесса [2].

Именно поэтому реологические свойства растворов детально изучаются и широко используются в качестве одного из важнейших параметров технологического процесса производства изделий из растворов полимеров.

В представленной работе вязкость (динамическая вязкость) растворов совмещенных систем полимеров была измерена с использованием вискозиметра Хепплера при содержания эластомера 10, 20, 30, 50 %% от общей массы. Результаты измерений представлены на (рис. 4).

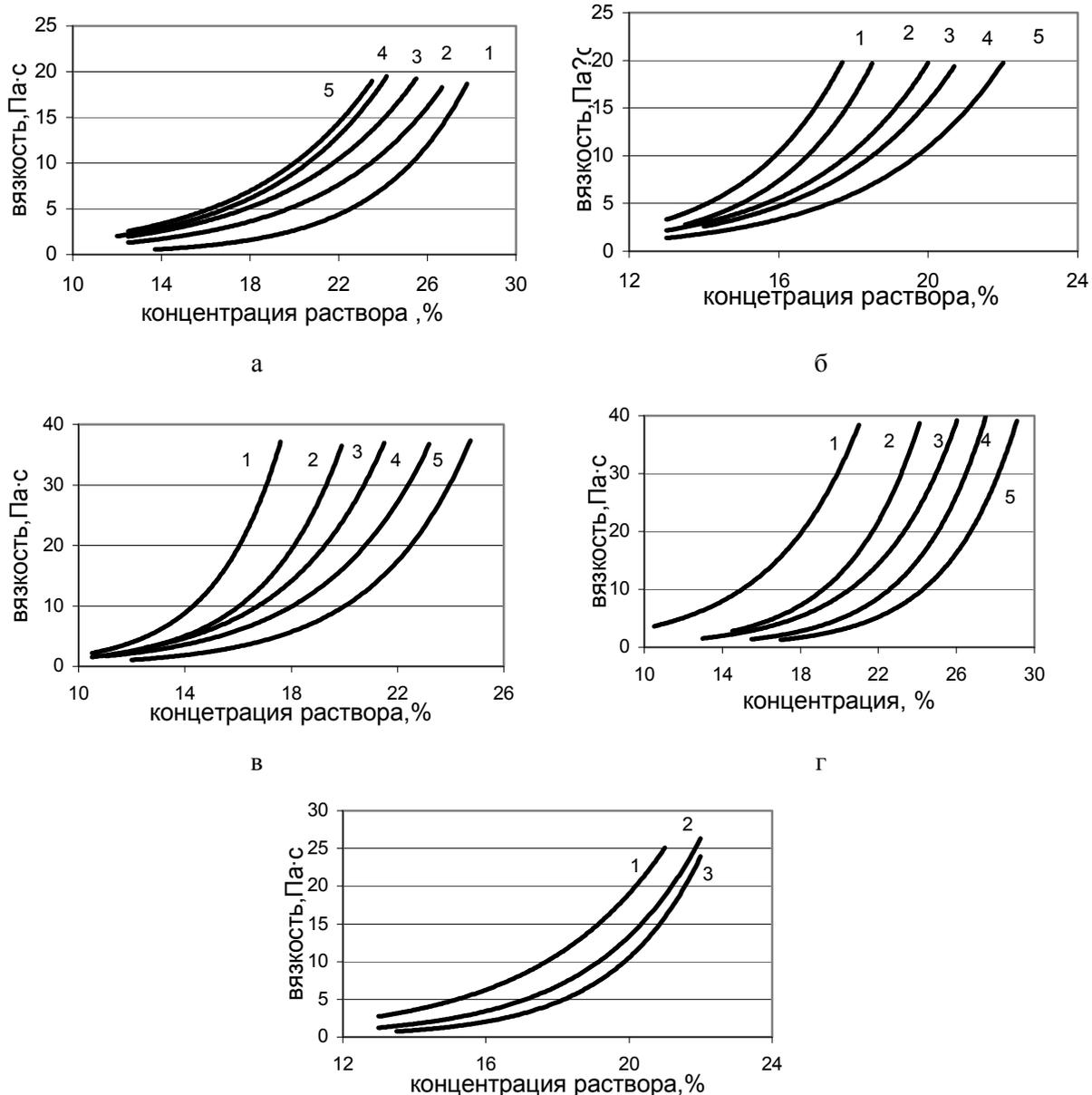


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от концентрации растворов: а – ПХВ+СКН-26-1А; б – ПХВ+БНКС-28АМН; в – ПХВ+ Desmocoll 400; г – САН+ Desmocoll 400; д – ПХВ+ Наирит ДП (содержание эластомера 1 – 0 масс. %; 2 – масс. 10%; 3 – масс. 20%; 4 – масс. 30%; 5 – масс. 50%).

Из представленных данных можно сделать следующий вывод: с увеличением содержания эластомера наблюдается увеличение вязкость за счет большей молекулярной массы эластомеров, во всех случаях кроме смеси ПХВ+СКН-26-1А, так как СКН является олигомером.

Увеличение вязкости приводит к

снижению производительности процесса, так как при увеличении содержания эластомера при одной и той же вязкости концентрация полимеров в растворе уменьшается, а, следовательно, и уменьшается количество полимера на единицу объема раствора и, следовательно, при одном и том же значении

объемной подачи раствора производительность по сухому волокну будет ниже. Кроме того, для преодоления сил трения, связанных с вязкостью прядильного раствора, требуется значительно большие энергетические затраты (увеличение напряжения подаваемого на электрод и увеличение электропроводности раствора).

В связи с этим в процессе электроформования имеет смысл использовать в качестве добавок эластомеры с пониженной молекулярной массой, которые не будут увеличивать динамическую вязкость прядильного раствора. И как следствие не будут приводить к снижению производительности процесса электроформования.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Рязов, А.Н. Технология производства химических волокон. / А.Н.Рязов, В.А. Груздев, И.П. Бакшеев. – М.: Химия, 1980. – 448 с.
2. Филатов, Ю.Н.. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). / Ю.Н. Филатов. – М.: Нефть и Газ, 1997 г. – 297 с.
3. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров. / А.А.Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
4. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров. / В.Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 304 с.
5. Дринберг, С.А. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочник / С.А. Дринберг, Э.Ф. Ицко. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2003. – 216 с.
6. Criteria of a choice of solvents at processing polymers through solutions / J.Naumova, V. Kozlov // The VIII international scientific forum aims for future of engineering. – Davos, 2006. – P. 168-170.
7. Папков, С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. / С.П. Папков. – М.: Химия, 1971. – 363 с.
8. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2004. – 548 с.
9. Люсова, Л.Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных композиций / Л.Р. Люсова: автореф. дис...докт. хим. наук: 05.17.06 / Люсова Людмила Ромуальдовна. – М., 2007. – 50 с.
10. Нудельман, З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З.Н. Нудельман. – М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. – 384 с.

ОБЪЕМ И РАЗМЕРЫ ПОР В ПЕРВИЧНЫХ АГРЕГАТАХ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА КАК ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВУЛКАНИЗАТОВ

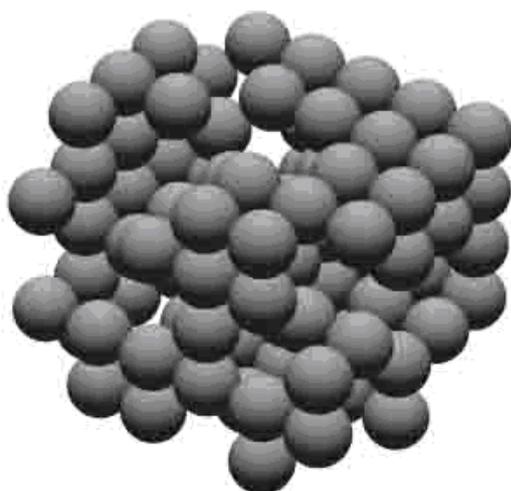
Р.И. Эстрин, Н.Я. Овсянников

В представленной работе рассмотрены методы определения объема пор в первичном агрегате технического углерода. Установлено, что внутриагрегатное пространство доступно для макромолекул каучука. Показано влияние объема пор на электрические характеристики.

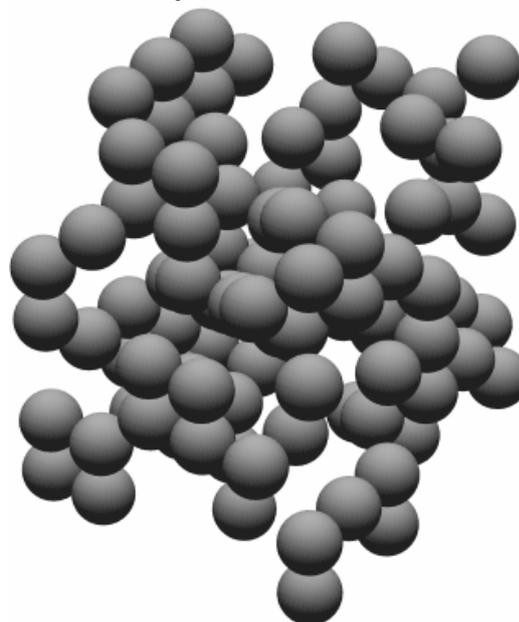
Наименьшим элементарным телом в общей порошкообразной массе технического углерода (т.у.) является первичный агрегат. Он представляет собой пространственную гроздевидную структуру, состоящую из множества сросшихся между собой в процессе получения высокодисперсных глобулярных частиц приблизительно одинакового размера (рис. 1). Именно благодаря такому строению т.у., а не только наноразмерностью его частиц, он обладает феноменальной способностью оказывать решающее влияние на свойства резиновых смесей и вулканизатов. В теле первичного агрегата в неразрывном единстве объединены два главных параметра технического углерода –

дисперсность и структурность. Однако при обсуждении строения технического углерода эти его основные характеристики обсуждаются отдельно. Между тем, их можно рассматривать во взаимосвязи, если учесть тот факт, что гроздь-агрегаты являются пористыми телами, свободный объем в которых находится в пространстве между частицами. Однако в таком облике (за редким [1, 2] исключением) свойства технического углерода не анализируются.

Возможно, это обусловлено тем, что параметрам межчастичного пространства агрегатов не придается должного значения, а также отсутствием простых и доступных способов их определения.



а) низкая структурность



б) средняя структурность

Рис. 1. Гипотетические модели первичных агрегатов технического углерода с равной дисперсностью и разной степенью структурности. (число частиц в агрегатах одинаковы).

Пористые материалы принято характеризовать рядом показателей, главными из

которых являются удельный объем пор (V_n) и их размеры, например – диаметр пор (D_n).

Способ определения $V_{п}$ выбирается, исходя из величины $D_{п}$. Для технического углерода такими методами могут быть ртутная порометрия [1] или КомпАС (комплексного анализа саж) [3]. Первый из них основан на измерении объема вдавливаемой под высоким давлением (>100 МПа) в первичные агрегаты ртути. Второй – на заполнении

внутриагрегатного пространства пироуглеродом, который образуется на поверхности т.у. в результате термического ($\sim 800-1000^{\circ}\text{C}$) разложения углеводородов в газовой фазе [4]. При определении $V_{п}$ по методу КомпАС принято, что плотности технического углерода и пироуглерода одинаковы и равны 1.8 г/см^3 .

Таблица 1. Сопоставление результатов определения объема и диаметра пор для различных марок технического углерода различными методами.

Марка Т.у	$V_{п}$ Hg, $\text{см}^3/\text{г}$	ДБФ, мл/г	$V_{п}$ КомпАС, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{п}$ КомпАС/ $V_{п}$ Hg	ДБФ- $V_{п}$ Hg, $\text{см}^3/\text{г}$	Число касаний (n)	Диаметр пор ($D_{п}$), нм
1	2	3	4	5	6	7	8
N 110	0.615	0.994	0.83	1.355	0.379	4.5	38.5
N 219	0.504	0.768	0.61	1.213	0.264	5.3	33.3
N 220	0.628	1.009	0.83	1.327	0.381	4.5	45.0
N 242	0.755	1.277	1.00	1.325	0.522	4.2	54.1
N 326	0.502	0.704	0.58	1.151	0.202	5.4	40.8
N 330	0.651	0.933	0.80	1.229	0.282	4.6	56.5
N 347	0.809	1.221	1.00	1.236	0.412	4.2	69.8
N 550	0.797	1.268	1.11	1.394	0.471	4.0	151.5
N 650 VH	0.912	1.35	1.17	1.279	0.438	3.9	200.0
N 660	0.69	0.934	0.91	1.320	0.244	4.3	171.4
N 762	0.497	0.673	0.61	1.230	0.176	5.3	111.1
Среднее значение				1.278			
Стандартное отклонение				0.073			

Величины удельных объемов пор, найденных названными методами, представлены в табл. 1. Пустоты внутри агрегатов технического углерода имеют тот же порядок, что и размер его частиц – это $\sim 15-300$ нм. Их сопоставление показывает, что $V_{п}$, установленные по методу КомпАС, во всех случаях превышают соответствующие значения $V_{п}$ определенные по ртутной порометрии в среднем по всем маркам т.у. приблизительно на 28%, а стандартное отклонения составляет $\sim 0,073$, т.е. результаты получаются вполне предсказуемыми, а значит приемлемыми для расчетов.

Обратим внимание на шестую колонку табл. 1. В ней представлена разность между значениями объемов пор, найденных по адсорбции ДБФ и методом ртутной порометрии. Здесь можно выделить группы, состоящие из марок технического углерода, имеющих одинаковую дисперсность, но разный уровень структурности: N 219-N 220-N 242; N 326-N 330-N347; N 660-N 650 VH. Видно, что по мере повышения уровня структурности т. у., увеличивается разность между объемом, адсорбированного техническим углеродом ДБФ и объемом пор определенным по ртутной порометрии.

Следовательно, разница между марками т.у., одной дисперсности, состоит в плотности упаковки частиц в объеме первичных агрегатов, что отражается в конфигурации, которая у т.у. с повышенной структурностью имеет более рыхлый, разветвленный характер. В процессе насыщения т.у. ДБФом такие разветвленные агрегаты в пространстве укладываются не так плотно, как те, которые имеют меньший объем пор. Из этого следует, что по адсорбции ДБФ невозможно четко определить, какая его часть поглощается собственно агрегатами т.у., а какая межагрегатным пространством. Отличие между марками т.у. различного уровня структурности, можно проиллюстрировать рис. 1, где изображены модели агрегатов, состоящих из одинакового количества шаров, имеющих разную плотность их упаковки. Аналогичные выводы можно получить, анализируя данные по объему пор, найденных и по методу КомпАС. Поэтому далее для расчетов и при анализе результатов используются показатели, найденные по методу КомпАС. Оценить насколько плотно частицы располагаются в структуре агрегатов можно определив число касаний (n) каждой частицы с соседними. Для этого пористые

тела, имеющие глобулярное строение, в частности технический углерод, представляются моделями соприкасающихся шаров, объем пустот ($V_{п}$) между которыми равен экспериментальному.

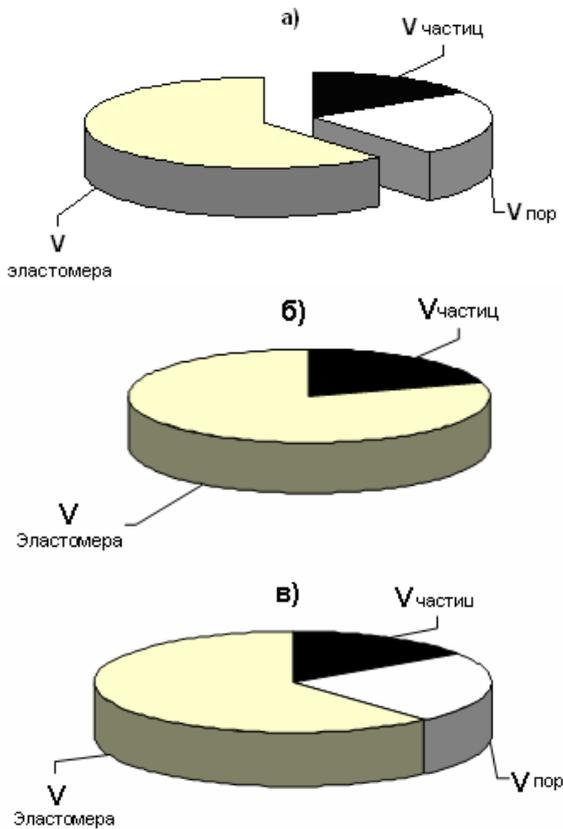


Рис. 2 Схема вариантов совмещения агрегатов т.у. и эластомера

- а) исходное состояние объемов смешиваемых компонентов: $V_{э}$ – объем эластомера с ингредиентами, $V_{ч}$ – объем частиц, $V_{п}$ – объем пор, $V_{ч} + V_{п}$ – объем агрегатов;
- б) 100% заполнение $V_{п}$, общий объем смеси равен $V_{э} + V_{ч}$;
- в) $V_{п}$ не заполнен и объем смеси станет равным $V_{э} + V_{ч} + V_{п}$.

Располагая данными по объему пор внутри агрегата, представляя его моделью [5] совокупности соприкасающихся шаров, имеющих размер частиц т.у., можно вычислить число касаний (n) каждого шара с соседними. Зависимость между $V_{п}$ и n определена аналитическим выражением $V_{п}/V_{ч} = (n^2 - n)/(n - 2)^2 - 1$ (1) где: $V_{п}$ – объем пор агрегата; $V_{ч}$ – объем частиц т. у.

Обозначив для упрощения $S_k = V_{п}/V_{ч}$, из (1) получим:

$$n = (3 + 4 \cdot S_k + (9 + 8 \cdot S_k)^{0.5}) / (2 \cdot S_k) \quad (2)$$

Поверхность частиц $A_{ч} = V_{ч}/D_{ч}$, пор – $A_{п} = V_{п}/D_{п}$. Можно допустить, что $A_{п}$ и $A_{ч}$ примерно равны. Тогда $V_{ч}/D_{ч} = V_{п}/D_{п}$, или $D_{п} = D_{ч} \cdot S_k$ (3)

Таким образом, при одинаковой дисперсности частиц т.у. $D_{п}$ в них тем шире, чем больше $V_{п}$. Расчетные данные по n и $D_{п}$ представлены в 7 и 8 столбцах табл. 1. Судя по показателю n , агрегаты представляют собой довольно компактные упаковки частиц, называемых первичными агрегатами т.у., а не цепочечные образования.

Имеющиеся в табл. 1 данные по диаметрам внутриагрегатных пор указывают, что они, в особенности у высокоактивных типов т.у., являются довольно узкими, исчисляемыми несколькими десятками нанометров ($\sim 30-70$ нм). Прежде чем приступить к анализу влияния этого показателя на свойства резиновых смесей и вулканизатов, необходимо выяснить, в какой мере внутренний объем агрегатов, может быть заполнен эластомером.

Критерием оценки степени занятости внутреннего объема агрегатов может служить показатель плотности резины (ρ). Его, с одной стороны, можно рассчитать, зная состав и плотность компонентов резиновой смеси, а с другой – определить экспериментально по образцу резины, как отношению её массы к объему. При этом подразумевается, что масса компонентов и их соотношение у вулканизата в процессе его получения остается неизменной, в то время как величина объема может оказаться переменной в диапазоне, ограниченном двумя крайними положениями – 100% заполненностью внутриагрегатного пространства эластомером и – нулевой. Подобные ситуации а) и б) схематически изображены на рис. 2. Например, относительно вулканизата на основе каучука SE SLR-400 (ДССК), наполненного 50 мас.ч. т.у. марки N220. По рецептуре суммарная масса смеси без наполнителя составляет 108 г, а общий объем компонентов – 109.57 см³. Расчетная плотность резины без наполнителя, в этом случае, будет равна $108/109.57 = 0.986$ г/см³. При введении в эластомер 50 мас.ч. т.у. масса композиции составит $108+50 = 158$ г, объем в варианте а) $109.57+50/1.8$ см³, а $\rho = (108+50)/(109.57+50/1.8) = 1.150$ г/см³. По варианту б) масса останется прежней, однако объем за счет пустот в агрегатах увеличится на $0.83 \cdot 50 = 41.5$ см³ (см. табл. 1, колонка 4), а расчетная плотность уменьшится до 0.883 г/см³. Таким образом, по расчетам для вулканизата с наполнением 50 масс.ч. т.у. марки N 220 диапазон гипотетически возможного изменения плотности составляет 0.883 – 1.150 г/см³.

Экспериментально плотности вулканизатов определялись на образцах, имеющих диаметр ~ 50 мм и толщину ~ 6 мм. Образцы были изготовлены на основе различных эластомеров, наполненных разнообразными наполнителями. Среди них образцы: два без наполнителя; с инертным мелом, не имеющим пор; с малоактивным т.у. марки П803 с относительно крупными межчастичными порами ($D_n \sim 900$ нм); с высокоактивными марками т.у. N220 и П234; со специальными, применяемые для изготовления электропроводящих резин, марками т.у. ПЗ67Э, УМ66,

УМ76 и УМ85. Каждый образец резины взвешивался на аналитических весах и обмеривался при помощи штангенциркуля. По данным измерений высчитывался его объем, а по отношению массы к объему – плотность. Экспериментальные и расчетные значения плотности резин представлены в табл. 2. При их сопоставлении обнаруживается, что, в общем, между ними существенной разницы нет. Следовательно, эластомер в процессе изготовления резины (смешение, вулканизация) практически целиком заполняет межчастичные поры агрегатов т. у.

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения плотности вулканизатов.

Наполнитель	Плотности вулканизатов на основе СКМС 30РП, г/см ³					
	Эксперимент		Расчет			
Без наполнит.	1.030		1.002			
Мел	Наполнение, мас.ч.					
	50		70		100	
	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет
	1.263	1.240	1.355	1.316	1.424	1.416
П 803	Наполнение, мас.ч.					
	30		40		60	
	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет
	1.136	1.107	1.158	1.136	1.211	1.187
П 234	1.112	1.107	1.148	1.136	1.185	1.187
Без наполнителя	SE SLR-4400 (ДССК)					
	Эксперимент		Расчет			
	0.998		0.976			
N220	Наполнение, 50 мас.ч.					
	1.159		1.141			
ПЗ67	СКМС 30АРКМ15, наполнение 40 мас.ч.					
	1.151		1.125			
УМ 66	СКН-18 СМ.					
	1.131		1.112			
УМ 76	СКЭПТ ЭНБ					
	1.053		1.039			
УМ85	СКН-40 КНТ					
	1.163		1.155			

Ранее тема влияния факторов объема и размера пор в первичных агрегатах т.у. на основные показатели смесей и резин уже обсуждалась [6, 7]. На основе приведенных результатов, относящимся к широкому ряду преимущественно зарубежных марок т.у. общего назначения, было дано заключение, что использование факторов V_n и D_n позволяет более точно описывать, анализировать и прогнозировать свойства резиновых смесей и вулканизатов.

Это подтверждается, уточняется и дополняется новыми данными, которые приводятся ниже.

Для иллюстрации на рис.3 представлены графики, отражающие зависимости логарифма удельного объемного электросопротивления вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК от содержания т.у. [8], а на рис. 4 то же, но от суммарного объема пор. Из рис. 3 видно, что для каждого типа т.у. имеется своя индивидуальная кривая. Напротив, если независимой переменной является суммарный объем пор, то точки, относящиеся к разным маркам наполнителя, группируются так, что рядом с ними можно провести единую линию $\lg \rho_v = F(V_n)$, т.е. в данном варианте обнаруживается общая для

всех поименованных марок т.у. закономерность.

В контексте обсуждения результатов изменения показателя удельного объемного электросопротивления резин необходимо рассмотреть также роль другого из вышеназванных факторов - влияния диаметра пор в межчастичном пространстве агрегатов на этот показатель. С этой целью были использованы данные показателя удельного объемного электросопротивлению ряда резин на основе НК, содержащих 50 мас.ч. различных типов т.у.[10]. Из общего ряда марок т.у. были выбраны две группы: IRB6, N220, N330, N339, N375 N660 и N 115, N234, N347, N550, объем пор у которых составлял,

соответственно, 40-46 и 50-55 см³. Графики зависимостей $\lg \rho_v = F(D_p)$ изображены на рис.5. Видно, что $\lg \rho_v$ при приблизительно равных объемах пор прямо пропорционален диаметру межчастичных пор, а, следовательно, само ρ_v является его показательной функцией – $\rho_v = 10^{a \cdot D_p + b}$. Из положения прямых на плоскости следует, что для достижения определенного значения ρ_v при меньших D_p необходимо заполнить и меньший объем пор. Например, для того чтобы резины могли быть отнесены к категории электропроводящих ($\lg \rho_v < 4$) при $V_p = 40-45$ см³, D_p должен быть менее 108 нм, а при $V_p = 50-55$ см³ D_p должен быть менее 128 нм.

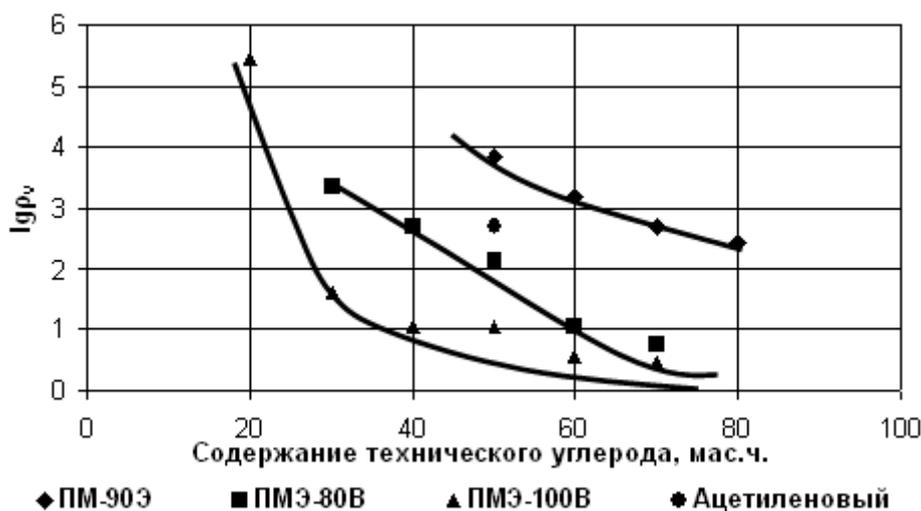


Рис. 3. Зависимость $\lg \rho_v$ объемного от содержания технического углерода.

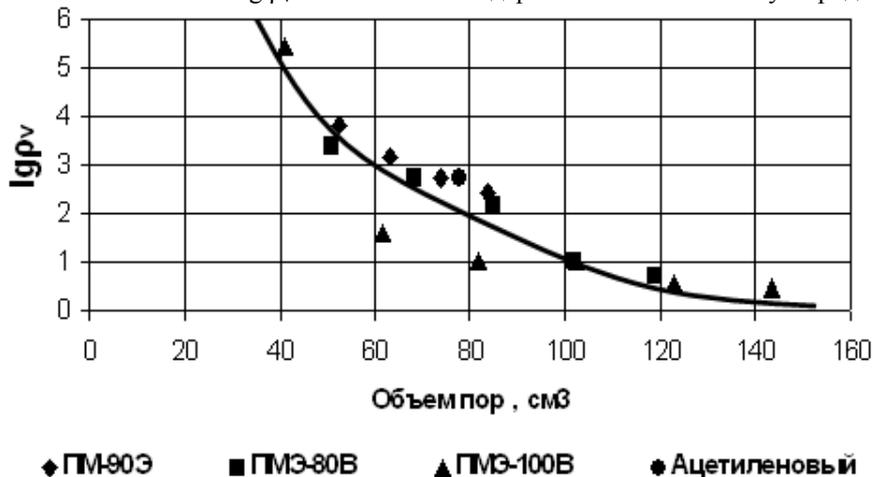


Рис. 4. Зависимость $\lg \rho_v$ от объема пор.

Здесь следует обратить внимание на тот факт, что в исходном, состоянии, до введения в каучук, все печные марки т.у. по показателю удельного объемного электросопротивления особо резко не отличаются [10, 11]. Однако не все из них в резинах способны обеспечивать $\rho_v < 10^4$ Ом · м. К ним относятся малоактивные марки т.у., которые

имеют большой размер пор. Таким образом, можно констатировать, что размер пор в агрегате т.у. играет ключевую роль в придании вулканизатам высоких электрических свойств.

Рассмотрим зависимости показателя ρ_v резин от V_p и D_p наполнителя. В качестве объектов исследования использованы резины,

содержащие как давно известную марку т.у. (ПЗ67Э), так и новые отечественные (УМ66, УМ76 и УМ85), предназначенные специально для получения электропроводящих эластомерных материалов [9].

В табл. 3 представлены определенные методом КомпАС экспериментальные и расчетные характеристики этих марок т.у. Из данных табл. 3 следует, что образцы т.у., употребляемого для изготовления электропроводящих резин, отличаются от т.у. марки

П234 высокими значениями удельной адсорбционной поверхности A_a , а новые (УМ66, УМ76 и УМ85) – еще и по внешней поверхности A_b . Кроме того, новые марки т.у. по уровню структурности, оцениваемому по значению конечной степени заполнения S_k , существенно уступают (практически в два раза) высокоструктурной марке т.у. ПЗ67Э и даже т.у. марки П234. Это отразилось на значениях n и D_n . Последний у новых марок т.у. практически в три раза меньше, чем у т.у. ПЗ67Э.

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные параметры различных марок т.у.

Марка т.у.	Параметры технического углерода				Диаметр пор (D_n), нм
	Удельная адсорбционная поверхность A_a , м ² /г	Удельная внешняя поверхность A_b , м ² /г	$S_k = V_n/V_c$	Число касаний частиц в агрегате n	
П 234	105	95	1.9	4.1	67
П 367Э	150	85	3	3.5	118
УМ 66	200	115	1.4	4.7	41
УМ 76	280	135	1.6	4.4	40
УМ 85	350	145	1.7	4.3	40

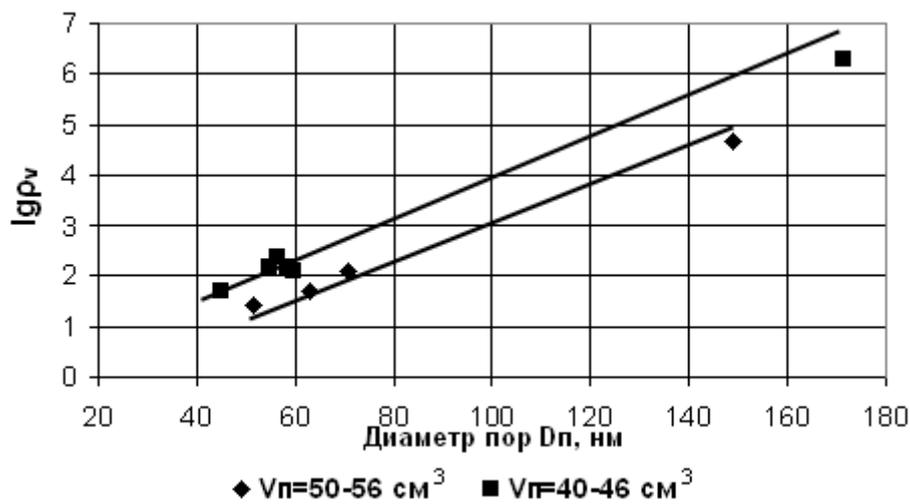


Рис. 5. Зависимости $\lg \rho_v$ от диаметра пор D_n .

На рис. 6 представлены зависимость $\lg \rho_v = F(V_n)$ для вулканизатов, изготовленных на основе каучука СКМС –30АРКМ15, содержащих 20, 30, 40 и 60 мас. ч. т.у. марок ПЗ67Э, УМ66, УМ76 и УМ85. Видно, что в отличие от рис. 4, на рис. 6 четко обозначились две кривые, одна из которых относится к т.у. марки ПЗ67Э с размерами пор 118 нм, а другая к т.у. марок УМ66, УМ76 и УМ85 с размером пор 40 нм. Это показывает, что влияние размера пор на ρ_v резин не менее значительно, чем показатель структурности т.у. Аналогичные закономерности прослеживаются у вулканизатов, полученных на основе других видов каучуков – СКН-18СМ, СКН-40КНТ и СКЭПТ ЭНБ.

В тоже время очевидно и то, что изменение удельной адсорбционной поверхности в пределах от 200 до 350 м²/г для

т.у. марок УМ66, УМ76 и УМ85 (табл. 3) никакого существенного влияния на значение удельного объемного электросопротивления не оказывает.

Выводы

1. Методами ртутной порометрии и КомпАС установлено, что первичные агрегаты печного т.у. представляют собой системы из плотно упакованных в пространстве глобулярных частиц. Рост плотности их упаковки в первичных агрегатах снижает уровень структурности т.у.

2. Сравнение расчетной и экспериментальной плотности резин показывает, что внутреннее пространство агрегата т.у. заполняется в процессе смешения и вулканизации эластомером практически целиком.

3. Показано, что объем и размеры пор агрегата т.у. являются ключевыми факторами, определяющими удельное объемное электропроводление резин. Использование в качестве факторов объема и диаметра пор агрегата т.у. позволяет более точно

описывать, анализировать и прогнозировать электрические характеристики резин.

4. Высокими электрическими характеристиками могут обладать резины, наполненные активными марками как высокоструктурного, так и низкоструктурного т.у.

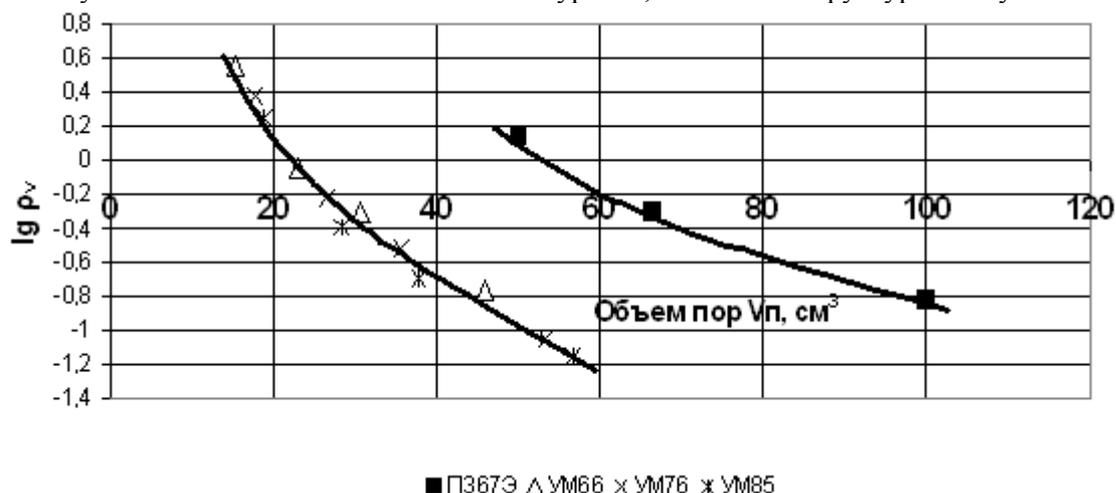


Рис. 6. Зависимости $\lg \rho_v$ резин на основе СКСМ-30АРКМ15 от V_p .

ЛИТЕРАТУРА:

1. Moskau, L. Caracterisation de la Structure du noir de carbon a L'aide du porosimetre a mercure / L. Moskau, S. Lub, O. K. F. Bussenmarer // Revue generale du caoutchoucs et platiques. – 1971. – V. 48, № 1. – P. 33–36.
2. Nelson, J. R. (RCA Labororium). Morphology of electrically conductive grades of carbon black / J. R. Nelson, W. K. Wissing. // Carbon. – 1986. – v. 24, № 2. – P. 115–121.
3. Песин, О. Ю. Метод комплексного анализа сажа (КомпАС) и перспективы его использования / О. Ю. Песин, Р. И. Эстрин // Химия твердого топлива. – 1997. – № 3. – С. 14–29.
4. Теснер, П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы / П. А. Теснер. – М. : Химия, 1972. – 136 с.
5. Карнаухов, А. П. Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения / А. П. Карнаухов // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. X11, вып.4. – С.1025–1033, вып.5. – С. 1235–1242.
6. Эстрин, Р. И. Взаимосвязь между структурными показателями технического углерода и свойствами резиновых смесей и вулканизаторов / Р. И. Эстрин, О. Ю. Песин // Каучук и резина. – 1994. – № 4. – С.12–162.
7. Эстрин, Р. И. Объем и размеры пор в первичных агрегатах технического углерода как аргументы при исследовании свойств резиновых смесей и вулканизаторов / Р. И. Эстрин // Проблемы и резинокордных композиций : докл. 14 Симпозиум, Москва, Россия, 10 авг. – 16 авг. 1999. – Москва, 1999. – С. 32–33.
8. Применение печного электропроводящего технического углерода в рецептуре медицинских антистатических резин / С. С. Большакова [и др.] // Получение и свойства электропроводящего технического углерода : сб. научных трудов ВНИИТУ, М. – 1981. – Вып. 4. – С.105–112.
9. Новые марки электропроводящего технического углерода для эластомерных композиционных материалов / Н. Я. Овсяников, А. Е. Корнев, В. Н. Карелина, К. А. Степанов // Каучук и резина. – 2004. – № 3. – С.35–37.
10. Печковская, К. А. Сажа как усилитель каучука / К. А. Печковская. – М. : Химия, 1968. – 216 с.
11. Криков, В. С. // Электропроводящие полимерные материалы / В. С. Криков, Л. А. Колмакова. – М. : Энергоатомиздат, 1984. – 176 с.

СКЛАДКИ НА ПОВЕРХНОСТИ РАВНОВЕСНЫХ ТЕМПЕРАТУР КОНДЕНСАЦИИ ДВУХФАЗНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ, ОТНОСЯЩЕЙСЯ К ПАРОВОЙ ФАЗЕ

Д.И. Бушина, Л.А. Серафимов, В.Н. Степанов

Рассмотрены закономерности, определяющие ход линий условных экстремумов температуры конденсации и единичных α -линий, относящихся к паровой фазе, при условии, что идеальная паровая фаза равновесна неидеальной жидкой фазе, на основе уравнения взаимосвязи скалярного поля равновесных температур конденсации и векторного поля ренод пар-жидкость для многокомпонентных двухфазных смесей.

Термодинамика гетерогенных равновесий в многокомпонентных неидеальных (азеотропных) смесях важна при выборе методов разделения промышленных смесей. Взаимное расположение единичных α -многообразий и многообразий условных экстремумов температуры конденсации двухфазных многокомпонентных смесей, при условии неидеальности жидкой фаз играют определяющую роль в процессе экстрактивной ректификации, в частности, имеют большое практическое значение при анализе хода траектории экстрактивной ректификации. Обычно, в условиях, далеких от критических, допущение об идеальности паровой фазы для систем, в которых отсутствует образование димеров, тримеров и других ассоциатов, а также π -комплексов, вполне оправдано и практически не вносит ошибок [1-4].

В данной работе проведен анализ закономерностей, которые характерны для скалярных стационарных полей температуры и единичных α -линий в многокомпонентных смесях, отнесенных к идеальной паровой фазе. Рассмотрим двухфазную n -компонентную систему жидкость-пар. В этом случае каждой фазе при условии, что все n -компоненты смеси распределены между фазами, соответствует свой концентрационный $(n-1)$ -мерный симплекс, имеющий n вершин. Если фазы находятся в термодинамическом равновесии, то их составы в общем случае не равны друг другу. Равенство наблюдается только в так называемых особых точках, к которым относятся чистые компоненты и азеотропы различной компонентности от двух до n . Особые точки определяют структуру фазовой диаграммы, соответствующую данной n -компонентной смеси [5-7]. Идеальные системы характеризуются особыми точками только чистых компонентов и, если фазы в гетерогенной системе жидкость-пар равно-

весны, то они подчиняются условиям термодинамического равновесия [8], а именно:

$$T^{(L)} = T^{(V)}; P^{(L)} = P^{(V)}; \mu_1^{(L)} = \mu_1^{(V)}, \\ \mu_2^{(L)} = \mu_2^{(V)}, \mu_3^{(L)} = \mu_3^{(V)}, \dots, \mu_i^{(L)} = \mu_i^{(V)},$$

где индексы L и V относятся к жидкой и паровой фазе соответственно; T – температура; P – давление; μ_i – химический потенциал компонента i (где $i = 1, 2, \dots, n$).

Учитывая равновесные условия, если паровая фаза является идеальной и находится в равновесии с неидеальной жидкой фазой, то структура фазовых диаграмм идеальной паровой фазы повторяет структуру фазовых диаграмм жидкой неидеальной фазы. Наблюдается топологическое подобие, при этом составы азеотропов, отнесенные как к жидкой, так и к паровой фазам, одинаковы. Геометрическое различие наблюдается только для так называемых специфических многообразий, к которым можно отнести изотермоизобары, единичные K -линии, единичные α -линии, и складки на поверхности равновесных температур кипения и конденсации многокомпонентных смесей [9-19]. Известно [14-19], что складка на поверхности температур образуется в случае, когда одна или несколько частных производных градиента температуры равны нулю.

Ранее методом математического моделирования для частного случая трехкомпонентных смесей, для которых жидкая фаза неидеальна, а паровая идеальна, было показано, что единичные α -многообразия, отнесенные к паровой фазе, и складки на поверхности температур конденсации, совпадают друг с другом [20].

Полученное в [5-7] и проанализированное в работе [21, 22] уравнение взаимосвязи скалярного поля равновесных температур и векторного поля равновесных ренод для n -компонентной смеси при $P = const$ имеет вид:

$$-\Delta S^{(VL)} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial y_1} \\ \frac{\partial T}{\partial y_2} \\ \frac{\partial T}{\partial y_3} \\ \dots \\ \frac{\partial T}{\partial y_{(n-1)}} \end{pmatrix}_P = \begin{pmatrix} g_{1,1} & g_{1,2} & g_{1,3} & \dots & g_{1,(n-1)} \\ g_{2,1} & g_{2,2} & g_{2,3} & \dots & g_{2,(n-1)} \\ g_{3,1} & g_{3,2} & g_{3,3} & \dots & g_{3,(n-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{(n-1),1} & g_{(n-1),2} & g_{(n-1),3} & \dots & g_{(n-1),(n-1)} \end{pmatrix}_{P,T} \begin{pmatrix} x_1 - y_1 \\ x_2 - y_2 \\ x_3 - y_3 \\ \dots \\ x_{(n-1)} - y_{(n-1)} \end{pmatrix} \quad (1)$$

где $\Delta S^{(VL)}$ – изменение энтропии при фазовом дифференциальном переходе бесконечно малого количества смеси из паровой фазы (V) в жидкую фазу (L);

$g_{ii} = \frac{\partial^2 g}{\partial y_i^2}$ и $g_{ij} = \frac{\partial^2 g}{\partial y_i \partial y_j}$ – элементы

матрицы вторых производных g-потенциала Гиббса при постоянных давлении и температуре; x_i, y_i – концентрации i-го компонента в жидкой и паровой фазе, соответственно, где $i = 1, 2, 3, \dots, (n-1)$.

Уравнения, представленные в [5-7], также содержат, как и уравнения в [23-25], всю информацию о гетерогенном равновесии двухфазной системы, но использование последних для исследований качественных особенностей векторного поля нод и стационарного скалярного температурного поля в смесях, содержащих более трех компонентов, связано с определенными математическими трудностями. Форма уравнения (1) более удобна для анализа рассматриваемых в данной работе закономерностей, относящихся к многокомпонентным системам. Систему уравнений (1), согласно [21], можно записать в векторной форме:

$$-\Delta S^{(VL)} gradT = (G)_{P,T}^{(V)} (\overline{X} - \overline{Y}) \quad (2)$$

где $gradT$ – вектор-столбец градиента температуры конденсации при постоянном давлении, $(\overline{X} - \overline{Y})$ – вектор-столбец реноды.

Матрица $(G)_{P,T}^{(V)}$ – в силу устойчивости паровой фазы относительно непрерывных изменений состава является положительно определенной симметрической матрицей, то есть определитель этой матрицы и все миноры главной диагонали больше нуля. Известно, что:

$$g^{(V)} = g^{(0,V)} + g^{(id,V)} + g^{(E,V)} \quad (3)$$

где $g^{(0,V)}$ – стандартное значение g-функции; соответствует при данном составе аддитивной сумме величин g чистых

компонентов, взятых при температуре конденсации паров, то есть:

$$g^{(0,V)} = \sum_{i=1}^n g_i^0 y_i \quad (4)$$

$g^{(id,V)}$ – идеальная часть g-функции:

$$g^{(id,V)} = RT \sum_{i=1}^n y_i \ln y_i \quad (5)$$

$g^{(E,V)}$ – избыточная часть (excess) g-функции, обусловленная неидельностью паровой фазы:

$$g^{(E,V)} = RT \sum_{i=1}^n y_i \ln \beta_i \quad (6)$$

здесь β_i – коэффициент, учитывающий отклонение паровой фазы от идеальности.

В случае идеальной паровой фазы, β_i всех компонентов равны единице и, следовательно, $g^{(E,V)} = 0$. Тогда уравнение (3) имеет вид:

$$g^{(V)} = g^{(0,V)} + g^{(id,V)} \quad (7)$$

При постоянных давлении и температуре производная g-функции паровой фазы по концентрации любого из компонентов равна нулю. Это связано с тем, что при постоянном давлении и температуре величина $g^{(0,V)}$ постоянна. С учетом (5), поскольку из условия нормировки $\sum_{i=1}^n y_i = 1$ и число

независимых концентраций равно $(n-1)$:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial g^{(id,V)}}{\partial y_i} = RT \sum_{i=1}^{n-1} (\ln y_i - \ln y_n) \quad (8)$$

Вторая производная $g^{(id,V)}$ по составу равна:

$$\frac{\partial^2 g^{(id,V)}}{\partial y_i^2} = RT \left(\frac{1}{y_i} + \frac{1}{y_n} \right) \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 g^{(id,V)}}{\partial y_i \partial y_j} = RT \left(\frac{1}{y_n} \right) \quad (10)$$

В связи с этим матрица вторых производных $g^{(id,V)}$ имеет вид:

$$G_{P,T}^{(V)} = RT \begin{pmatrix} \left(\frac{1}{y_1} + \frac{1}{y_n}\right) & \frac{1}{y_n} & \frac{1}{y_n} & \dots & \frac{1}{y_n} \\ \frac{1}{y_n} & \left(\frac{1}{y_2} + \frac{1}{y_n}\right) & \frac{1}{y_n} & \dots & \frac{1}{y_n} \\ \frac{1}{y_n} & \frac{1}{y_n} & \left(\frac{1}{y_3} + \frac{1}{y_n}\right) & \dots & \frac{1}{y_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{1}{y_n} & \frac{1}{y_n} & \frac{1}{y_n} & \dots & \left(\frac{1}{y_{(n-1)}} + \frac{1}{y_n}\right) \end{pmatrix} \quad (11)$$

В силу устойчивости паровой фазы относительно непрерывных изменений состава определитель этой матрицы положителен. Запишем и вычислим произведение этой матрицы на вектор-рэнду:

$$RT \begin{pmatrix} \left(\frac{1}{y_1} + \frac{1}{y_n}\right) & \frac{1}{y_n} & \frac{1}{y_n} & \dots & \frac{1}{y_n} \\ \frac{1}{y_n} & \left(\frac{1}{y_2} + \frac{1}{y_n}\right) & \frac{1}{y_n} & \dots & \frac{1}{y_n} \\ \frac{1}{y_n} & \frac{1}{y_n} & \left(\frac{1}{y_3} + \frac{1}{y_n}\right) & \dots & \frac{1}{y_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{1}{y_n} & \frac{1}{y_n} & \frac{1}{y_n} & \dots & \left(\frac{1}{y_{(n-1)}} + \frac{1}{y_n}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 - y_1 \\ x_2 - y_2 \\ x_3 - y_3 \\ \dots \\ x_{(n-1)} - y_{(n-1)} \end{pmatrix} = RT \begin{pmatrix} \frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_n} \\ \frac{1}{K_2} - \frac{1}{K_n} \\ \frac{1}{K_3} - \frac{1}{K_n} \\ \dots \\ \frac{1}{K_{(n-1)}} - \frac{1}{K_n} \end{pmatrix} \quad (12)$$

где K_i – коэффициент распределения компонента i между паровой и жидкой фазой,

$K_i = y_i/x_i$ (где $i = 1, 2, 3, \dots, n$). При вычислении вектора учитывалось, что: $\sum_{i=1}^n (x_i - y_i) = 0$,

так как $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ и $\sum_{i=1}^n y_i = 1$.

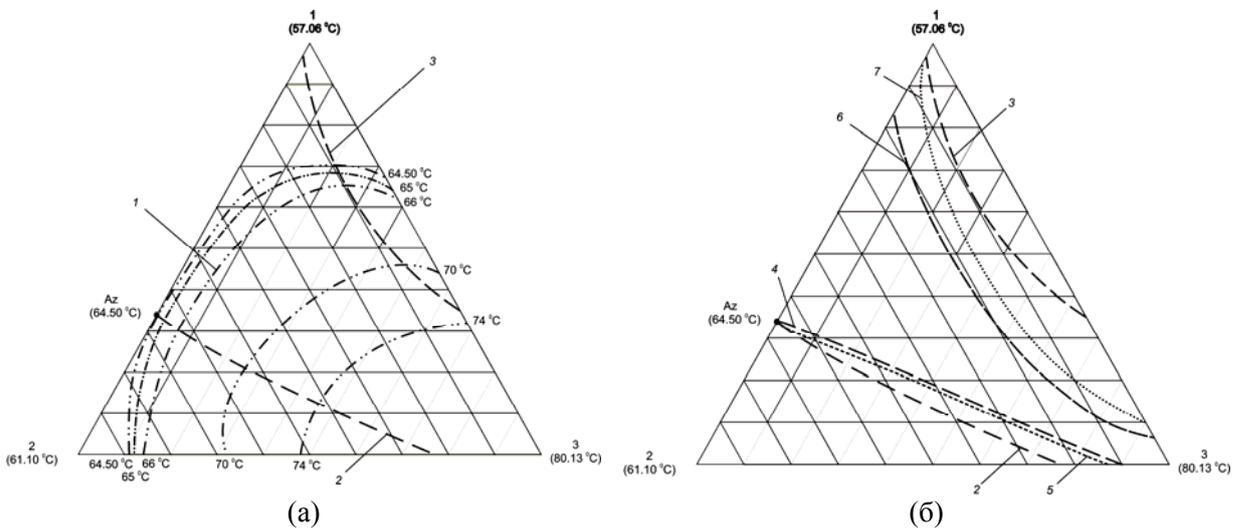


Рис. 1. Диаграмма взаимного расположения единичных α -линий и линий условных экстремумов температуры в системе метилацетат(1)–хлороформ(2)–бензол(3):(а) по составу паровой фазы, где 1 – изотермоизобары; 2 – складка $\left(\frac{\partial T}{\partial y_1}\right)_{P,y_3} = 0, \alpha_{21} = 1$; 3 – складка $\left(\frac{\partial T}{\partial y_2}\right)_{P,y_1} = 0, \alpha_{23} = 1$; (б) по составу жидкой фазы, где 4 – складка $\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_{P,x_3} = 0$; 5 – $\alpha_{12} = 1$; 6 – складка $\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)_{P,x_1} = 0$; 7 – $\alpha_{23} = 1$. Az – точка азеотропа.

Следовательно, с учетом (12) уравнение (1) принимает вид:

$$-\Delta S^{(VL)} \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial y_1} \\ \frac{\partial T}{\partial y_2} \\ \frac{\partial T}{\partial y_3} \\ \dots \\ \frac{\partial T}{\partial y_{(n-1)}} \end{vmatrix}_P = RT \begin{vmatrix} \frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_n} \\ \frac{1}{K_2} - \frac{1}{K_n} \\ \frac{1}{K_3} - \frac{1}{K_n} \\ \dots \\ \frac{1}{K_{(n-1)}} - \frac{1}{K_n} \end{vmatrix} \quad (13)$$

Учитывая, что $\Delta S^{(VL)}$ – скалярный множитель, то векторы $gradT$ и $(1/K_i - 1/K_n)$ коллинеарны и разнонаправлены, а так как оба вектора начинаются в одной и той же точке состава, они лежат на одной прямой. При этом правую часть системы уравнений (13) можно представить так:

$$RT \begin{vmatrix} \frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_n} \\ \frac{1}{K_2} - \frac{1}{K_n} \\ \frac{1}{K_3} - \frac{1}{K_n} \\ \dots \\ \frac{1}{K_{(n-1)}} - \frac{1}{K_n} \end{vmatrix} = \frac{RT}{K_n} \begin{vmatrix} \alpha_{n,1} - 1 \\ \alpha_{n,2} - 1 \\ \alpha_{n,3} - 1 \\ \dots \\ \alpha_{n,(n-1)} - 1 \end{vmatrix} \quad (14)$$

В этом случае $1/K_n$ выступает как скалярный множитель. Очевидно, $\alpha_{n,i} = 1/\alpha_{i,n}$, то есть когда $\alpha_{i,n} = 1$ то и $\alpha_{n,i} = 1$. С учетом (14) уравнение (13) принимает вид:

$$-\left(\frac{K_n \Delta S^{(VL)}}{RT}\right) \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial y_1} \\ \frac{\partial T}{\partial y_2} \\ \frac{\partial T}{\partial y_3} \\ \dots \\ \frac{\partial T}{\partial y_{(n-1)}} \end{vmatrix}_P = \begin{vmatrix} \alpha_{n,1} - 1 \\ \alpha_{n,2} - 1 \\ \alpha_{n,3} - 1 \\ \dots \\ \alpha_{n,(n-1)} - 1 \end{vmatrix} \quad (15)$$

Поскольку множитель $-(K_n \Delta S^{(VL)} / RT)$ – скалярная величина, из уравнения (15) видно, что вектор-градиент температур конденсации в двухфазных многокомпонентных системах с идеальной паровой фазой и неидеальной жидкой коллинеарен и разнонаправлен по отношению

к вектору независимых относительных летучестей.

Так как $\alpha_{n,i} = 1/\alpha_{i,n}$, то единичное многообразие α соответствует двум единичным α : $\alpha_{n,i}$ и $\alpha_{i,n}$. Положив $\alpha_{n,1} = 1$ или $\alpha_{1,n} = 1$, то очевидно, получим $\frac{\partial T}{\partial y_1} = 0$.

Минимальная кратность единичного α -многообразия и складки на поверхности температуры как функции состава, в этом случае равна единице. Понятие кратности впервые введено и подробно рассмотрено в [13, 17-19]. Сохранив это условие кратности для переменного состава \bar{y} , получаем единичное α -многообразие, которое полностью совпадает со складками на температурной поверхности.

Рассматриваемые многообразия размерности $(n-2)$ делят симплекс на две области: $\alpha_{n,i} < 1$, $\partial T / \partial y_i > 0$ и $\alpha_{n,i} > 1$, $\partial T / \partial y_i < 0$. Максимальная кратность этих совпадающих многообразий равна $(n-2)$ и они представляют собой линию, размерность которой равна единице. Кратность $(n-1)$ соответствует n -компонентному азеотропу. Многообразие является точкой и его размерность равна нулю.

Таким образом, при анализе уравнения взаимосвязи скалярного поля равновесных температур конденсации и векторного поля равновесных ренод пар–жидкость, при учете неидеальности жидкой фазы и идеальности паровой, получено уравнение взаимосвязи скалярного поля равновесных температур конденсации и единичных α -линий, представленных в виде вектора-столбца в уравнении (15), на основании которого можно сделать вывод о коллинеарности и разнонаправленности векторов независимых относительных летучестей и градиента температур конденсации в концентрационном симплексе, а также их совпадение в особых точках. Этот вывод подтверждают экспериментальные данные, полученные для некоторых двухфазных трехкомпонентных систем в [14, 17, 20, 26], а также результаты, полученные нами для трехкомпонентной смеси метилацетат–хлороформ–бензол. Вычислительный эксперимент проводили с использованием комплекса Chem.Cad.5.2.0. Парожидкостное равновесие относительно паровой фазы в системе при давлении 760 мм. рт. ст. моделировали на основе справочных данных [27] с использованием уравнения

Вильсона, которое хорошо описывает многие типы двухфазных систем, например, спирты–углеводороды, спирты–галогенпроизводные углеводородов, углеводороды–галогенпроизводные [3].

На рис. 1 представлена система, относящаяся к классу 3.1.0-2. На основе полной математической модели парожидкостного равновесия в трехкомпонентной системе метилацетат–хлороформ–бензол в концентрационном треугольнике паровой фазы построены изотермоизобары, взаимное расположение

единичных α -линий и линий условных экстремумов температур конденсации.

Сравнив результаты, полученные в [17] относительно жидкой фазы, также представленные на рис. 1, и результаты данной работы относительно паровой фазы, легко увидеть, что сделанные теоретические выводы полностью подтверждены.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-08-00155).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск : Наука, 1966. – 509 с.
2. Мюнстер, А. Химическая термодинамика / А. Мюнстер. – М. : Мир, 1971. – 295 с.
3. Термодинамика равновесия жидкость–пар // Морачевский А. Г. [и др.] – Л. : Химия, 1989. – 344 с.
4. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. – М. : Высшая школа, 2003. – 536 с.
5. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : автореф. дис... докт. техн. наук : 0343 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1968. – 44 с.
6. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1987. – Т. 21, № 1. – С. 74–85.
7. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351–1365.
8. Гиббс, Д. В. Термодинамические работы / Д. В. Гиббс. – М.–Л. : Гостехтеоретиздат, 1950. – 492 с.
9. Серафимов, Л. А. Общие закономерности хода K -линий в трехкомпонентных системах жидкость–пар / Л. А. Серафимов // Физико-химические основы ректификации. – М., 1970. – С. 20–30.
10. Основные свойства единичных α -многообразий и их расположение в концентрационных пространствах / Л. А. Серафимов [и др.] // Научные труды. Химия. / Ивановский энергетический ин-т. – 1972. – Вып. 14. – С. 166–179.
11. Серафимов, Л. А. О взаимном расположении некоторых изомногообразий в диаграммах равновесия двухфазных многокомпонентных систем / Л. А. Серафимов, В. Т. Жаров, Т. А. Витман // Журн. физ. химии. – 1972. – Т. 46, № 11. – С. 2724–2726.
12. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов – Л. : Химия, 1975. – 239 с.
13. Серафимов, Л. А. Единичные α -многообразия двухфазных многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, Ю. А. Писаренко // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 3. – С. 261–268.
14. Серафимов, Л. А. Особенности поведения скалярных стационарных полей температуры многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, Ю. А. Писаренко, А. С. Шувалов // Теор. основы хим. технологии. – 2002. – Т. 36, № 1. – С. 54–61.
15. Бушина, Д. И. Особенности диаграмм скалярных полей температур и векторных полей над двухфазными трехкомпонентными системами / Д. И. Бушина, Т. В. Челюскина, Л. А. Серафимов // Наукоемкие хим. технологии. Т. 1 : докл. I Научно-техн. конф. молодых ученых, М., Россия, 13–14 окт. 2005. – М., 2005. С. 9.
16. Бушина, Д. И. Свойства скалярных полей равновесных температур и векторных полей над для двухфазных трехкомпонентных смесей / Д. И. Бушина, Л. А. Серафимов //

Технологические основы химической технологии : докл. XI Междунар. научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии – 2006», Самара, 16–20 окт. 2006. – Самара, 2006. – Т. 2. – С. 195.

17. Серафимов, Л. А. Особенности диаграмм скалярных полей температур и векторных полей над трехкомпонентных двухфазных систем / Л. А. Серафимов, Т. В. Челюскина, Д. И. Бушина // Теор. основы хим. технологии. – 2006. – Т. 40, № 6. – С. 645–651.

18. Бушина, Д. И. Качественный анализ хода складок на поверхности равновесных температур двухфазных смесей / Д. И. Бушина, Л. А. Серафимов // Информатизация и моделирование технических систем и процессов : докл. XX Междунар. научной конф. “Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-20”, Ярославль, 28-31 мая 2007. – Ярославль, 2007. – Т. 5. – С. 237–238.

19. Bushina, D. I. Regularities, characteristic for a course of tucks on a surface of equilibrium temperatures of two-phase mixtures / D. I. Bushina, L. A. Serafimov // Solutions and melts : abstract XVI Internat. Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT – 2007), Suzdal, 1-6 July, 2007. – M., 2007. – P. 332–333.

20. Гордиенко, Ю. А. Определение единичных α -линий и складок на поверхности равновесных температур для паровой и жидкой фазы в тройных смесях : аттестационная работа на соискание степени бакалавра по направлению 550800 «Химическая технология и биотехнология». (рук. Т. В. Челюскина, Д. И. Бушина) / Гордиенко Юрий Александрович. – М., 2006. – 78 с.

21. Серафимов, Л. А. Исследование модифицированной формы уравнения Ван-дер-Ваальса–Сторонкина / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова // Теор. основы хим. технологии. – 1999. – Т. 33, № 4. – С. 341–349.

22. Серафимов, Л. А. Уравнение взаимосвязи векторного поля над и скалярного поля температур (давлений) в двухфазных системах жидкость-пар / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова, Т. В. Челюскина // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 73–77.

23. Сторонкин, А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 2 / А. В. Сторонкин. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1967. – 447 с.

24. Сторонкин, А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 3 / А. В. Сторонкин. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1969. – 190 с.

25. Серафимов, Л. А. Представление термодинамических функций состояния в несобственных координатах / Л. А. Серафимов // Ученые записки МИТХТ. – 2001. – Вып. 4. – С. 3–11.

26. Серафимов, Л. А. Гетерогенные системы экстрактивной ректификации с одним тяжелокипящим агентом / Л. А. Серафимов, Д. И. Бушина, Т. В. Челюскина // Теор. основы хим. технологии. – 2007. – Т. 41, № 6. – С. 646–651.

27. Коган, В. Б. Равновесие между жидкостью и паром. В 2 кн. / В. Б. Коган, В. Н. Фридман, В. В. Кафаров. – М.–Л. : Наука, 1966. – 1425 с.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

II. Способы интенсификации процесса окисления изопропилбензола

Л.В. Ларин, Е.В. Егорова, Е.А. Ананьева

Проведен обзор существующих методов интенсификации процесса получения гидропероксида изопропилбензола. Показано, что использование озона в качестве инициатора окисления кумола приводит к повышению конверсии сырья до 28% при селективности процесса, близкой к 100%, против 21 и 88% соответственно в известном способе окисления с использованием в качестве инициатора гидропероксида изопропилбензола.

Определены оптимальные условия окисления кумола озono-воздушной смесью.

Методы интенсификации процесса окисления изопропилбензола

Динамика роста потребления фенола и ацетона свидетельствует о необходимости усовершенствования процесса их получения. Увеличение производительности и селективности процесса совместного получения фенола и ацетона возможно на стадии окисления изопропилбензола.

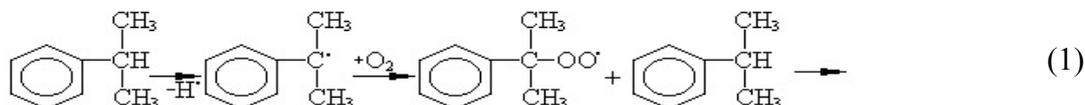
Интенсификация процесса окисления изопропилбензола (ИПБ) в гидропероксид изопропилбензола (ГИПБ) позволяет, с одной стороны, уменьшить себестоимость

готового продукта за счет отказа от дорогостоящего инициатора, а с другой – увеличить конверсию изопропилбензола.

Интенсифицировать процесс окисления ИПБ возможно за счет использования катализаторов, а также различных инициаторов.

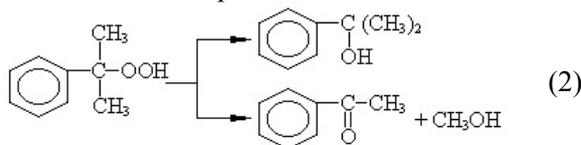
Инициирование процесса гидропероксидом изопропилбензола

Окисление ИПБ с применением в качестве инициатора ГИПБ проводят в жидкой фазе при температуре выше 120 °С. Процесс окисления протекает по радикально-цепному механизму [1]:



По мере повышения концентрации ГИПБ в реакционной массе селективность процесса снижается вследствие разложения продукта реакции. Поэтому окисление ИПБ проводят обычно до 20–30 масс.% ГИПБ. Оптимальная температура окисления 100–120 °С. При такой температуре скорость окисления составляет 5–7 масс.% в час при незначительном распаде ГИПБ.

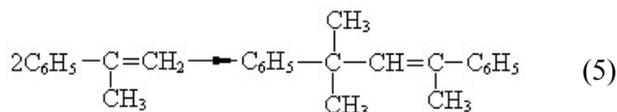
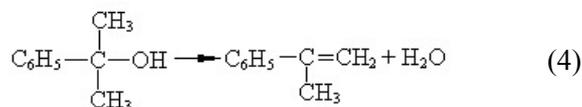
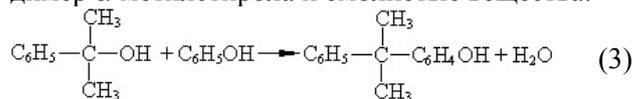
Основными продуктами разложения ГИПБ являются диметилфенилкарбинол, ацетофенон и метиловый спирт:



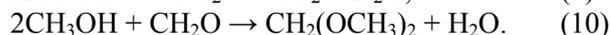
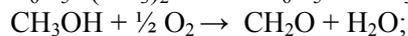
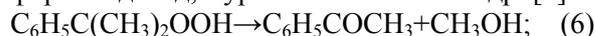
Образующийся метиловый спирт является нежелательным продуктом – он окисляется в формальдегид и муравьиную кислоту, которые являются ингибиторами окисления ИПБ [2].

Из диметилфенилкарбинола далее могут

образовываться кумилфенол, α-метилстирол, димер α-метилстирола и смолистые вещества:



Из ацетофенона и метилового спирта далее могут образовываться метилаль, формальдегид, муравьиная кислота и др. [3]:



Большое значение при окислении ИПБ имеет чистота исходного углеводорода. Он не

должен содержать этил- и бутилбензолов, фенола, серосодержащих и ненасыщенных соединений, которые также являются ингибиторами процесса окисления.

Таким образом, к недостаткам данного метода относятся высокие требования к чистоте сырья, образование большого количества побочных продуктов окисления, а также высокая температура проведения процесса.

Использование катализаторов

Исследование каталитической активности мицеллярной формы катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в условиях эмульсионного окисления кумола в гидропероксид молекулярным кислородом проводили при температуре 75 °С и парциальном давлении кислорода 0.1 МПа [4]. В этих условиях селективность образования гидропероксида составляет 22%. Показано, что данные ПАВ обладают каталитической активностью. На примере бромида цетилтриметиламмония (ЦТМАБ) показано, что каталитическая активность обусловлена образованием радикалов при окислении бромид-ионов молекулярным кислородом и гидропероксидом. Прямые сферические мицеллы ЦТМАБ в водной фазе способствуют образованию свободных радикалов.

Для установления механизма каталитического действия анионных ПАВ, в работе [5] проведено исследование кинетики эмульсионного окисления кумола молекулярным кислородом в присутствии лаурата натрия (LNa). Исследование проводили при температуре 75 °С и парциальном давлении кислорода 0.1 МПа. Авторами предложен механизм каталитической активности алкилкарбоксилатов натрия, согласно которому молекула ПАВ окисляется кислородом до α -гидропероксида, который взаимодействует с ГИПБ с образованием свободных радикалов. Определены оптимальные условия окисления: рН водной фазы 8–10 (т.к. в сильнощелочных средах с рН > 10 скорость эмульсионного окисления уменьшается, а селективность по ГИПБ снижается от 95 до 60–70%) и концентрация ПАВ в области от начала образования сферических мицелл до области образования сфероцилиндрических мицелл. Показано, что использование в качестве катализаторов LNa и мицеллярной формы катионных ПАВ способствует образованию свободных радикалов процесса окисления ИПБ до ГИПБ. Однако данные каталитические системы не оказывают существенного влияния на показатели

процесса – конверсия ИПБ и селективность процесса окисления увеличивались только на 1–3% по сравнению с известным способом окисления.

Исследования процесса окисления ИПБ кислородом воздуха в присутствии ацетилацетоната ванадила [6] осуществляли при следующих условиях: время окисления 4 ч, температура 110 °С, подача воздуха 10 л/ч. При максимальном содержании ГИПБ 11.3 масс.% селективность достигает 64%. В области концентраций ацетилацетоната ванадила 10^{-4} моль/л происходит резкое изменение скоростей накопления гидропероксида и диметилфенилкарбинола, начинается бурный распад гидропероксида, сопровождающийся ростом относительного содержания ацетофенона в оксидате. Таким образом, действительно происходит увеличение скорости накопления ГИПБ в присутствии данного катализатора. Однако при этом снижается селективность процесса из-за усиления вторичных процессов с участием гидропероксида.

Исследование эффективности каталитического действия соединений непереходных металлов (нафтенатов натрия, кадмия, цинка – NaNf, CdNf₂, ZnNf₂) в процессе жидкофазного окисления ИПБ [7] проводили в кинетической области в интервале температур 100–120 °С. Время окисления 6 ч, скорость подачи воздуха 0.6 л/мин, интервал концентраций катализаторов от 10^{-3} до 10^{-2} моль/л. Механизм катализа соединениями непереходных металлов связан с их участием на стадии вырожденного разветвления радикальноцепной реакции, причем разветвление вызывается реакциями гидропероксида с образованием радикалов.

Установлено, что каталитическая активность соединений кадмия выше, чем цинка и натрия. Содержание гидропероксида в присутствии таких систем достигает 24, 16 и 12 масс.% соответственно. Однако способность данных катализаторов наряду с иницированием цепной реакции окисления вызывать распад образующейся гидроперекиси не позволяет использовать их при окислении цеховой шихты. Смешанные катализаторы более устойчивы к действию продуктов окисления, поэтому необходимо было исследовать смеси данных катализаторов.

Исследовали смеси NaNf + CdNf₂, NaNf + ZnNf₂, ZnNf₂ + CdNf₂ в соотношении от 1 : 1 до 1 : 10. В результате удалось получить выход целевого продукта 35%, причем оказалось, что при определенном соотноше-

нии концентраций исследуемых соединений наблюдается неаддитивное увеличение скорости накопления гидропероксида.

Однако предлагаемые катализаторы высокочувствительны к примесям и эффективны только при окислении товарного ИПБ, а при переработке цеховой шихты они не обеспечивают требуемую селективность процесса.

Известно [8], что при проведении процесса в промышленных условиях с использованием в качестве катализаторов стеаратов меди, кадмия или серебра реакция окисления затормаживается после достижения 15–18% концентрации ГИПБ в оксидате. Окисление же в присутствии одного стеарата бария вообще не протекает. И только если в начале окисления в реакционную смесь одновременно добавлены две соли – соль металла переменной валентности и соль щелочного или щелочно-земельного металла – окисление начинается энергично и протекает до высоких степеней превращения ИПБ. Скорость распада ГИПБ в присутствии смешанного катализатора существенно зависит от природы металла переменной валентности и его концентрации. Наиболее активна в реакциях инициирования цепей и разложения ГИПБ медь. Однако скорость распада ГИПБ при использовании стеарата меди выше, чем при применении стеарата кадмия. Следовательно, стеарат меди менее пригоден для использования на практике. Варьирование температуры в пределах 110–120 °С не вызывает существенного изменения в соотношении количеств ГИПБ и продуктов распада. В случае больших степеней окисления ИПБ (60–65%) наблюдается высокое содержание продуктов распада ГИПБ.

Изучен процесс окисления кумола в присутствии галогенидов тетраэтил- и тетрабутилалкиламмония в растворе бензонитрила и в его смеси с хлорбензолом при температуре 85 °С [9]. Предложена схема окисления, которая включает:

- обратимую реакцию равновесного образования комплекса между молекулой гидропероксида и катализатора, последующий распад которого приводит к инициированию цепи;

- реакцию дезактивации катализатора как результат бимолекулярного взаимодействия комплексов;

- реакции кумилпероксильных радикалов с молекулой катализатора или продуктами его преобразования.

Использование данных инициирующих систем не позволило добиться высокого

выхода продукта окисления – ГИПБ. Выход не превышал 78%.

В работе [10] изучено окисление кумола в присутствии супрамолекулярных систем, содержащих супероксид-анион. Данные системы (18-краун-6 – КСl, 18-краун-6 – КВr, 18-краун-6 – КОН) проявляют ингибирующее действие в процессах радикально-цепного окисления.

Исследован процесс окисления кумола кислородом воздуха в присутствии инициирующей системы пероксид бензоила – тетраалкиламмониййодид [11]. Установлено, что данная система начинает активировать процесс окисления кумола при 40 °С. Выбор данной температуры обусловлен тем, что скорость распада гидропероксида кумола в отсутствие солей мала. Скорость реакции возрастает с увеличением содержания и кумола, и йодида. Исследования влияния природы катиона в составе йодидов на примере Bu_4Ni , Et_4Ni и ряда других солей показывает, что даже значительные изменения в структуре катиона (переход от аммониевых к фосфониевым солям и изменение заместителей в катионе) незначительно влияют на скорость окисления кумола. Выход гидропероксида кумола равен 85%.

Однако, в ходе реакции происходит образование бензойной кислоты, присутствие которой вызывает значительное снижение скорости процесса. Замедление процесса может вызвать не только уменьшение концентраций исходных компонентов инициирующей системы по ходу реакции, но и образование больших количеств йода и бензойной кислоты.

В работе [12] была изучена реакционная способность нанопорошков (НП) меди в модельной реакции окисления ИПБ. Окисление проводили на газометрической установке. В реактор помещали 0.7 моль ИПБ и 0.12% НП меди. Реакцию проводили при 60 °С. Конверсия ГИПБ в этом случае составляет 0.8%. Установлено, что при окислении ИПБ в присутствии электро-взрывных НП меди максимальная скорость поглощения кислорода зависит от удельной поверхности НП. Однако минусом данных инициаторов является невысокая конверсия сырья. Увеличение массы НП почти в 10 раз не приводит к значительному увеличению выхода продуктов реакции.

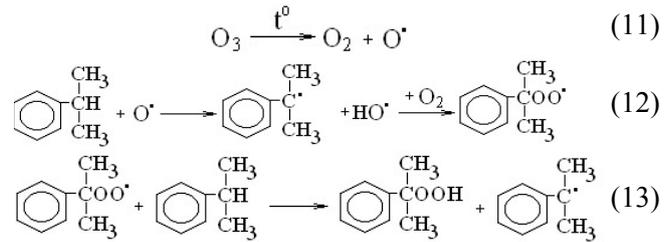
Таким образом, очевидно, что использование различных катализаторов не позволяет добиться значительного увеличения селективности, а, следовательно, и производительности процесса окисления ИПБ.

Иницирование процесса озонем

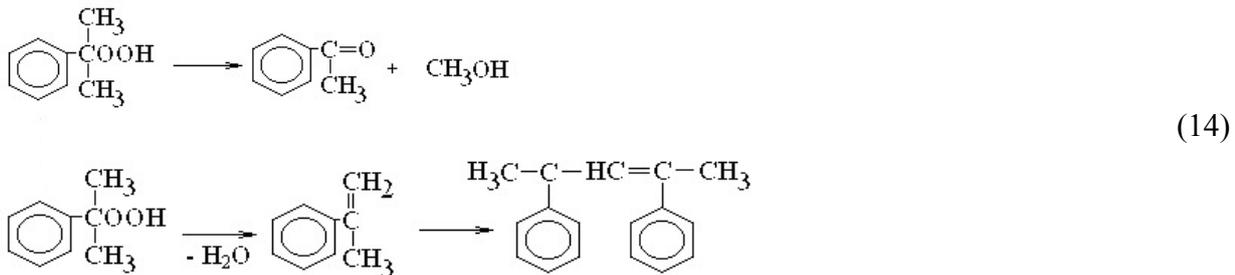
Озон позволяет интенсифицировать многие технологические процессы в химической, нефтехимической, пищевой и других отраслях промышленности.

Образование ГИПБ протекает по цепному радикальному механизму, согласно которому в результате столкновения молекул вещества с богатой энергией частицей или радикалом образуется углеводородный радикал, который начинает реакцию цепь. При малой

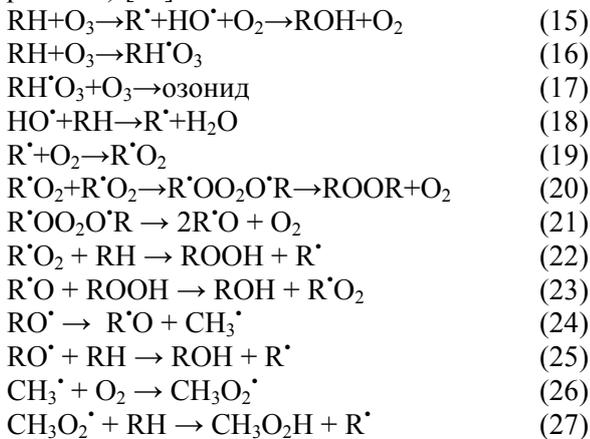
концентрации озона в реакционной смеси его роль ограничивается участием в первичной реакции с ИПБ (реакции 11–13) [13].



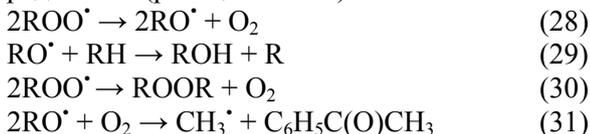
Протекают побочные реакции распада ГИПБ (реакция 14):



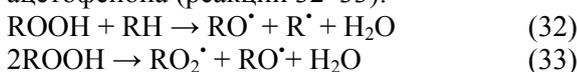
Механизм озонирования кумола сводится к механизму иницирования жидкофазного окисления кумола молекулярным кислородом (реакции 15–27) (R – кумилпероксильный радикал) [14]:



Побочные продукты реакции окисления образуются при рекомбинации кумилперокси-радикалов (реакции 28–31):



Термолиз гидропероксида приводит к образованию диметилфенилкарбинола и ацетофенона (реакции 32–33):



Снижение температуры окисления, уменьшая термолиз ГИПБ, одновременно снижает и общую скорость окисления, что нежелательно.

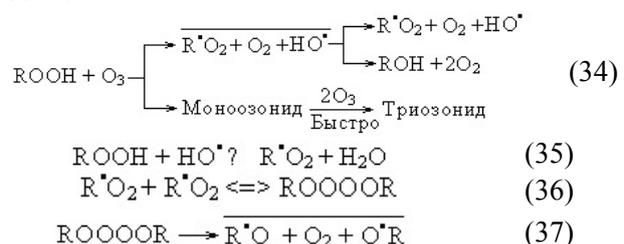
На глубоких стадиях окисления образо-

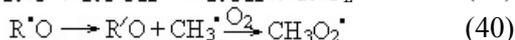
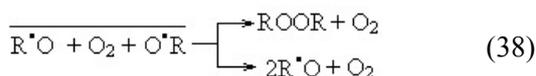
вание кислот вызывает кислотный распад гидропероксида на фенол и ацетон. Поэтому для нейтрализации кислотности оксидата в него вводят различные основные добавки. На глубоких стадиях возрастает и вклад процессов окисления побочных продуктов и взаимодействия гидропероксида с этими продуктами.

Предложен механизм индуцированного распада гидропероксида (ROOH) [15], в соответствии с которым озон участвует не только в реакции иницирования, но и в лимитирующей стадии продолжения цепи.

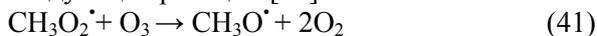
Окисление гидропероксида кумола проводили при температуре 25 °С в растворе CCl₄. Реакцию проводили в статических условиях и в режиме барботирования смеси озон-кислород через раствор гидропероксида кумола. Скорость подачи газовой смеси 100 мл/мин, концентрация озона в кислороде 10⁻³ моль/л, объем раствора 20 мл.

В результате разложения гидропероксида озонем образуются диметилфенилкарбинол, ацетофенон и озонид, которые накапливаются параллельно. Установлено, что процесс протекает в диффузионно-кинетической области.

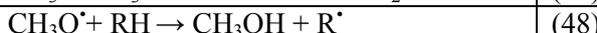
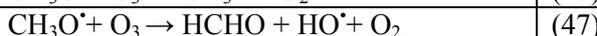
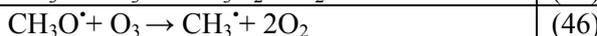
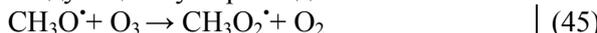




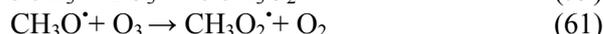
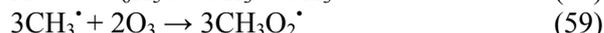
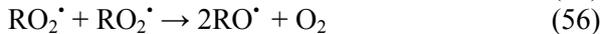
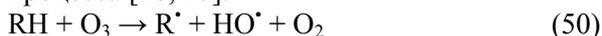
Радикалы $CH_3O_2^{\bullet}$ могут вступать в следующие реакции [16]:



Для метоксирадикалов возможны следующие пути расходования:



После выяснения роли реакций (45–49) в суммарном процессе, по результатам стехиометрических опытов, предлагается следующая схема описания механизма процесса [16, 17]:



Определение оптимальных условий процесса окисления ИПБ

Для определения оптимальных условий нами были проведены исследования процесса окисления ИПБ, инициированного как гидропероксидом, так и озоном.

Окисление ИПБ осуществляли кислородом воздуха на лабораторной установке, представленной на рис. 1. Нагнетаемый компрессором (1) воздух подвергали очистке. Далее воздух поступал в озонатор (3). Генерирование озона происходило в тонком слое методом тихого разряда. Концентрацию озона регулировали с помощью лабораторного автотрансформатора (12), соединенного с трансформатором высокого напряжения (10). Озоно-воздушная смесь из озонатора поступала в реактор окисления (4), заполненный ИПБ. Озоно-воздушная смесь, подаваемая в нижнюю часть реактора, барботировала через слой жидкого сырья. Состав отбираемых из пробоотборника продуктов окисления определяли методами йодометрического титрования и газохроматографического анализа.

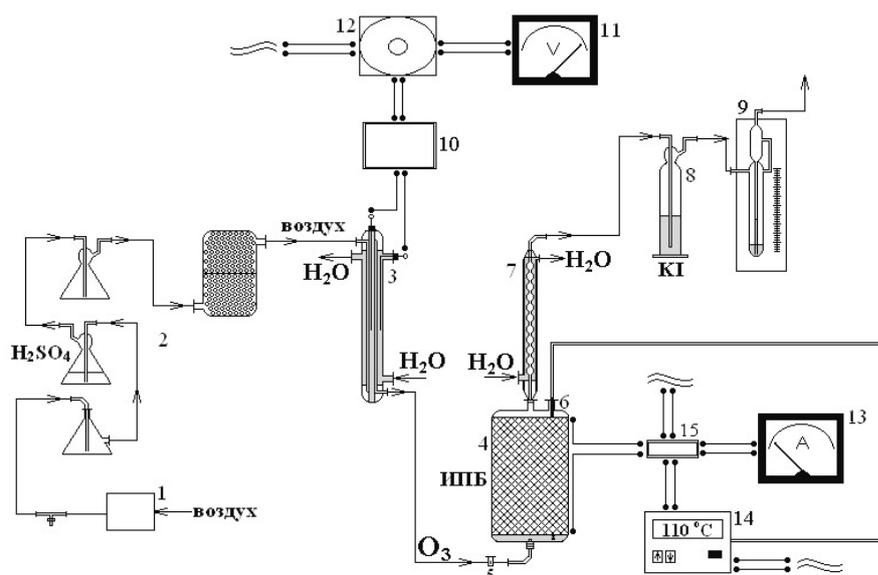


Рис. 1. Схема лабораторной установки окисления изопропилбензола.

- 1 – компрессор; 2 – система очистки воздуха; 3 – озонатор; 4 – реактор окисления; 5 – пробоотборник; 6 – термопара; 7 – водяной холодильник; 8 – склянка Дрекслея; 9 – реометр; 10 – трансформатор высокого напряжения; 11 – вольтметр; 12 – лабораторный автотрансформатор (ЛАТР); 13 – амперметр; 14 – терморегулятор; 15 – реле.

При использовании в качестве инициатора ГИПБ (в количестве 3–5 масс.%) эксперимент проводили при температуре 130 °С и расходе технологического воздуха 35 л/ч. Время проведения эксперимента составляло 4 ч.

Анализ продуктов показал наличие в оксидате наряду с ГИПБ также ацетофенона, диметилфенилкарбинола и тяжелых примесей.

Полученные нами результаты показали (табл. 1), что изменение расхода воздуха не оказывает существенного влияния на содержание целевого продукта, однако при уменьшении расхода воздуха возрастает селективность процесса. При окислении ИПБ в течение 4 ч содержание ГИПБ в продуктах достигает 20 масс.% при селективности 88%.

Таблица 1. Зависимость показателей процесса окисления ИПБ от расхода воздуха, при использовании в качестве инициатора ГИПБ и озона.

Расход воздуха, л/ч	Содержание ГИПБ в оксидате, масс.%	Конверсия ИПБ, %	Селективность, %
Окисление воздухом в присутствии ГИПБ (концентрация ГИПБ 3 масс.%, 130 °С)			
17	19.0	21.0	93.2
26	19.3	20.4	90.5
35	20.0	20.0	88.3
Окисление озono-воздушной смесью (концентрация озона 5.5 об.%, 110 °С)			
17	25.1	27.5	96.8
26	20.1	20.4	100.0
35	15.3	16.3	100.0

При сравнении данных табл. 1 можно сделать вывод, что при использовании озона в качестве инициатора процесса основные показатели процесса выше, чем в случае использования ГИПБ. При окислении ИПБ озono-воздушной смесью содержание ГИПБ достигает 25 масс.% при селективности процесса, близкой к 100%.

Разложение озона с образованием кислорода и свободного радикала начинается при температуре 90 °С. При температуре более 140 °С происходит бурное разложение целевого продукта – ГИПБ. В связи с этим процесс окисления ИПБ с использованием в качестве инициатора озона целесообразно проводить в температурном интервале 90–130 °С.

Результаты проведенных нами исследований показали, что оптимальная температура окисления ИПБ составляет 110 °С. При этом обеспечивается приемлемый выход ГИПБ при высокой селективности процесса. При температуре ниже 110 °С концентрация гидропероксида в оксидате и конверсия сырья незначительны, поскольку реакция окисления ИПБ протекает с небольшой скоростью, так как, по-видимому, происходит образование небольшого количества свободных радикалов. В то время как при температуре выше 110 °С образуется значительное количество побочных продуктов – ацетофенона, диметилфенилкарбинола и др., что значительно снижает

селективность процесса. Кроме того, при проведении процесса при высокой температуре происходит образование фенола за счет реакции разложения ГИПБ, наличие которого приводит к резкому снижению скорости основной реакции. Следует отметить, что при окислении сырья озono-воздушной смесью при температуре 110 °С не происходит образование ацетофенона – неликвидного побочного продукта окисления ИПБ.

С целью изучения влияния количества озона на показатели процесса были проведены эксперименты по окислению ИПБ озono-воздушной смесью при расходе воздуха 35 л/ч и варьировании концентрации озона (рис. 2).

По мере повышения концентрации озона увеличивается выход ГИПБ, что обусловлено протеканием процесса распада озона на свободные радикалы. Так, при концентрациях озона от 1 до 3% происходит заметное увеличение выхода ГИПБ. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации озона не происходит значительного увеличения выхода, это, по-видимому, связано с тем, что озон не успевает полностью прореагировать с ИПБ. Во всем исследованном диапазоне концентраций озона процесс протекает со 100% селективностью.

Также был проведен эксперимент при постоянной концентрации озono-воздушной смеси и варьировании расхода воздуха (см.

рис. 2). При малых концентрациях озона (до 2.6%) и высоких расходах воздуха (26–35 л/ч) значения конверсии ИПБ и выхода ГИПБ не превышают 10%.

Повышение концентрации озона в озono-воздушной смеси от 3 до 5.5% нецеле-

сообразно, так как это не приводит к значительному увеличению выхода ГИПБ и конверсии ИПБ. Так, при окислении ИПБ озono-воздушной смесью, содержащей 3% озона, выход ГИПБ составляет 25%, при содержании озона 5.5% – 25.3% (рис. 3).

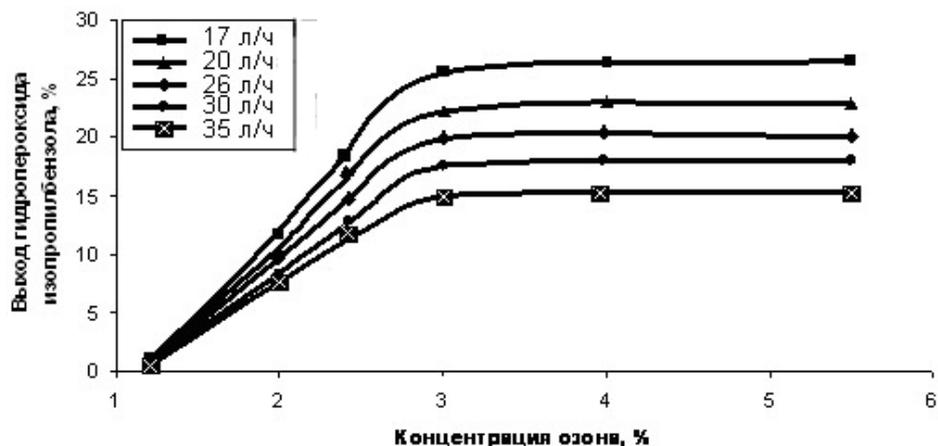


Рис. 2. Зависимость выхода целевого продукта (ГИПБ) при окислении ИПБ от концентрации озона при различных расходах воздуха.

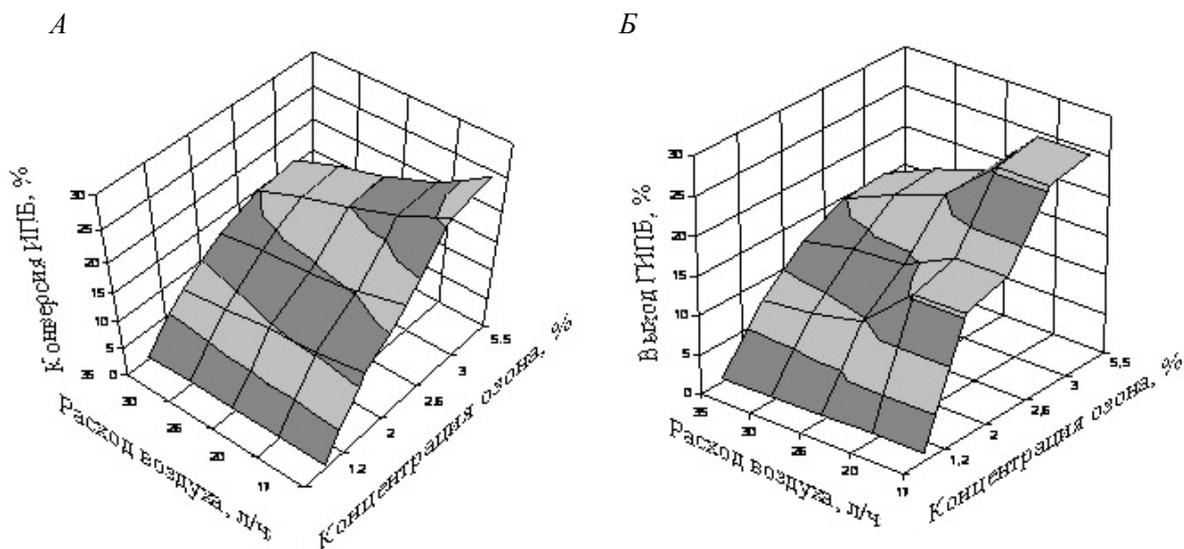


Рис. 3. Зависимость конверсии ИПБ (А) и выхода ГИПБ (Б) от расхода воздуха и концентрации озона.

Таким образом, на основании исследования различных катализаторов и инициаторов было установлено, что использование озона является наиболее перспективным направлением усовершенствования процесса, так как окисление ИПБ озono-воздушной смесью позволяет улучшить основные показатели процесса. Оптимальными условиями проведения процесса являются небольшой расход воздуха (17 л/ч) и

высокая концентрация озона в озono-воздушной смеси (3%). При этом содержание ГИПБ в оксидате составляет 25% при селективности процесса, близкой к 100%, против 21 и 88% соответственно в известном способе окисления с использованием в качестве инициатора ГИПБ. Использование озона также позволяет снизить температуру протекания стадии окисления ИПБ до 110 °С.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Семенов, Н. Н. Цепные реакции / Н. Н. Семенов – Л. : Госхимиздат, 1940. – 268 с.
2. Дорогочинский, А. З. Изучение ингибирующего влияния некоторых примесей в изопрропилбензоле на скорость и селективность процесса окисления его в гидроперекись / А. З. Дорогочинский, А. Г. Епифанова, А. Ю. Брук // Изв. Центра высш. школы. Естеств. науки. – 1984. – № 3. – С. 34–38.
3. Симанов, В. А. Влияние побочных продуктов на процесс окисления изопрропилбензола / В. А. Симанов, Н. Н. Немцов // ЖОХ. – 1960 – Т. 32. – С. 58–61.
4. Каталитическая активность мицелярной формы катионных ПАВ при окислении кумола молекулярным кислородом / Л. П. Паничева, Е. А. Турнаева, С. А. Паничев, А. Я. Юффа // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38, № 4. – С. 289–293.
5. Механизм каталитической активности алкилкарбоксилатов натрия в эмульсионном окислении кумола молекулярным кислородом / Л. П. Паничева, Е. А. Турнаева, С. А. Паничев, А. Я. Юффа // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38, № 3. – С. 179–184.
6. Цысковский, В. К. Особенности реакции окисления углеводов в гидроперекиси, катализированной солями металлов / В. К. Цысковский, Ю. Л. Москович // Кинетика и катализ. – 1974. – № 6. – С. 25–26.
7. Стоянова, Л. Ф. Интенсификация процесса окисления изопрропилбензола до гидропероксида : автореф. дис...канд. хим. наук : 05.17.04. / Ляля Фаридовна Стоянова. – Казань, 1997. – 18 с.
8. Недосенко, А. В. Окисление изопрропилбензола в присутствии смешанных катализаторов / А. В. Недосенко, К. А. Червинский // Хим. пром-ть. – 1971. – № 7. – С. 25–26.
9. Опейда, И. А. Особенности окисления кумола в присутствии галогенидов алкиламмония / И. А. Опейда, Н. М. Залевская // Нефтехимия. – 2000. – Т. 40, № 2. – С. 116–122.
10. Опейда, И. А. Радиально-цепное окисление в присутствии супрамолекулярных систем, содержащих супероксид-анион / И. А. Опейда, А. И. Помещенко, И. В. Ефимова // Ж. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 11. – С. 1976–1979.
11. Опейда, И. А. Окисление кумола кислородом в присутствии иницирующей системы пероксид бензоила – тетраалкиламмонийиодид / И. А. Опейда, Н. М. Залевская, Е. Н. Туровская // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44, № 5. – С. 358–363.
12. Скороходова, Т. С. Изучение реакционной способности нанопорошков меди в модельной реакции окисления изопрропилбензола / Т. С. Скороходова, Н. С. Коботаева, Е. Е. Сироткина // Ж. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, вып. 5. – С. 767–771.
13. Иницированное окисление кумола / Э. М. Мамедов, О. Е. Калачева, Ф. Р. Таишев, Т. К. Шмякина // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов. Сб. научн. трудов. Казан. гос. технол. ун-т. – Нижнекамск ИПЦ, 1999. – С. 130–136.
14. Шерешовец, В. В. Образование кумилперекисных радикалов в жидкофазном озонировании кумола / В. В. Шерешовец, В. Д. Комиссаров, Е. Е. Заев // Ин-т химии Башкирского филиала АН СССР. – Уфа, 1974. – 983 с.
15. Шерешовец, В. В. Кинетика, продукты и механизм реакции озона с гидропероксидом изопрропилбензола / В. В. Шерешовец, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов // Изв. АН. Сер. хим. – 1978. – № 11. – С. 2482–2487.
16. Шерешовец, В. В. Кинетика и механизм реакции окисления кумола озонированным кислородом / В. В. Шерешовец, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов // Изв. АН. Сер. хим. – 1979. – № 6. – С. 1212–1219.
17. Шерешовец, В. В. Окисление кумола озонированным кислородом / В. В. Шерешовец, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов // Нефтехимия. – 1980. – Т. 20, № 2. – С. 245–254.

УДК 541.49+546.121

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОДИДОВ ЛАНТАНОИДОВ С КАРБАМИДОМ И ИОДОМ

Л.Ю. Аликберова, Н.Н. Мишин, А.И. Мытарева, Н.С. Рукк

Синтезированы и охарактеризованы данными химического анализа, ИК- и КР спектроскопии комплексные соединения лантана, церия, неодима, самария, европия, тербия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция с карбамидом и иодом. Установлено, что полученные соединения включают комплексные катионы гексакарбамидлантаноидов и полииодидные анионы. Измерена электропроводность полученных комплексов в интервале температур от -195.8 до 20 °С.

Интерес исследователей к полииодидным соединениям обусловлен перспективой разработки неметаллических электропроводящих материалов [1]. Допирование различных материалов иодом или полииодидными комплексами приводит к образованию супрамолекулярных ансамблей, включающих наряду с крупными комплексными катионами, линейные и разветвленные полииодидные анионы.

Ранее в равновесных условиях при 0 °С были получены кристаллические карбамидсодержащие комплексные полииодоидаты лантаноидов состава $\text{LnI}_3 \cdot 5\text{ur} \cdot 4\text{I}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm; ur – карбамид [2, 3], и $\text{LuI}_3 \cdot 5\text{ur} \cdot 3\text{I}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [4]. Исследование комплексов методом ИК спектроскопии показало, что молекула $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ координирована лантаноидами через атом кислорода. Данные физико-химического анализа (изотермы растворимости при 0 °С) позволили сделать вывод, что для препаративного синтеза комплексов выше указанной стехиометрии взаимодействие предварительно полученных иодидов пентакарбамидлантаноидов с иодом следует вести на холоду. Ввиду низких температур плавления выделенных полииодоидатов и их склонности к разложению с отщеплением иода изучение структуры этих соединений представляется трудной задачей.

Цель настоящей работы – синтез полииодоидатных производных карбамидных комплексов лантаноидов (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Tm, Yb, Lu) при комнатной температуре без предварительной кристаллизации карбамидных комплексов иодидов лантаноидов.

Экспериментальная часть

Оксиды или карбонаты соответствующих лантаноидов растворяли в концентрированной иодоводородной кислоте, взятой в 20

– 30%-ном избытке по сравнению со стехиометрией образования в растворе иодида соответствующего лантаноида. Затем вводили предварительно измельченный растиранием кристаллический иод (мольное отношение $\text{Ln} : \text{I}_2 = 1 : 4$) и тщательно перемешивали до полного растворения иода, обусловленного образованием в растворе полииодоидатных анионов. Далее к реакционной смеси добавляли карбамид в мольном отношении $\text{Ln} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 5$. Полученные гомогенные смеси выдерживали при комнатной температуре около 2-х недель, затем охлаждали до $5 - 8$ °С до кристаллизации полииодоидатных комплексов. Выделившиеся кристаллы отделяли от маточного раствора и высушивали при комнатной температуре в вакуумном эксикаторе над оксидом фосфора(V).

Кристаллы комплексов имели столбчатую или игольчатую форму, они хрупкие, черного цвета с металлическим блеском, гигроскопичные и легкоплавкие, на воздухе постепенно теряют иод; при контакте с водой разлагаются с выделением кристаллического иода. Органические растворители (этанол, ацетон, гексан, тетрагидрофуран) извлекают из них иод.

Выделенные комплексы предполагаемого состава $\text{LnI}_3 \cdot x\text{ur} \cdot y\text{I}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ анализировали на содержание молекулярного иода (объемный метод, титрант – тиосульфат натрия) и лантаноида (трилометрически, индикатор ксиленоловый оранжевый) по известным методикам. Относительная ошибка определения иода и лантаноида не превышала 0.5%. По результатам анализа рассчитывали мольное отношение $\text{LnI}_3 : \text{I}_2$. Как видно из приведенных в таблице 1 результатов анализа, кристаллические комплексы представляют собой полииодоидатные производные лантаноидов, причем содержание иода в них

различно и меняется по ряду лантаноидов немонотонно.

Полученные нами предварительные рентгеноструктурные данные [5, 6] свидетельствуют о том, что синтезированные комплексы включают 6 молекул карбамида на каждый атом лантаноида. В их структуре

имеются полости, образованные комплексными катионами состава $[\text{Ln}(\text{ur})_6]^{3+}$, которые объединены между собой посредством водородной связи координированных молекул карбамида, и в этих полостях располагаются полииодоидатные анионы различного состава и строения.

Таблица 1. Мольное отношение $\text{LnI}_3 : \text{I}_2$ в синтезированных соединениях

Ln	LnI_3 , масс.%	I_2 , масс.%	$\text{LnI}_3 : \text{I}_2$
La	29.95	40.90	1 : 3.0
Ce	21.29	54.68	1 : 5.1
Nd	20.42	54.06	1 : 5.2
Sm	15.43	56.69	1 : 7.6
Eu	18.76	56.67	1 : 6.1
Tb	59.33	61.76	1 : 4.4
Er	20.54	45.12	1 : 4.9
Tm	16.92	51.17	1 : 6.2
Yb	23.92	51.47	1 : 4.5
Lu	26.50	44.20	1 : 3.5

В ИК спектрах карбамидсодержащих полииодидных комплексных соединений лантаноидов (ИК-спектрометр ФТ-02, Люмекс, образцы для съемки – в виде суспензии в вазелиновом масле) наблюдается заметное смещение полосы поглощения при 1686 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям $\nu(\text{CO})$ в молекуле карбамида, в область более низких частот, что подтверждает координацию карбамида через карбонильный атом кислорода. Частоты максимумов основных полос поглощения (см^{-1}) и их отнесения даны в табл. 2.

В спектрах комбинационного рассеяния выше указанных комплексов (Фурье-Раман спектрометр RFS 100/S, Bruker, линия 1.06 мкм Nd:YAG-лазер) наблюдаются интенсивные полосы в области частот $108 - 116 \text{ см}^{-1}$, которые обычно относят к симметричным валентным колебаниям трииодид-иона $[\text{I}_3]^-$ (табл. 3). Кроме того, в спектрах присутствуют полосы меньшей интенсивности в диапазоне частот $132 - 152 \text{ см}^{-1}$ и очень слабые полосы в области $75 - 90 \text{ см}^{-1}$, которые, вероятно, относятся к асимметричным валентным и деформационным колебаниям трииодид-ионов искаженной (по сравнению с линейной) формы.

Поскольку в синтезированных полииодидах лантаноидов содержание I_2 больше 3 моль на 1 моль комплекса, следует ожидать появления в их структуре полииодидных частиц, более богатых «молекулярным» иодом, чем трииодид ион $[\text{I}_3]^-$, например, пентаиодид-иона $[\text{I}_5]^-$ или октаиодид-иона $[\text{I}_8]^{2-}$.

Полоса в области $167 - 173 \text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям молекул I_2 , координированных трииодид-ионами, смещена в сторону низких частот по сравнению с кристаллическим иодом (180 см^{-1}) [7]. Смещение этой полосы различно для комплексов лантаноидов с разным содержанием иода и принимает максимальное значение в случае производных эрбия (159 см^{-1}), церия и иттербия (164 см^{-1}), неодима (168 см^{-1}), где на моль трииодидного комплекса приходится дополнительно 2 моль I_2 и предполагаемый состав (без учета кристаллизационной воды) отвечает общей формуле $[\text{Ln}(\text{ur})_6][\text{I}_3]_3 \cdot 2\text{I}_2$. Для комплексов самария, европия и тулия смещение рассматриваемой полосы в спектре КР по сравнению с кристаллическим иодом выражено в меньшей степени ($172 - 177 \text{ см}^{-1}$). Здесь на моль трииодидного комплекса приходится дополнительно 3 – 4 моль I_2 , и предполагаемый состав (без учета кристаллизационной воды) отвечает общей формуле $[\text{Ln}(\text{ur})_6][\text{I}_3]_3 \cdot 3\text{I}_2$ (для производных Eu и Tm) и даже $[\text{Ln}(\text{ur})_6][\text{I}_3]_3 \cdot 4\text{I}_2$ (в случае Sm). В случае комплекса лютеция рассматриваемая полоса в спектре КР наблюдается при 172 см^{-1} и обладает слабой интенсивностью, что вполне объяснимо, поскольку состав этого соединения $[\text{Lu}(\text{ur})_6][\text{I}_3]_3 \cdot 0,5\text{I}_2$ близок к трииодидному комплексу с небольшим (0,5 моль) избытком I_2 . Очевидно, что представленные данные подтверждают связывание иода в полииодоидатные анионы различного состава [8].

Таблица 2. Частоты максимумов основных полос поглощения (см^{-1}) в ИК спектрах комплексов состава $\text{LnI}_3 \cdot x \text{ur} \cdot y \text{I}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ и их отнесения.

Карбамид	Ln						Отнесение полос
	Ce	Nd	Sm	Er	Tm	Lu	
520	519	525	521	520	524	529	
573	578	575	570	579	572	582	
717	723	723	722	720	720	720	
789	765	773	767	765	760	766	$\nu(\text{NCN})$
	785			785	770		
1064	1039	1020	1016	1019	1015	1028	$\nu_s(\text{CN})$
1153	1152	1144	1142	1142	1142	1141	$\rho(\text{NH}_2)$
1606	1575	1575	1562	1570	1566	1562	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{CO})$
1631	1626	1615	1620	1620	1611	1623	$\delta(\text{NH}_2)$
1686	1665	1645	1660	1635	1630	1637	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{HOH})$
		1655					
3268	3260	3260	3250	3260	3260	3200	
3333	3340	3340	3340		3350	3300	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$
3436	3460	3460	3460	3450	3450	3400	

Таблица 3. Отнесение полос в спектрах КР комплексов лантаноидов с карбамидом состава $[\text{Ln}(\text{ur})_6]\text{I}_3 \cdot x \text{I}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($\text{ur} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; Ln = Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Tm, Lu).

Ce	Nd	Sm	Eu	Er	Tm	Yb	Lu	Отнесение
90								
о.сл.	55 о.сл.	85 о.сл.	75 о.сл.	90 о.сл.	82 о.сл.	85 о.сл.	85 о.сл.	$\nu_2[\text{I}_3]^-$ асим.
109 с.	113 с.	113 с.	109 с.	108 с.	110 с.	113 с.	117 с.	$\nu_1[\text{I}_3]^-$ симм.
142 ср.	140 ср.	132 с.	144 ср.	143 ср.	150 ср.	152 ср.	148 с.	$\nu_3[\text{I}_3]^-$ асим.
164 с.	168 с.	172 ср.	177 с.	159 с.	172 с.	164 с.	172 сл.	$\nu_1 \text{I}_2$ коорд.

Для дополнительной характеристики свойств полученных комплексных полииодоидатов была изучена их электрическая проводимость. Измерения выполнены двухзондовым методом в интервале температур от $-195,8^\circ\text{C}$ (жидкий азот) до 20°C для прессованных образцов комплексных полииодоидатов церия, европия, тербия, тулия. На рис. 1 представлена зависимость $\ln(R) = f(1/T)$, полученная для указанных соединений, на которой можно выделить две области: высоко- и низкотемпературную. Они характеризуются различным наклоном линейных участков к оси абсцисс, что указывает на различие значений энергии активации проводимости. При температурах выше 0°C для всех соединений наблюдается уменьшение энергии активации. По-видимому, указанное обстоятельство обусловлено гигроскопичностью полииодоидатов и началом плавления образцов. Значения электрической проводимости соединений и специфический

характер температурной зависимости подтверждают наличие полииодоидатных анионов в их кристаллической структуре [7].

Таким образом, состав полученных полииодидных комплексов отличается от исследованных нами ранее при 0°C как по содержанию карбамида, так и иода. Очевидно, условия синтеза обуславливают вхождение в структуру большего числа молекул карбамида и определяют различия в формировании полииодоидатных анионов в зависимости от электронного строения лантаноида и поляризационной способности комплексного карбамидсодержащего катиона. Характер изменения соотношения $\text{LnI}_3 : \text{I}_2$ можно интерпретировать как проявление вторичной периодичности в ряду лантаноидов (дубль-дубль-эффект) [9], который связан с особенностями заселения $4f$ -подуровня в ряду лантаноидов. Как известно [10], немонотонный ход изменения свойств (зачастую и состава) соединений в некоторых

случаях делит ряд лантаноидов на четыре сегмента, причем максимум изменений приходится на интервал Nd-Sm, Gd и Ho-Er. Устойчивость полииодоидатов в

кристаллическом состоянии обусловлена изменением свойств лантаноидов в соответствии с указанным видом вторичной периодичности.

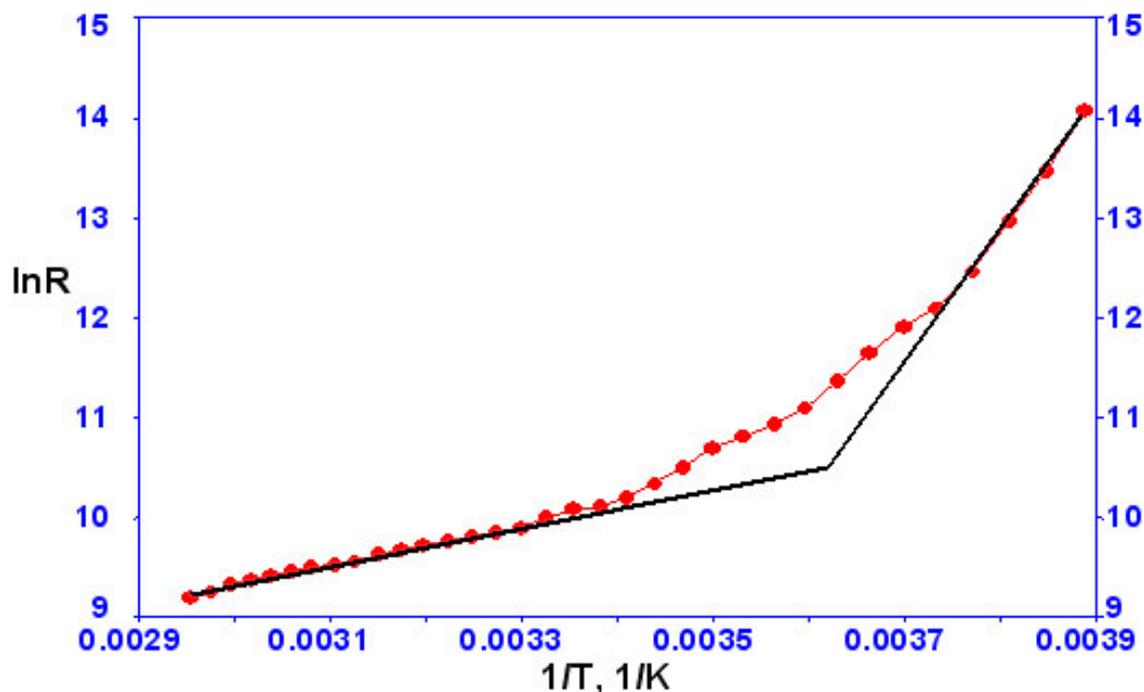


Рис. 1. Зависимость $\ln(R) = f(1/T)$ для комплексного полииодоидата европия.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Степин, Б. Д. Полииодоидаты, содержащие пять и более атомов иода / Б. Д. Степин, С. Б. Степина // Успехи химии. – 1986. – Т. 55. – № 9. – С. 1434–1451.
2. Аликберова, Л. Ю. Взаимодействие иодидов некоторых лантаноидов с карбамидом и иодом в водном растворе / Л. Ю. Аликберова, Л. Ф. Ястребова, Б. Д. Степин // Журн. неорган. химии. – 1977. – Т. 22. – № 7. – С. 1989–1993.
3. Взаимодействие карбамидных комплексов иодидов тяжелых лантаноидов с иодом при 0 °С / Л. Ю. Аликберова, Н. С. Рукк, Р. Г. Несмачных, Б. Д. Степин // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31 – № 3. – С. 797–800
4. О полииодоидатах карбамидных производных лантаноидов / Л. Ю. Аликберова, Н. С. Рукк, Б. Д. Степин, И. А. Терентьева // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32. – № 7. – С. 1735–1737.
5. Rukk, N. S. Polyiodide network formation in lanthanide complexes / N. S. Rukk, L. Yu Alikberova // Abstract Book 1-st European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, 2006. – Budapest, 2006. – P. 100.
6. Alikberova, L. Yu. Some lanthanide polyiodide complexes with carbamide: synthesis and structure / L. Yu. Alikberova, N. S. Rukk, K. A. Lyssenko // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 5. – М., 2007. – С. 57.
7. Svensson, P. H. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide–iodine systems. / P. H. Svensson, L. Kloo // Chem. Rev. – 2003. – Vol.103. – № 5 – P. 1649–1684.
8. Structural and Raman spectroscopic studies as complementary tools in elucidating the nature of the bonding in polyiodides and in donor-I₂ adducts / P. Deplano [et al.] // Coord. Chem. Rev. – 1999. – Vol. 188. – № 1. – P. 71–95.
9. Mioduski, T. The Application of the double-double effect to the determination of the lanthanide aquo-ion structures / T. Mioduski, S. Siekierski // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1975. – Vol. 37. – № 7–8. – P. 1647–1654.
10. Бандуркин, Г. А. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов // Г. А. Бандуркин, Б. Ф. Джурицкий, И. В. Тананаев. – М. : Наука, 1984. – 229 с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОРТАТИВНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗА БОРГИДРИДА НАТРИЯ

*О.В. Нецкина, *В.И. Симагина, *О.В. Комова

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

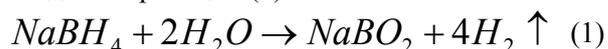
Разработаны научные основы направленного синтеза активных и стабильных катализаторов для портативных генераторов водорода. Выполнены исследования Rh/TiO_2 катализаторов и испытания их в реакции гидролиза боргидрида натрия.

В настоящее время одной из динамично развивающихся областей, где широко используют функциональные наноструктурированные материалы, является катализ. Снижение размера каталитически активных частиц позволяет не только увеличить площадь рабочей поверхности катализатора, но и проводить процессы в более мягких условиях [1, 2]. Кроме того, разработка нанодисперсных каталитических систем обеспечивает расширение направлений применения катализа, например, для решения задач водородной энергетики.

Успехи по созданию катализаторов электрохимического окисления водорода [3] и получения чистого водорода [4] обусловили возможность разработки автономных и экологически безопасных источников энергии на основе топливных элементов [5]. Использование топливных элементов в качестве альтернативы существующим энергоустановкам и двигателям внутреннего сгорания, работающим на традиционных видах топлива, привело к необходимости получения водорода в значительных количествах. Различные сферы применения энергоустановок предъявляют разные требования к системам генерации водорода, как по условиям эксплуатации, так и по массогабаритным характеристикам. Так, для обеспечения работы переносного электронного оборудования необходимы компактные источники водорода с длительным периодом работы при температурах окружающей среды.

На сегодняшний день предложено несколько вариантов портативных генераторов водорода, в том числе и на основе каталитического гидролиза

боргидрида натрия $NaBH_4$ [6, 7]. Указанное соединение является компактной формой хранения водорода – плотность водорода в нем составляет 0.112 г/см^3 , что превышает плотность жидкого водорода (0.07 г/см^3). К тому же в случае взаимодействия $NaBH_4$ с водой по реакции (1):



выход водорода, рассчитанный на единицу массы гидрида, увеличивается в 2 раза за счет восстановления протонов воды.

Благодаря применению катализаторов, образование водорода происходит уже при комнатных температурах ($20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Следует отметить, что присутствие катализаторов не только ускоряет процесс генерации H_2 , но и предотвращает образование побочных продуктов. Получаемый водород насыщен только парами воды, поэтому его можно подавать в анодное пространство топливного элемента без дополнительной очистки и увлажнения. Самым важным аспектом использования катализаторов в реакции гидролиза боргидрида натрия является возможность легко контролировать процесс генерации водорода в зависимости от нагрузки, а также останавливать и запускать его по требованию потребителя.

Следует отметить, что в настоящее время активно ведутся работы по созданию малогабаритных энергоустановок, включающих низкотемпературные твердополимерные топливные элементы с протонообменной мембраной и портативные генераторы водорода на основе боргидрида натрия. В этом направлении работают такие компании, как «Millennium Cell» (США),

«Toyota Central Research & Development Laboratories», входящая в концерн «Toyota», а также «School of Chemical Engineering», Purdue University (США). Наибольшего успеха добилась компания «Millennium Cell», которая совместно с также американской компанией «Protonex» приступила к созданию малогабаритных энергоустановок мощностью 30 – 50 Вт по заказу армии США [8]. Система включает низкотемпературный топливный элемент с протонообменной мембраной и боргидридный картридж. Разрабатываемые системы в отличие от используемых армией США энергоустановок аналогичной мощности характеризуются уменьшением массы на 62%, габаритных размеров – на 50% и снижением стоимости на 20%. Кроме того, переход на картриджную систему позволил упростить перезаправку компактных источников энергии в полевых условиях. Дополнительными преимуществами таких малогабаритных энергоустановок являются бесшумность работы и отсутствие выделения тепла в окружающую среду.

Главным рабочим элементом водородного картриджа служит каталитический реактор, в котором находится рутениевый катализатор с массовой долей драгоценного металла 5%, нанесенный на ионообменную смолу IRA-400 [9]. Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на относительно большое количество рутения, этот катализатор имеет низкую удельную активность – $3.5 \text{ мл H}_2/\text{с}\cdot\text{г}_{\text{кат-ра}}^1$, и это обстоятельство приводит к неудовлетворительным массогабаритным характеристикам каталитического блока. По-видимому, основной причиной невысокой эффективности катализатора является грубодисперсное состояние рутения на поверхности носителя [9]. Кроме того, приготовление самой каталитической системы является трудоемким, энергоемким и многоступенчатым процессом.

Наша работа ориентирована на разработку простой методики направленного синтеза наноразмерных частиц металлов платиновой группы на поверхности носителя с целью создания катализаторов для портативных генераторов водорода на основе гидролиза боргидрида натрия.

Экспериментальная часть

Катализаторы синтезировали методом пропитки носителя водными растворами хлоридов соответствующих металлов по влагоемкости [10]. Для приготовления

катализаторов использовали водные растворы солей $\text{RhCl}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 и « $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ » производства ОАО «АУРАТ». К рассчитанной навеске носителя добавляли раствор, содержащий предшественник активного компонента. Далее катализатор сушили под ИК-лампой ($\sim 70^\circ\text{C}$) на воздухе при постоянном перемешивании, затем продолжали сушку в сушильном шкафу при $110\text{--}130^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Стадию восстановления нанесенного предшественника активного компонента осуществляли непосредственно в реакционной среде боргидрида натрия.

В качестве носителей использовали углеродный материал «Сибунит» (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН) с $S_{\text{уд}} = 530 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером зерна $0.08\text{--}0.10 \text{ мм}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ОАО «Катализатор») с $S_{\text{уд}} = 170 \text{ м}^2/\text{г}$ и таким же размером зерна и порошкообразные образцы TiO_2 , характеристики которых представлены в табл. 1. Родиевые катализаторы на образцах TiO_2 № 1, 2 и 3 обозначаются далее как $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-1}$, $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-2}$ и $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-3}$.

Процесс генерации водорода изучали, используя боргидрид натрия «Sigma-Aldrich» (содержание основного вещества 98%). С целью предотвращения образования гидрата при взаимодействии с парами воды на воздухе образцы NaNH_4 хранили в эксикаторе. Реакцию гидролиза проводили при 40°C в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном магнитной мешалкой, при скорости перемешивания 800 об/мин. К навеске боргидрида натрия массой 0.0465 г , помещенной в реактор, приливали 10 мл дистиллированной воды. Затем туда же добавляли навеску катализатора. Реактор герметично закрывали насадкой с газоотводной трубкой, присоединенной к бюретке. Количество выделившегося водорода измеряли с помощью бюретки объемом 100 мл . Скорость генерации водорода (W^{50}) рассчитывали по уравнению:

$$W^{50} = \frac{V_{\text{H}_2}}{t_{1/2} \cdot m},$$

где: W^{50} – скорость реакции в $(\text{мл H}_2)\cdot\text{сек}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$, V_{H_2} – объем водорода (н.у.) в мл, выделившегося за время полупревращения $t_{1/2}$ в сек, m – масса катализатора или родия в г.

Качественный анализ образующегося газа проводили на газовом хроматографе «Кристалл-2000» (ОАО «Купол»).

¹ При температуре 25°C и концентрации боргидрида натрия в растворе 20% (масс.).

Таблица 1. Физико-химические свойства образцов TiO₂.

Образец	Температура прокаливания, °С	$S_{уд}$, м ² /г	Фазовый состав (по данным РФА)	Дисперсность, Å (по данным РФА)	Массовая доля примесей, %
1	110	243	анатаз 100%	110	– Nb – 0.04 S – 0.03
2	500	79	анатаз 96%, рутил 4%	140	Fe – 0.22 Ca – 0.58 Nb – 0.25 S – 3.92
3	500	74	анатаз 100%	150	Fe – 0.07 Ca – 0.01

Примечание. Образец 1 – продукт производства «Sigma-Aldrich» (CAS 1317-70-0), образец 2 – промышленный образец ОАО «Соликамский магниевый завод»; образец 3 – промышленный образец ОАО «Ленинабадский комбинат редких металлов» (Таджикистан).

Удельную поверхность определяли по тепловой десорбции аргона.

Содержание примесей в TiO₂ находили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 4300DV (Германия). Для определения серы брали кислотную вытяжку пробы в соляной кислоте. Анализ на содержание Nb, Fe и Ca выполняли после растворения навески TiO₂ в H₂SO₄ с добавлением HF.

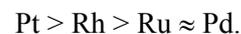
Дифрактограммы образцов получали на дифрактометре URD-63 (Германия) с использованием CuK α -излучения. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Шеррера, основываясь на полуширинах наиболее сильных дифракционных пиков – (101) для фазы анатаза и (110) для фазы рутила. Погрешность определения размера ОКР составляла ~10%. При малом (менее 4%) содержании той или иной фазы надежно оценить размер ОКР не представлялось возможным. Количественный анализ содержания отдельных кристаллических фаз в образцах выполняли с использованием программы PowderCell for Windows [11].

Электронно-микроскопические изображения получали на электронном микроскопе JEM-2010 – ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1.4 Å. Периодическую картину кристаллических структур анализировали методом численного Фурье-преобразования. Частицы катализаторов наносили на медную дырчатую подложку.

Результаты и обсуждение

Варьируя условия приготовления катализаторов, можно синтезировать системы с различными каталитическими свойствами.

При сравнении полученных ранее нами данных по активности катализаторов гидролиза боргидрида натрия [12] с результатами работ [13 – 16] установлено, что найденная нами последовательность для нанесенных катализаторов Rh > Pt \approx Ru >> Pd (рис. 1) отличается приведенной в работах литовских исследователей, где активность массивных систем убывала в ряду: Rh > Pt > Pd > Ru. Отличается она и от ряда, представленного в работе [17] и полученного для диоксида титана в качестве носителя:



По-видимому, это связано с различием методик приготовления катализаторов.

Важно отметить, что полученная нами зависимость активности нанесенных каталитических систем от природы металла сохраняется для всех исследованных носителей (рис. 1). При этом самым активным катализатором является Rh/TiO₂-1. Однако при разработке катализаторов для портативных генераторов водорода на основе боргидрида натрия необходимо учитывать доступность исходных реагентов, в дальнейших исследованиях в качестве носителя были выбраны промышленные образцы TiO₂-2, выпускаемые в России (характеристики TiO₂-2 приведены в табл. 1).

Особенностью предлагаемого нами способа приготовления катализаторов является возможность осуществления стадии восстановления солей платиновых металлов – предшественников активного компонента – непосредственно в реакционной среде боргидрида натрия, что упрощает методику синтеза катализаторов.

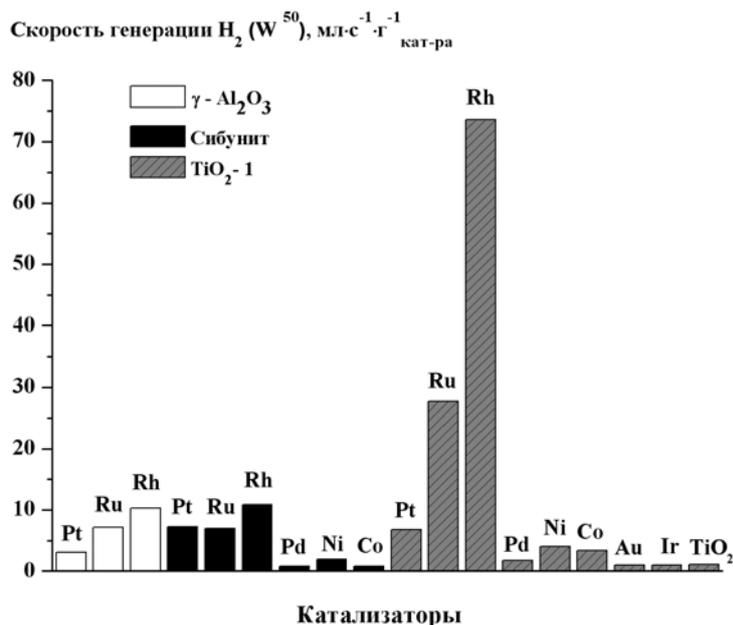


Рис. 1. Скорость генерации водорода из водных растворов NaBH₄ при 40 °С в присутствии катализаторов, нанесенных на γ-Al₂O₃, углеродный материал «Сибунит», TiO₂-1 анатазной модификации. Соотношение М : NaBH₄ = 1 : 2000, где М – Pt, Ru, Rh, Pd, Ni, Co, Au, Ir. Массовая доля металла – 1%.

Известно, что боргидрид натрия является сильным восстановителем, способным восстанавливать соединения благородных и переходных металлов до металлического состояния уже при комнатной температуре [18]. Однако при получении черной наблюдается агломерация нанодисперсных частиц металла, приводящая к снижению активности массивной каталитической системы в целом. Очевидно, что нанесение металла на поверхность носителя позволяет

стабилизировать размер металлических кластеров и получить более активные каталитические системы гидролиза боргидрида натрия. Действительно, в присутствии родия нанесенного на диоксид титана TiO₂-2 полное превращение боргидрида натрия наблюдается уже через 10 минут реакции, в случае Rh – черни конверсия NaBH₄ достигла лишь 40% за аналогичный промежуток времени.

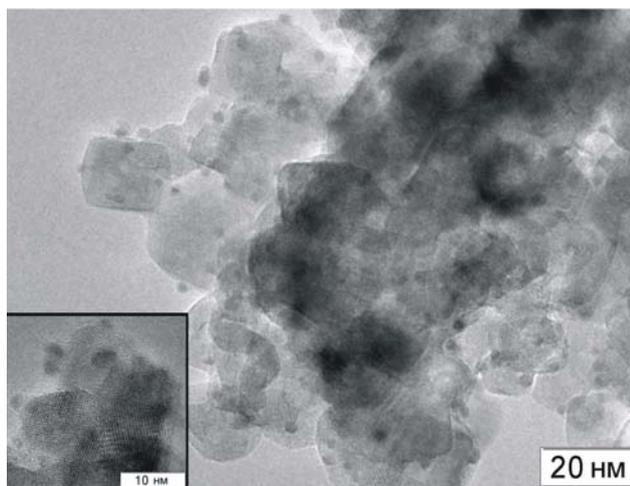


Рис. 2 а. Электронно-микроскопическое изображение 0.78% Rh/TiO₂-2 катализатора.

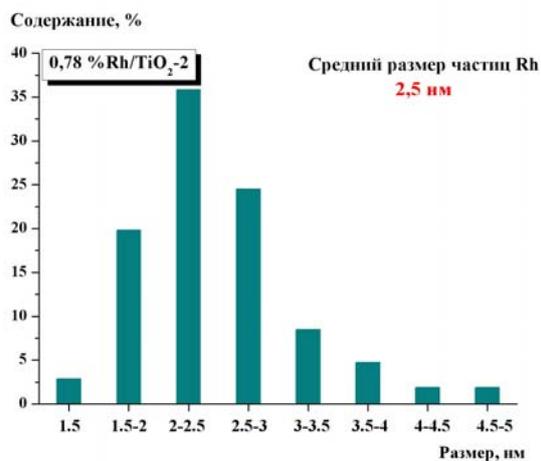


Рис. 2 б. Гистограмма распределения по размеру нанесенных родиевых частиц 0.78% Rh/TiO₂-2 катализатора.

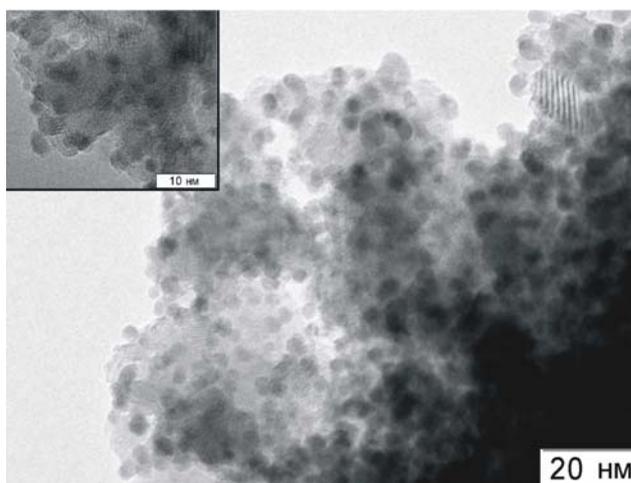


Рис. 3 а. Электронно-микроскопическое изображение 5.93% Rh/TiO₂-2 катализатора.

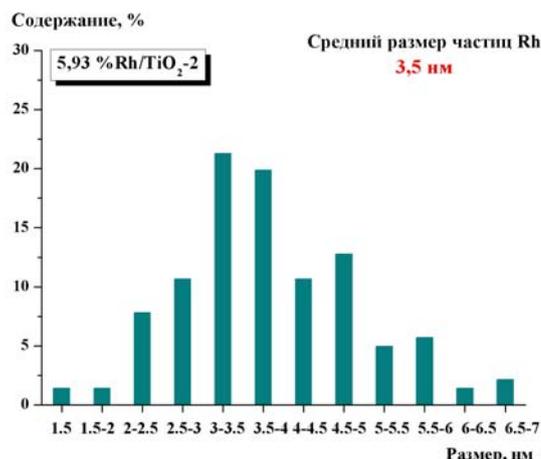


Рис. 3 б. Гистограмма распределения по размеру нанесенных родиевых частиц 5.93% Rh/TiO₂-2 катализатора.

Исследование образцов катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что предварительное нанесение хлорида родия(III) на диоксид титана позволяет предотвратить процесс агрегации частиц родия в ходе восстановления и стабилизировать на поверхности более высокодисперсные частицы металла. Заметим, что поверхность носителя достаточно равномерно покрыта наноразмерными кластерами родия и с ростом

массовой доли родия от 0.78 до 5.94% в катализаторе не происходит значительных изменений кластеров среднего размера (рис. 2, 3).

Кроме того, закрепление предшественника на поверхности диоксида титана препятствует смыву родиевых частиц в реакционную среду (табл. 2), и при повторном использовании катализаторов не наблюдается значительного снижения активности каталитических композиций.

Таблица 2. Данные химического анализа образцов катализаторов до и после реакции.

Катализатор (расчетная массовая доля родия, %)	Массовая доля родия, % (по данным атомно-эмиссионной спектроскопии)	
	Высушенные (110-130 °С)	Восстановленные NaBH ₄
1%Rh/ TiO ₂ -2	0.88	0.81
2%Rh/ TiO ₂ -2	1.95	1.9
3%Rh/ TiO ₂ -2	2.54	2.11
7%Rh/ TiO ₂ -2	5.95	5.94

Высокая реакционная способность нанодисперсных частиц родия, формирующихся в среде боргидрида натрия на поверхности диоксида титана, обусловлена их сильным взаимодействием с носителем на стадии приготовления [19]. В работе [19] методом электронной спектроскопии диффузионного отражения (ЭСДО) было установлено, что хлорид родия(III) взаимодействует с поверхностью диоксида титана анатазной модификации с образованием связи Rh–O–Ti. При этом за счет взаимодействия носителя с предшественником активного компонента катализатора предотвращается процесс агрегации частиц родия в ходе восстановления, и на поверхности TiO₂ форми-

руются нанодисперсные металлические частицы, обладающие высокой активностью в реакции гидролиза боргидрида натрия.

Очевидно, с ростом температуры прокаливания катализатора перед восстановлением можно ожидать увеличения взаимодействия предшественника активного компонента с носителем. Это должно, несомненно, отразиться на каталитических свойствах родиевых систем. Как видно из рис. 4, с повышением температуры прокаливания до 300 °С наблюдается рост активности родиевых катализаторов, причем по мере увеличения содержания металла эти различия усиливаются. Чтобы объяснить причины влияния температуры прокаливания на активность катали-

тических композиций гидролиза боргидрида натрия, мы провели исследования родиевых систем, содержащих 5.93% металла и имеющих наибольшие отличия в активности, методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5, 6). Из рис. 6 видно, что в случае катализатора, предварительно высушенного при 110 – 130 °С, на поверхности диоксида титана формируются металлические

частицы со средним размером 3.3 нм. Прокаливание при 300 °С приводит к снижению среднего размера частиц родия в восстановленном образце до 2.7 нм (рис. 6). В последнем случае родиевые частицы полностью или частично декорированы диоксидом титана, что, по нашему мнению, обусловлено эффектом сильного взаимодействия носителя с активным компонентом.

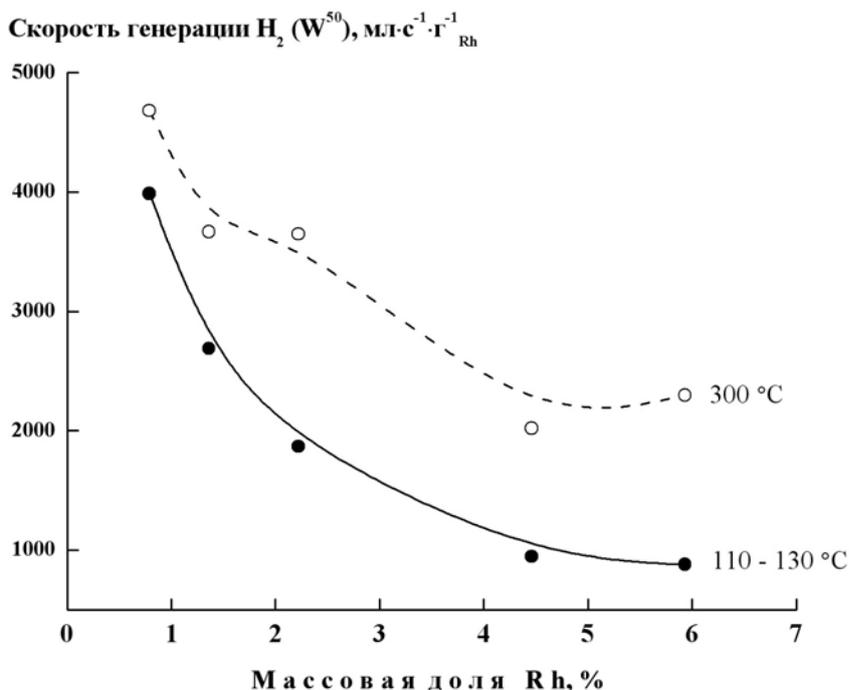


Рис. 4. Зависимость скорости образования водорода из $NaBH_4$ при 40 °С от температуры предварительного прокаливания Rh/TiO₂-2 катализатора. Соотношение Rh : $NaBH_4$ = 1 : 2000.

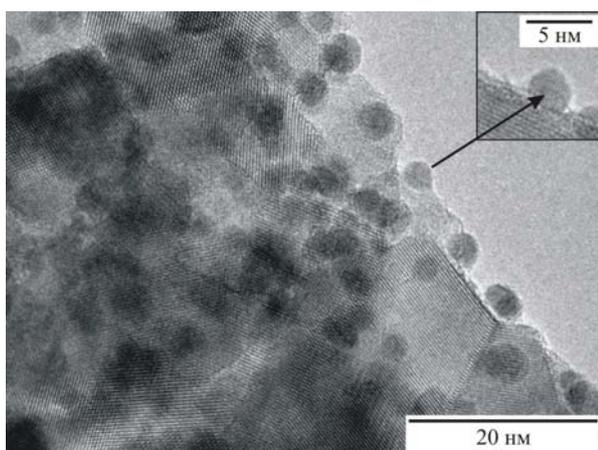


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение 5.93% Rh/TiO₂ катализатора, высушенного при 110 – 130 °С.

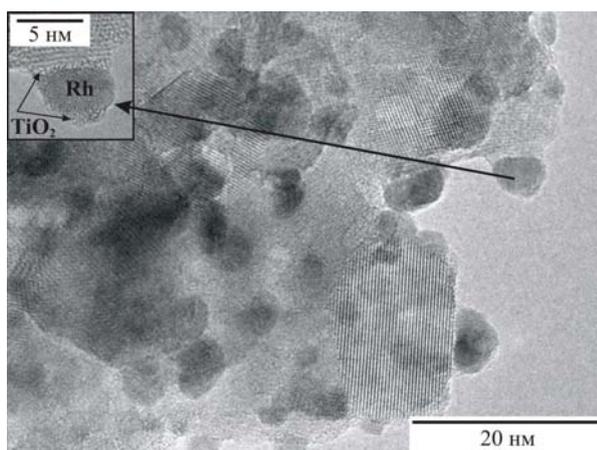


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение 5.93% Rh/TiO₂ катализатора, прокаленного при 300 °С.

Присутствие на поверхности диоксида титана примесей должно приводить к

снижению степени взаимодействия активного компонента с носителем. Например, если

хлорид родия(III) наносят на сульфатсодержащий диоксид титана $\text{TiO}_2\text{-3}$, то наблюдается взаимодействие его с сульфат-ионами. В результате детального исследования обнаружено [20], что наличие на поверхности сульфатсодержащего $\text{TiO}_2\text{-3}$ достаточно сильных брэнстедовских кислотных центров [21], по-видимому, изменяет электронное состояние металлических кластеров родия [22, 23]. Это способствует снижению активности родиевого катализатора в реакции гидролиза боргидрида натрия (рис. 7), несмотря на близкое значение величин удельной поверхности (см. табл. 1).

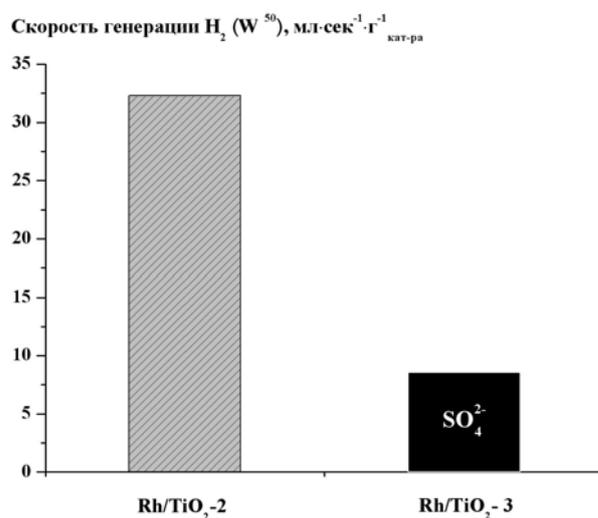


Рис. 7. Влияние примесей сульфат-ионов на скорость генерации водорода из водных растворов NaBH_4 при 40 °С. Соотношение $\text{Rh} : \text{NaBH}_4 = 1 : 2000$. Массовая доля родия – 1%. Катализаторы высушены при 110 – 130 °С.

Заключение

Таким образом, нами разработаны научные основы направленного синтеза активных и стабильных катализаторов для портативных генераторов водорода. Показано, что восстановление активного компонента каталитической композиции Rh/TiO_2 в реакционной среде боргидрида натрия не только упрощает методику синтеза, но и позволяет получать на поверхности диоксида титана нанодисперсные металлические частицы, обладающие высокой активностью в реакции гидролиза боргидрида натрия.

Установлено, что реакционные свойства нанесенных родиевых частиц зависят от степени взаимодействия RhCl_3 с носителем на стадии приготовления катализатора и определяются температурой прокаливания перед стадией восстановления NaBH_4 , а также присутствием примесей на поверхности носителя.

Согласно полученным результатам, процесс приготовления катализаторов должен включать следующие стадии: пропитка носителя раствором предшественника активного компонента по влагеомкости, прокалка при температуре 300 °С и восстановление в реакционной среде боргидрида натрия.

Авторы работы выражают искреннюю признательность Генцлер А.Г., Ищенко А.В., Зайковскому В.И., Цыбуле С.В., Кочубею Д.И., Рогову В.А., Краевской И.Л., Кузину Н.А., Окуневу А.Г., Одеговой Г.В., Ларичеву Ю.В., Воложаниной Т.Ю. и Стояновой И.В. за помощь в работе, а также фонду «Глобальная энергия» за финансовую поддержку (грант МГ-2007/04/2).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Particle size effect in the catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene over Pd/C catalysts / G. Neri [et al.] // Appl. Catal. A. – 2001. – Vol. 208. – P. 307–316.
2. Morphology and control of Pd nanoparticles / H. Choo [et al.] // J. Mol. Catal. A. – 2006. – Vol. 244. – P. 217–228.
3. Nanoimprinted electrodes for micro-fuel cell applications / A.D. Taylor [et al.] // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 171. – P. 218–223.
4. Azad, A.-M. Development of ceria-supported sulfur tolerant nanocatalysts: Rh-based formulations / A.-M. Azad, M. J. Duran // Appl. Catal. A. – 2007. – Vol. 330. – P. 77–88.
5. Development of a 1 kW PEM fuel cell power source / T. Susai [et al.] // Fuel Cells Bulletin. – 2001. – Vol.3, №. 29. – P. 7–11.
6. Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride / Y. Kojima [et al.] // J. Power Sources. – 2004. – Vol. 125. – P. 22–26.
7. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst / S. Amendola [et al.] // J. Power Sources. – 2000. – Vol. 85. – P. 186–189.

8. Millennium, Protonex demo fuel cartridge, deliver more P2 systems // Fuel Cells Bulletin. – 2007. – Vol.2007, № 2. – P. 7.
9. Пат. 6683025 США, МПК⁵ B01J21/00. Process for making a hydrogen generation catalyst / Amendola [et al.]. – № 09/999266 ; заявлено 26.10.2001; опублик. 27.01.2004.
10. Дзисько, В. А. Основы методов приготовления катализаторов / В. А. Дзисько. – Новосибирск : Наука, 1983. – 264 с.
11. Kraus, W. PowderCell for Windows/ Version 2.3. / W. Kraus, G. Nolze. – Berlin : Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
12. Симагина, В. И. Влияние природы активного компонента и носителя на активность катализаторов гидролиза боргидрида натрия / В. И. Симагина, П. А. Стороженко, О. В. Нецкина, О. В. Комова, Г. В. Одегова, Т. Ю. Самойленко, А. Г. Генцлер // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 177–184.
13. Прокопчик, А. Ю. Каталитическое разложение BH_4^- на Pt / А. Ю. Прокопчик, Я. И. Вальсунене, И. И. Винкявичюс // Тр. АН Лит. ССР. – 1976. – Т.93, № 2. – С. 3–11.
14. Прокопчик, А. Ю. Каталитическое разложение боргидрида на Rh / А. Ю. Прокопчик, Я. И. Вальсунене // Тр. АН Лит. ССР. – 1974. – Т.83, № 4. – С. 11–19.
15. Прокопчик, А. Ю. Каталитическое разложение BH_4^- на Pd / А. Ю. Прокопчик, Я. И. Вальсунене, А. С. Кашкялис // Тр. АН Лит. ССР. – 1977. – Т. 103, № 6. – С. 3–9.
- 16 Прокопчик, А. Ю. Каталитическое разложение BH_4^- на Ru / А. Ю. Прокопчик, Я. И. Вальсунене, А. Ю. Норгайлайте // Тр. АН Лит. ССР. – 1974. – Т. 84, № 5. - С. 17–24.
17. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide / Y. Kojima [et al.] // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2002. – Vol. 27. – P. 1029–1034.
18. Жигач, А. Ф. Химия гидридов / А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич. – Л. : Химия, 1969. – 676 с.
19. Симагина, В. И. Влияние природы активного компонента и носителя на активность катализаторов гидролиза боргидрида натрия / В. И. Симагина, П. А. Стороженко, О. В. Нецкина, О. В. Комова, Г. В. Одегова, Т. Ю. Самойленко, А. Г. Генцлер // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 177 -184.
20. Simagina, V. I. Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds / V. I. Simagina, P. A. Storozhenko, O. V. Netskina, O. V. Komova, G. V. Odegova, D. I. Kochubey // Catalysis: fundamental and application : III Intern. Conf., Novosibirsk, Russia. July 4– 8. 2007. – Novosibirsk, 2007. – P. 111–112.
21. Hess, A. Surface acidity and catalytic behavior of modified zirconium and titanium dioxides / A. Hess, E. Kemnitz // Appl. Catal. A: General. – 1997. – Vol. 149. – P. 373–389.
22. Иванов А.В. Исследование системы $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния / А.В. Иванов, Л.М. Кустов, Т.В. Васина, В.Б. Казанский, П. Зойтен // Кинетика и катализ. - 1997. - Т. 38, № 3. – С. 438–445.
23. Stakheev, A. Yu. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s / A. Yu. Stakheev, L. M. Kustov // Appl. Catal. A: General. – 1999. – Vol. 188. – P. 3–35.

УДК. 546.92

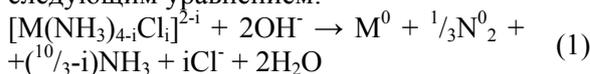
ТЕРМОЛИЗ АММИАКатов РУТЕНИЯ(II) И (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*Е.В. Фесик, *В.В. Гребнев, *Г.Д. Мальчиков

*Самарский государственный аэрокосмический
университет им. акад. С.П. Королева

Изучены реакции термического разложения хлоридов гексамминрутения(II) $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ и «рутениевой красной» - $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ в водном щелочном растворе при 190 °С (автоклав) и в твердой фазе. Предложен механизм восстановления иона рутения внутрисферным аммиаком до металлического состояния.

Авторы работ [1, 2] показали, что при повышенных (110 – 220 °С) температурах в водных щелочных растворах амино- и аминогалогенидных комплексов переходных, в том числе и платиновых, металлов протекает реакция необратимого внутрисферного восстановления, описываемая следующим уравнением:



где М = Pt, Pd, Rh, Ir, Ag, Cu и др.

В то же время в литературе отсутствует даже качественное описание процессов, протекающих в растворах комплексных аммиакатов рутения при повышенных температурах.

Цель настоящей работы – выявление закономерностей автоклавного (при 190 °С) и твердофазного термолита аммиакатов рутения(II) и (III).

Экспериментальная часть

Исходные комплексы $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ и $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ синтезировали по известным методикам [3, 4] из коммерческого препарата «рутение трихлорид раствор», ТУ 2625-068-00196533-2002 ($\omega(Ru) = 18.5 - 21.5\%$), квалификации «ч», производства ОАО «Красцветмет имени В.Н. Гулидова». В работе использовали также раствор гидрата аммиака ($\rho = 0.902$ г/мл), квалификации «х.ч», NH_4Cl («х.ч»), KOH («ч»).

Опыты проводили по методикам, описанным в [1, 2], во фторопластовых автоклавах. По истечении заданного времени термостатирования испытуемый раствор охлаждали, замораживали, затем нагревали в воздушной печи, отгоняя свободный аммиак в приемник с кислотой, после чего находили его содержание в растворе титриметрически.

Плотность твердых продуктов определяли

пикнометрическим методом.

Фазовый состав продуктов термического разложения устанавливали по данным рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН – 3 ($\lambda CuK\alpha = 1.54 \text{ \AA}$, $U_a = 20$ кв, $I_a = 20$ мА, $v_{сч.} = 2^\circ/\text{мин}$).

Зарядовое состояние элементов на поверхности определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе LAS – 3000 («Riber»).

Твердофазное разложение соединения $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ («рутениевой красной») изучали методом термогравиметрии на приборе «Derivatograph - C» (Венгрия).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 и 2 приведены экспериментально найденные количества рутения и аммиака после проведения автоклавного термолита хлоридов гексааммин-рутения(II) и «рутениевой красной». Массу осадка (чернь) определяли взвешиванием. Выход твердого продукта указан без учета налета на стенках автоклава.

Данные табл. 1 и 2 показывают, что практически весь рутений находится в осадке.

Известно [5], что плотность рутения зависит от способа его получения и колеблется от 8.0 – 12.6 г/см³. Полученные нами значения плотности продуктов автоклавного термолита (черных порошков) варьируются в пределах от 11.6 до 12.8 г/см³, что, согласно литературным данным [5 – 7], соответствует плотности металлического рутения. (для сравнения: плотность $RuO_2 = 6.97$ г/см³).

Приведенные в табл. 3 результаты РФА продуктов автоклавного термолита $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ и $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ свидетельствуют о том, что они представлены единственной фазой – металлическим рутением.

Таблица 1. Результаты определения содержания Ru и NH₃ в растворах [Ru(NH₃)₆]Cl₂ после нагревания в течение 150 мин при t = 190° С. Масса навески соли [Ru(NH₃)₆]Cl₂ = 100 мг (исходное содержание Ru = 36.86 мг, NH₃ = 37.2 мг).

№ опыта	NH ₃		Ru	
	Экспериментальное значение, мг	% от теории (31.1 мг*)	Экспериментальное значение, мг	% от теории (36.86 мг*)
1	29.8	90.0	31.4	85.3
2	32.3	97.6	28.7	78.0
3	27.2	82.2	29.5	80.2
Среднее значение	29.8 ± 2.5	89.9 ± 7.2	29.9 ± 1.4	81.2 ± 3.6

*Теоретические значения массы свободного аммиака и рутения рассчитаны по уравнению

$$3[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \rightarrow 3\text{Ru}^0 + \text{N}_2\uparrow + 16\text{NH}_3\uparrow + 6\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

Таблица 2. Результаты определения содержания NH₃ и Ru в растворах [Ru₃O₂(NH₃)₁₄]Cl₆ · 4H₂O в течение 150 мин при t = 190° С. Масса навески «рутениевой красной» = 100 мг (исходное содержание Ru = 35.5 мг, NH₃ = 27.7 мг).

№ опыта	NH ₃		Ru	
	Экспериментальное значение, мг	% от теории (21.12 мг*)	Экспериментальное значение, мг	% от теории (35.5 мг*)
1	19.6	92.6	33.9	95.4
2	20.0	94.8	34.6	97.4
3	18.7	88.5	32.5	91.5
4	21.0	99.4	33.2	93.5
5	21.0	99.2	33.5	94.5
Среднее значение	20.1 ± 1.0	94.9 ± 5.1	33.5 ± 1.0	94.6 ± 2.9

*Теоретические значения массы свободного аммиака и рутения, рассчитанные по уравнению

$$3[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 + 18\text{KOH} \rightarrow 9\text{Ru}^0 + 5\text{N}_2\uparrow + 32\text{NH}_3\uparrow + 18\text{KCl} + 24\text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

Аналогичный вывод сделан нами на основании РЭС – спектра продукта автоклавного термолиза аммиачного комплекса [Ru₃O₂(NH₃)₁₄]Cl₆ · 4H₂O, из которого следует, что рутений в полученном осадке находится в зарядовом состоянии нуль (E_{св} Ru3d_{5/2} = =280.2 эВ) [9].

Данные табл. 1 и 2 по определению массы свободного аммиака в растворе после проведения автоклавных экспериментов

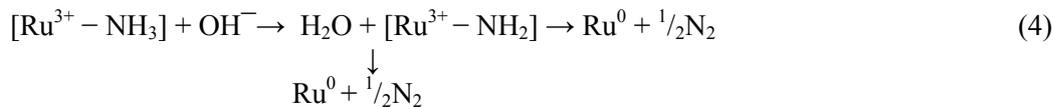
доказывают, что восстановителем иона рутения является азот внутрисферного аммиака, причем он окисляется до молекулярного азота по уравнениям реакций (2) и (3), соответственно. По нашему мнению, разности (37.2 – 29.8) = 7.5 мг в случае [Ru(NH₃)₆]Cl₂ и (27.7 – 20.1) = 7.6 мг для [Ru₃O₂(NH₃)₁₄]Cl₆ · 4H₂O соответствуют массе аммиака, окислившегося до азота в процессе восстановления иона – комплексообразователя.

Таблица 3. Рентгенографические характеристики продуктов автоклавного термолиза [Ru(NH₃)₆]Cl₂ и [Ru₃O₂(NH₃)₁₄]Cl₆ · 4H₂O (черный порошок) и металлического рутения

Продукт автоклавного термолиза [Ru(NH ₃) ₆]Cl ₂ (черный порошок)			Продукт автоклавного термолиза [Ru ₃ O ₂ (NH ₃) ₁₄]Cl ₆ · 4H ₂ O (черный порошок)			Металлический рутений [8]	
2θ, град	d/n, Å	I, %	2θ, град	d/n, Å	I, %	d/n, Å	I, %
48.7	2.348	45	48.7	2.348	43	2.343	41
53.7	2.143	38	53.8	2.139	40	2.142	37
56.3	2.052	100	56.2	2.055	100	2.056	100
75.8	1.576	25	75.6	1.579	21	1.581	25
91.7	1.349	20	-	-	-	1.353	23
105.4	1.217	21	105.4	1.217	21	1.219	24

Такой вывод согласуется с хорошо известными из монографии Ю.Н.Кукушкина [10] амидореакциями координированных аминов в комплексах платиновых металлов.

Не исключено, что образование металлического рутения обусловлено непосредственным восстановлением иона рутения внутрисферной амидогруппой по схеме:



Нами рассматривался и другой механизм разложения исследуемых соединений, который предполагает восстановление аммиачного комплекса рутения внешнесферным аммиаком, выделяющимся в результате щелочного гидролиза аммиакатов, тем более, что, согласно предварительным опытам, он находился в растворенном состоянии. Однако этот механизм был отвергнут, поскольку синтеза разнообразных аммиачных комплексов большинства

металлов платиновой группы проводятся в избытке аммиака и при нагревании до 100° С, но образования металла не наблюдается.

Термическое разложение в твердой фазе изучали методом термогравиметрии на воздухе на примере «рутениевой красной» (рис. 1).

Исследования показали, что для процесса разложения можно предположить, по крайней мере, три стадии (таблица 4).

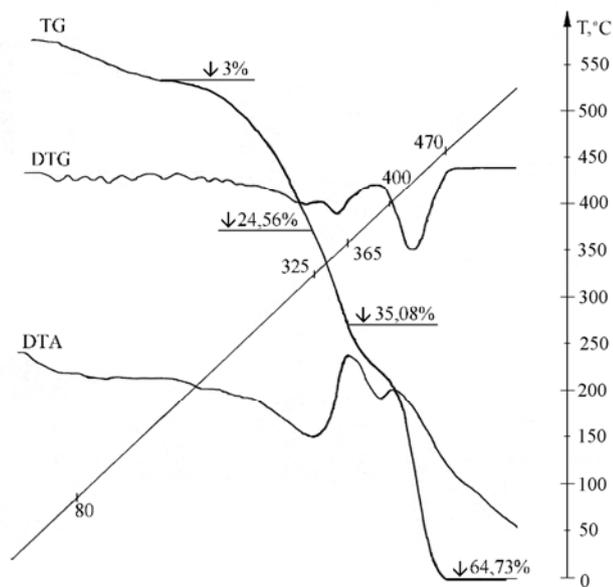


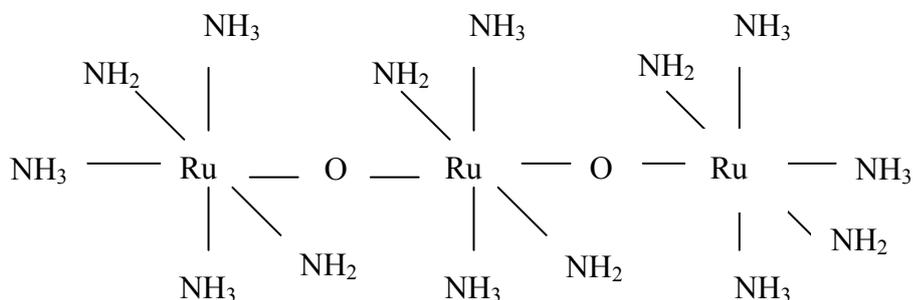
Рис. 1. Термогравиграмма соединения $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 4. Последовательные стадии термического разложения соединения $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

№	DTA, t°С, «-»эндо -, «+»экзо - эффект	TG, Δm% (эксп.)	TG, Δm% (теор.)	Процессы, продукты реакции
1	80	3	2.79	$[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}\uparrow$ (I)
2	325 «-»	24.56	25.51	$[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \rightarrow [\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NH}_2)_6] + 6\text{HCl}\uparrow$ (II)
3	365 «+» 400 «-»	35.08	35.01	$[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NH}_2)_6] \rightarrow [\text{Ru}_3(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)_6(\mu\text{-NH}_2)_4] + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$ (III)
	470 «+»	64.73	64.68	$[\text{Ru}_3(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)_6(\mu\text{-NH}_2)_4] \rightarrow 3\text{Ru}^0 + \frac{5}{3}\text{N}_2\uparrow + \frac{10}{3}\text{NH}_3\uparrow$ (IV)

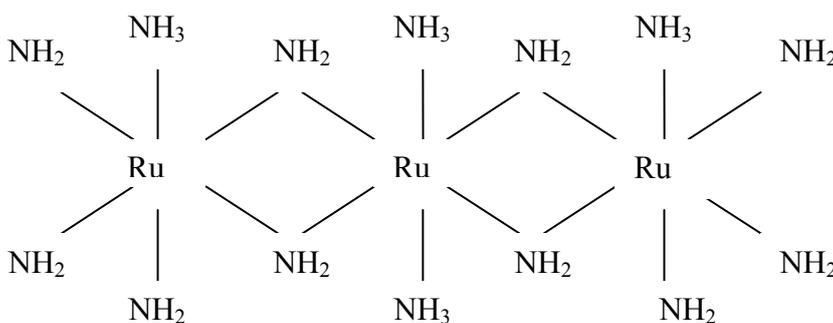
Первой стадией разложения является ступенчатое отщепление кристаллизационной воды в области 80 – 120 °С (потеря массы 3%, теор. 2.8%) (стадия I). На второй стадии (II), в области 300 – 330°С, по-видимому, происхо-

дит выделение в газовую фазу шести молекул хлористого водорода и образование промежуточного соединения с шестью амидогруппами (потеря массы 24.6%, теор. 25.5. %) следующего предполагаемого строения:



При температурах 365°С и 400°С на ДТА – кривой (рис. 1) наблюдается два пика: четковыраженный (экзо-) и сглаженный (эндозэффект). Вероятно, наблюдаемые эффекты обусловлены разрывом кислородных мостиков,

удалением двух молекул воды и образованием еще четырех амидогрупп в составе комплекса, предполагаемое строение которого приведено ниже:



И, наконец, экзоэффект при температуре 470 °С связан с восстановлением рутения амидогруппой до металла. Общая потеря массы $\Delta m = 64.73\%$, (теор. 64.68%) соответствует содержанию рутения в исследуемом комплексе.

Наши предположения о вероятном трехъядерном строении комплекса с четырьмя мостиковыми амидогруппами, образующегося на III – й стадии термического разложения «рутениевой красной», хорошо согласуются с литературными данными, полученными для близких по составу комплексов рутения. Так, авторы [11], изучая ИК спектры промежуточных продуктов твердофазного термолитза нитрозокомплекса состава $[Ru(NO)(NH_3)_5]Cl_3 \cdot H_2O$ в атмосфере гелия, предложили для одного из промежуточных продуктов полимерное строение с мостиковыми $\mu-Cl$ и $\mu-NH_2$ группами. Доказано существование мостиковых амидогрупп между атомами рутения в

соединении «рутениевая черная» - $[(NH_3)_4Ru(NH_2)_2Ru(NH_3)_4]Cl_4 \cdot 4H_2O$ [12].

Таким образом, можно заключить, что комплекс состава $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ подвергается термическому разложению в твердой фазе по реакции, описываемой уравнением вида:



аналогичному приведенным выше уравнениям (2, 3) для автоклавного термолитза.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коваленко, А. В. Разложение амминокомплексов платины (II) в щелочных растворах при 170-200°C / А. В. Коваленко, А. В. Вершков, Г. Д. Мальчиков // Коорд. химия. – 1987. – Т. 13, № 4. – С. 554–557.
2. Поведение водных растворов галогеноаминовых комплексов благородных металлов в автоклавных условиях / Г. Д. Мальчиков [и др.] // Производство и эксплуатация изделий из благородных металлов. – Екатеринбург, 1997. – С. 125–133.
3. Lever, F. M. Amminecomplexes of ruthenium / F. M. Lever, A. R. Powell // J. Chem. Soc.(A). – 1969. – Vol. 91, № 10. – P. 1477–1485.
4. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И. И. Черняева. – М. : Наука, 1964. – 339 с.
5. Звягинцев, О. Е. Химия рутения / О. Е. Звягинцев. – М. : Наука, 1965. – 300 с.
6. Seddon, E. A. The Chemistry of Ruthenium / E. A. Seddon, K. R. Seddon. – Amsterdam-Oxford : Elsevier Sci., 1984. – 1337 p.
7. Greenwood, N. N. Chemistry of the elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. – Oxford : Elsevier, 1997. – 1343 p.
8. JCPDS. Inorganic substances. International Center for Diffraction Data., 1997.
9. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / В. И. Нефедов. – М. : Химия, 1984. – 256 с.
10. Кукушкин, Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – Л. : Химия, 1987. – 288 с.
11. Исследование процесса нитрозирования гексаамминокомплекса рутения(II) / М. А. Ильин [и др.] // Журн. неорган. химии – 2007. – Т. 52, № 1. – С. 67–75.
12. Crystal and molecular structure of "ruthenium black"-di- μ -amido-bis[tetraammineruthenium(III) chloride tetrahydrate / M. T. Flood [et al.] // Inorg. Chem. – 1973. – Vol. 12, № 9. – P. 2153–2156.

МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ С ПОМОЩЬЮ ДЕЗИНТЕГРАТОРА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

С.И. Воробьев, В.Н. Торховский, И.А. Тупторский, И.К. Казмалы*

*Нефтеперерабатывающая компания «Инвест-Ойл»

Проведены исследования по изучению изменений структуры и свойств нефтяного сырья, происходящих при его течении под влиянием высокого давления. Механохимическое воздействие создавали новым отечественным устройством дезинтеграционным агрегатом высокого давления ДА-1. Объектами исследования служили образцы сырых нефтей и отдельных фракций нефтепереработки.

Согласно прогнозным оценкам, сделанным в 80–90-х годах прошлого века, основным сырьем для нефтеперерабатывающей промышленности в XXI веке будут тяжелые высоковязкие смолистые нефти [1]. Ресурсы такого сырья будут пополняться и за счет извлечения остаточных нефтей при воздействии на продуктивные пласты на поздней стадии их разработки. По данным [2] остаточные нефти месторождений Западной Сибири и Урало-Поволжья характеризуются повышенными (до 0.92–0.99 г/см³ при 20 °С) значениями плотности, концентрация асфальтенов в них в 3–9 раз, а смол в 1.5–3 раза выше, чем в извлекаемых нефтях. Средние молекулы смол остаточных нефтей крупнее в 1.1–1.15 раз за счет увеличения доли парафиновых фрагментов.

Переработка тяжелых фракций с целью увеличения глубины переработки нефти – важнейшая задача нефтеперерабатывающей промышленности. Тяжелые нефти и их фракции (особенно высококипящие) уже при обычных комнатных температурах являются структурированными дисперсными системами, обладающими определенной структурно-механической прочностью [3]. К таким системам, кроме уже упомянутых нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), относятся нефти и нефтепродукты с высоким содержанием высокоплавких парафинов. Образование структуры вызвано стремлением системы к минимуму свободной энергии за счет сцепления отдельных её частиц. Общим свойством пространственно-структурированных систем является сопротивляемость деформации и разрушению под действием внешней механической нагрузки. При достижении определенного значения механической нагрузки (предельного напряжения сдвига) структура разрушается. Проявлением этого эффекта является изменение вязкости и плотности системы.

Изложенные выше положения объясняют

причины, по которым в научных исследованиях все большее внимание уделяется вопросам модификации сырья путем механического воздействия (механохимической активации) на нефтяные дисперсные системы с использованием аппаратов (реакторов) различной конструкции и нетрадиционными принципами влияния на сырье. Привлекательность такого рода аппаратов заключается в том, что они способны обеспечить высокую концентрацию энергии в единице рабочего объема и значительную производительность при относительно малых габаритах [4].

Не ставя перед собой задачу подробного рассмотрения существующих принципов организации механохимического воздействия на компоненты нефтеподобных систем, остановимся на двух работах [4, 5] из этой области. В каждой из них, в свою очередь, приводятся примеры реализованных подходов. В работе [4] исследовали направление и глубину превращения индивидуальных углеводородов и прямогонных нефтяных фракций в центробежно-планетарной мельнице со стальными шарами диаметром 8 мм. Длительность воздействия составляла 5–10 мин. За счет центробежной силы в зонах механического воздействия между шарами и стенками барабана создаются импульсы давления. Механической обработке подвергается трехфазная смесь: твердая фаза, которая вносится в аппарат (катализатор, песок и т.п.) или образуется за счет «натира» с поверхности шаров и стенок барабана, жидкая углеводородная среда и распределенная в ней газовая фаза. Локальная концентрация напряжений может превысить энергию разрыва связей в молекуле и привести к образованию свободных радикалов, вступающих в обычные химические реакции. Кроме того, импульс давления приводит к сжатию пузырьков газовой фазы и локальному повышению температуры до 450 °С и выше.

Общие выводы из рассматриваемой работы заключаются в том, что основными направлениями механохимических превращений молекул углеводородов, в первую очередь насыщенных, является деструкция, изомеризация, циклизация и присоединение. Образуются соединения как с меньшей, так и с большей молекулярной массой. Процессы циклизации при глубоких превращениях приводят к образованию ароматических структур. Глубина превращений возрастает по мере увеличения молекулярной массы и пределов выкипания нефтяных фракций. На примере прямогонного мазута показано, что увеличение температуры (предварительный нагрев) снижает выход фракции, выкипающей до 350°C, с 8.6 масс.% (при 20 °C) до 4.8–3.3 масс.% (при 250–350 °C). При этом увеличивается так называемый «нафтенный горб» – смесь хроматографически «неразделяемых» нефтяных углеводородов, также возрастает содержание нафтен.

В исследованиях, результаты которых изложены в работе [5], впервые для обработки высокопарафинистого остаточного компонента Астраханского стабильного конденсата (кипит в интервале 254–550 °C) использован аппарат вихревого слоя (АВС). На обрабатываемый в этом аппарате нефтепродукт в течение 10–30 с влияет ряд факторов – механическое воздействие, магнострикционный эффект, кавитация, акустическое воздействие и др. Рабочим телом АВС служат ферромагнитные элементы (иголки) из углеродистой стали, движущиеся с большой скоростью. Под воздействием перечисленных факторов в аппарате с вихревым слоем нефтепродукт меняет свои свойства в зависимости от температуры. При температуре более 110 °C плотность образцов возрастает и при 330 °C ее значение составляет 941.5 кг/м³ (у исходного образца 939.0 кг/м³). Увеличение содержания асфальтенов в составе модифицированных нефтепродуктов от 2 масс.% (исходный образец) до 13 масс.% (температура активации 330 °C) в совокупности с изменением плотности свидетельствует о глубоких структурных и химических изменениях обработанного сырья. Эти изменения связаны с преимущественным протеканием вторичных реакций дегидроконденсации и уплотнения с образованием САВ. В модифицированных образцах в количестве 5–9 об.% появляется фракция, выкипающая выше 550 °C, которая отсутствует в исходном образце. Сделан вывод о том, что обработка

высокопарафинистого остатка конденсата в АВС приводит к одновременному разрушению дисперсной структуры сырья, частичному крекингу и необратимому упорядочению (под действием ферромагнитных частиц) полярных компонентов сырья с формированием новой структуры.

При явном различии способов механоактивации (МА) нефтяного сырья, использованных в [4, 5], полученные результаты схожи в том, что в обоих случаях повышение температуры снижает эффективность воздействия в части увеличения выхода легких дистиллятных фракций. Вероятно, это можно объяснить тем, что с повышением температуры вязкость и степень структурирования нефтяного сырья снижаются. Напротив, наблюдавшееся в работе [4] увеличение глубины превращения при МА более высокомолекулярных нефтепродуктов при 20 °C связано с высокой степенью структурирования и, следовательно, со снижением их кинетической устойчивости.

Нами проведены поисковые исследования по выявлению возможности увеличения выхода легких фракций при переработке жидкого нефтяного сырья под механохимическим воздействием на новом отечественном устройстве – дезинтеграционном агрегате высокого давления ДА-1.

Дезинтеграционным агрегатом высокого давления ДА-1 (экструзионный диспергатор) представляет собой аппарат для диспергирования (измельчения) нефтепродуктов на молекулярном уровне вплоть до разрушения сложных органических молекул на более простые составляющие. Принцип действия дезинтеграционного агрегата высокого давления основан на скоростном течении диспергируемых (экструзируемых) веществ в узких каналах под действием высоких и сверхвысоких давлений (от 100 до 1500 атм). При этом в процессе обработки возникают большие напряжения сдвига, кавитационные явления при резком переходе обрабатываемых веществ из зоны высокого давления в зону нормального атмосферного давления, кроме этого возникают ударные нагрузки, связанные с торможением скоростного потока диспергируемых веществ неподвижным экраном. Конструкция дезинтеграционного агрегата высокого давления ДА-1 обеспечивает подачу углеводородного сырья из расходной ёмкости в камеру высокого давления и далее с помощью поршневого механизма в диспергирующую головку, где происходит сжатие до

установленного давления. Далее происходит вытеснение обрабатываемых веществ через сопловой блок диспергирующей головки, состоящий из пары сопло–заслонка, в приёмную ёмкость. Диспергирующая головка испытывает на себе сверхвысокие нагрузки от статического давления экструдруемого вещества и динамического воздействия скоростного потока. Продавливание нефтепродуктов с помощью поршневого механизма (или насоса) через узкую гомогенизирующую микрощель с регулирующим зазором шириной ~25–500 мкм из области высокого давления в

область нормального атмосферного давления приводит к разрушению нефтепродуктов под действием кавитационного удара, развивающегося при резком перепаде давлений, сил гидравлического трения, возникающих при высокоградиентном течении жидкости. Аппарат работает как в непрерывном, так и в циклическом режиме.

Объектами исследования служили образцы западно-сибирских нефтей с различной плотностью, а также прямогонный мазут, выработанный из товарной смеси нефтей Западной Сибири и Татарстана.

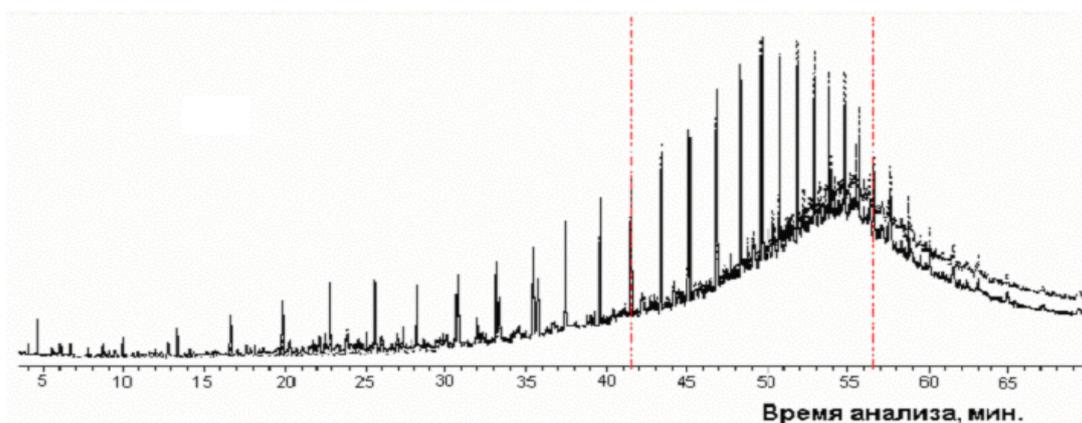


Рис. 1. Совмещенные хроматограммы образцов исходного и преобразованного мазутов (время удерживания: $n\text{-C}_7$ – 4.09 мин; $n\text{-C}_{15}$ – 28.26 мин; $n\text{-C}_{16}$ – 30.75 мин; $n\text{-C}_{32}$ – 55.65 мин; $n\text{-C}_{33}$ – 56.57 мин; $n\text{-C}_{40}$ – 67.11 мин).

Хроматографические исследования¹ проводили до и после обработки нефти и ее отдельных фракций, в том числе мазута, с использованием хроматографа Clarus 500 (Perkin Elmer, США). Применяли аналитическую колонку Elit-1 (30 м x 0.32 мм x 0.25 мкм). Детектор – пламенноионизационный, газ-носитель – азот. При анализе нефтей и нефтепродуктов проводили программирование температуры от 40 °С (изотерма 2 мин) до 260 °С со скоростью нагрева 5°/мин, затем до 335 °С (изотерма 15 мин) со скоростью нагрева 8°/мин. Температура детектора 335 °С, инжектора 260 °С. На анализ направляли 1 мкл пробы, разбавленной хлористым метиленом (1:10 по объему).

Идентификацию компонентов проводили по временам удерживания индивидуальных соединений. Определение концентраций осуществляли методом внутренней нормализации по площадям пиков.

В качестве нефтяного сырья с наибольшей

степенью структурирования использовали прямогонный мазут, выработанный из товарной смеси нефтей Западной Сибири и Татарстана. Образец мазута с температурой 35–45 °С подавали в диспергирующую головку лабораторного варианта устройства ДА-1 (охлаждение рабочей камеры не проводили) и обрабатывали под давлением 200 атм (5 кавитационных ударов в циклическом режиме).

На рис. 1 приведены наложенные друг на друга хроматограммы исходного мазута и мазута, подвергнутого обработке в агрегате ДА-1. При таком совмещении наглядно видно уменьшение после кавитационного воздействия относительного содержания уже упоминавшегося при рассмотрении работы [4] «нафтенового горба» – смеси «неразделяемых» нефтяных углеводородов. Площадь «нафтенового горба» преобразованного мазута (91.50 отн.%) меньше, чем исходного (96.45 отн.%).

¹Хроматографические исследования проводились в Учебно-научном аналитическом центре природопользования Югорского государственного университета под руководством к.х.н. Ю.В. Коржова.

Из информации, приведенной в работе [6], можно установить, что в составе неразделяемой смеси важную роль играют Т-образные насыщенные углеводороды – алканы (линейного и изопреноидного строения) и цикланы (моно- и полициклические) состава C₁₁–C₂₅. Сообщается также, что Т-образные структуры, где все три радикала обладают изопреноидным строением, могут иметь 30–40 атомов углерода. В качестве характерной черты отмечается способность этилзамещенных Т-образных структур (в отличие от метилзамещенных) при охлаждении не

кристаллизоваться, а застывать в виде стекол, что свойственно для углеводородов смазочных масел. Снижение площади «нафтенного горба» в наших исследованиях связано с разрушением его структуры и выделением углеводородов меньшей молекулярной массы.

На рис. 2 и в табл. 1 представлены данные, иллюстрирующие характер молекулярно-массового распределения соответственно только *n*-алканов и суммы *n*-алканов и алканов изопреноидного строения (C₁₄, C₁₅, C₁₉ и C₂₀) в образцах исходного и преобразованного в агрегате ДА-1 мазута.

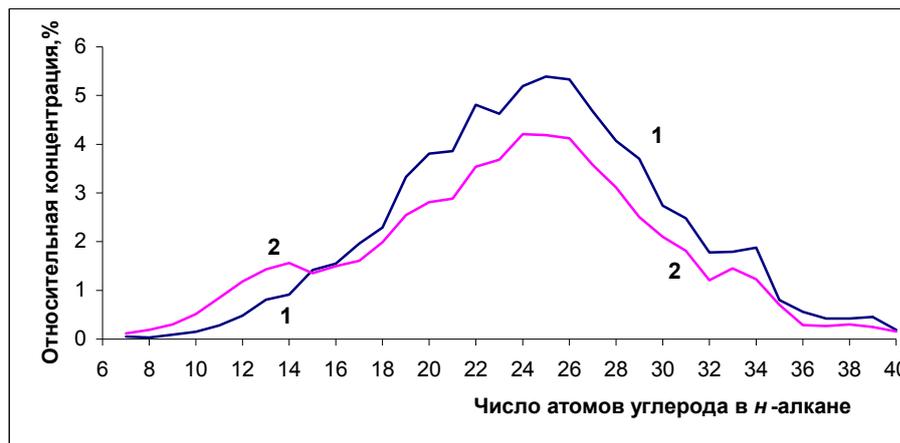


Рис. 2. Содержание *n*-алканов в исходном (1) и преобразованном (2) высоким давлением мазуте.

Из данных рис. 2 и табл. 1 видно, что основным источником относительно низкокипящих алканов C₇–C₁₅ и углеводородов других классов (нафтен, аренов) является преимущественно алканы C₁₆–C₃₂ и, в меньшей степени, более высококипящие углеводороды этого ряда. Доля алканов C₇–C₁₅ относительно алканов C₁₆–C₄₀ увеличивается в 2 раза.

Один из возможных маршрутов превращения (крекинга), например, 2,6,10,14-тетраметилгексадекана (фитана – *изо*-C₂₀) с образованием 2,6,10-триметилдодекана (фарнезана – *изо*-C₁₅) принципиально представляется в виде брутто-реакции:



Таблица 1. Содержание алканов нормального и изопреноидного строения в исходном и преобразованном высоким давлением мазуте.

Углеводороды	Содержание в мазуте, %	
	исходном	преобразованном (200 атм, 5 ударов)
Алканы C ₇ –C ₁₅ (т. кип. 98–271 °С), в том числе <i>изо</i> -C ₁₄ / <i>изо</i> -C ₁₅	4.80 0.29/0.29	8.37 0.34/0.54
Алканы C ₁₆ –C ₃₂ (т. кип. 287–475 °С), в том числе <i>изо</i> -C ₁₉ / <i>изо</i> -C ₂₀	64.45 1.05/1.80	49.65 0.87/1.38
<i>n</i> -Алканы C ₃₃ –C ₄₀ (т. кип. 484–540 °С)	6.51	4.65
Всего алканов,	75.76	62.67
в том числе изопреноидов	3.43	3.13
Представители других классов	24.24	37.33
Всего	100.00	100.00
∑ C ₇ –C ₁₅ / ∑ C ₁₆ –C ₄₀	0.07	0.15

Аналогичные превращения могут протекать как *n*-алканы, так и другие алканы изопреноидного строения.

За счет олигомеризации олефинов и последующей дегидроциклизации образуются циклические (нафтеновые и затем ареновые) структуры.

Таким образом, под воздействием кавитационных ударов и сил гидравлического трения в агрегате ДА-1, вероятно, происходит разрушение дисперсной структуры мазута, частичный крекинг алкильных цепей и образование как относительно низкомолекулярных алканов (в первую очередь C_7-C_{15}), так и соединений других классов.

Под вакуумом (при остаточном давлении 1 мм рт. ст.) в колбе Кляйзена провели фракционирование исходного и преобразованного образцов мазута². Для фракций, выкипающих до 480 °С, определили коэффициент преломления (n_D^{20}), плотность (при 20 °С) и рассчитали среднюю молекулярную массу. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из представленной таблицы видно, что после обработки содержание фракции, выкипающей выше 480 °С, заметно снижается при одновременном увеличении доли более

легких (особенно кипящих при 350–480 °С) фракций. Произошла деструкция высококипящих компонентов мазута.

Судя по содержанию алканов C_7-C_{15} в обоих образцах мазута (см. табл. 1), выход фракции, в пределах кипения которой находятся эти углеводороды, должен составлять не менее 4.80 и 8.37 масс.%, соответственно. Однако реальные показатели по выходу фракции, выкипающей до 350 °С (см. табл. 2), заметно ниже, а потери при фракционировании под вакуумом существенно выше обычно получаемых при атмосферной перегонке (~1 масс.%). Такой дисбаланс может быть объяснен тем, что часть углеводородов, кипящих ниже 234 (262) °С при атмосферном давлении, в условиях глубокого вакуума не сконденсировались и не были уловлены. Из этого также следует, что после кавитационного воздействия выход фракции НК–350 °С должен увеличиться минимум на 3.57 масс.%, а не на 0.81 масс.%, как это следует из табл. 2. Соответственно суммарное увеличение концентрации углеводородов, выкипающих до 480 °С, должно составлять не 11.26, а 14.02 масс.%.

Таблица 2. Влияние обработки в агрегате ДА-1 (при давлении 200 атм) на фракционный состав мазута.

Показатели	Мазут	
	Исходный	После обработки (200 атм, 5 ударов)
Плотность (20 °С), г/см ³	0.956	0.949
Начало кипения (НК), °С	262	234
	Выход фракций, масс.%	
НК–350 °С (до <i>n</i> -C ₂₀)	1.73	2.54
350–480 °С (<i>n</i> -C ₂₁ –C ₃₂)	16.77	27.22
∑ (НК–480 °С)	18.50	29.76
>480 °С (> <i>n</i> -C ₃₂)	77.22	61.80
Потери	4.28	8.44
Всего	100.00	100.00
Δ (НК–480 °С)	–	11.26 (14.02)
	Фракция НК–350 °С	
n_D^{20}	1.4814	1.4755
d_4^{20} , г/см ³	0.8741	0.8698
Средняя молек. масса	262	248
	Фракция 350–480 °С	
n_D^{20}	1.4965	1.4998
d_4^{20} , г/см ³	0.9021	0.9085
Средняя молек. масса	324	343

² В работе принимала участие к.х.н. А.Н. Богачева.

Менее структурированным нефтепродуктом является отбензиненная нефть, полученная путем отбора из образца исходной нефти с плотностью 0.8324 г/см³ (при 20 °С) фракции, выкипающей в пределах 49.8–127.0 °С. Образец отбензиненной нефти был подвергнут обработке в циклическом режиме на лабораторной установке ДА-1 при температуре 23 °С при давлении 300 атм (3 кавитационных удара). Характеристика обоих образцов представлена в табл. 3.

При фракционировании в стандартных условиях в аппарате для разгонки нефтепродуктов (АРНП-1) было зафиксировано

количество отбираемых фракций (об.%) при повышении температуры от НК до 312 °С через каждые 20°. Дифференциальные кривые выхода этих фракций (см. рис. 3) показывают, что повышение выхода дистиллята в результате обработки высоким давлением обеспечивается в основном за счет фракции, выкипающей в пределах до 200 °С. Дополнительное количество углеводородов этой фракции в количестве 2 масс.% (1.9 об.%) образовалось за счет разложения более высокомолекулярных соединений, выкипающих выше 312 °С.

Таблица 3. Характеристика образцов отбензиненной нефти до и после обработки в агрегате ДА-1.

Показатели	Нефть отбензиненная	
	До обработки	После обработки (300 атм, 3 удара)
Плотность (при 20 °С), г/см ³	0.8720	0.8702
Начало кипения (НК), °С	127.0	109.0
До 312 °С выкипает, масс.% / об.%	21.4 / 23.0	23.3 / 25.0
Выше 312 °С выкипает, масс. %	77.5	75.5
Потери, масс.%	1.1	1.2
Всего	100.0	100.0
Фракция НК–312 °С		
n_D^{20}	1.4550	1.4542
Плотность (при 20 °С), г/см ³	0.8220	0.8200

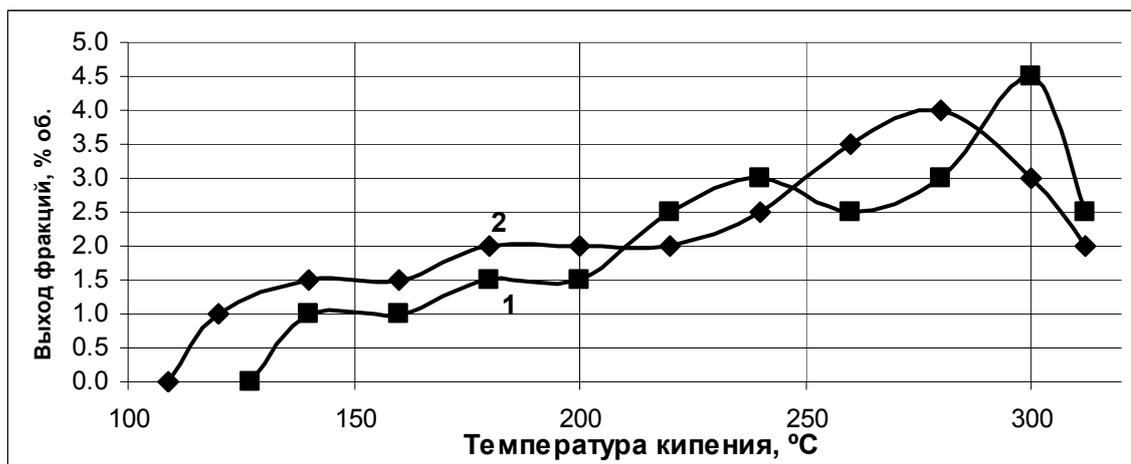


Рис. 3. Дифференциальные кривые выхода 20-ти-градусных фракций при атмосферной разгонке отбензиненной нефти (1 – исходная нефть; 2 – после обработки).

Из табл. 3 видно, что несмотря на более жесткое воздействие (300 атм), существенного увеличения выхода легкокипящих нефтепродуктов по сравнению с мазутом не

наблюдается. В этом случае мы, вероятно, имеем более высокий уровень (меньшее время) релаксации объекта, подвергающегося внешнему механическому воздействию.

В табл. 4 и на рис. 4 приведены результаты, полученные при обработке нефти марки «Западно-Сибирская». Особенностью этих экспериментов является одновременное изменение двух параметров (цикличности обработки и температуры сырья) при сохранении постоянным давления. Установлено, что сразу после воздействия на нефть при температуре 2 °С плотность составила 0.8763 г/см³. Значение плотности, указанное в табл. 4, было получено спустя неделю после хранения при комнатной температуре, т.е. был зафиксирован эффект последействия, который связан, вероятно, с протеканием цепных реакций долгоживущих радикалов, возникших в структурированной среде (плотность нефти при температуре 2 °С – 0.8973 г/см³). Значение плотности образца, обработанного при 23 °С, в течение недели не изменилось, т.к. среда была менее структурирована (плотность нефти при температуре 23 °С – 0.8304 г/см³). В

стандартных условиях на установке АРНП-1 был определен фракционный состав (до 300 °С) исходного и обработанных образцов.

Из данных табл. 4 можно установить, что под действием сил кавитации и гидравлического трения выход фракции, выкипающей до 300 °С, увеличился на 2.1 об.% (5 кавитационных ударов при 23 °С) и 3.9 об.% (1 кавитационный удар при 2 °С), а температура начала кипения снизилась соответственно на 4 и 9 °С по сравнению с исходным образцом. Более глубокое фракционирование и определение массы отобранных фракций не проводилось, поэтому для прогнозной оценки выхода (масс.%) фракций НК–180 °С и НК–360 °С (более важные показатели с практической точки зрения) были проведены расчеты по уравнениям, предложенным в работе [7]. Выход бензиновой фракции (НК–180 °С), как показывают расчеты, увеличивается в 1.2 раза.

Таблица 4. Влияние режимов обработки (количество кавитационных ударов) на характеристики нефти.

Показатели	Исходная нефть	Нефть, обработанная при 300 атм	
		5 кавитационных ударов при 23 °С	1 кавитационный удар при 2 °С
Плотность (20 °С), г/см ³	0.8838	0.8733	0.8730
Начало кипения (НК), °С	54	50	45
до 300 °С выкипает, об.%	36.0	38.1	39.8
Выход фракций, масс.%	Расчетные данные [7]		
НК–180 °С	13.3	15.9	16.0
НК–360 °С	43.5	46.7	46.8

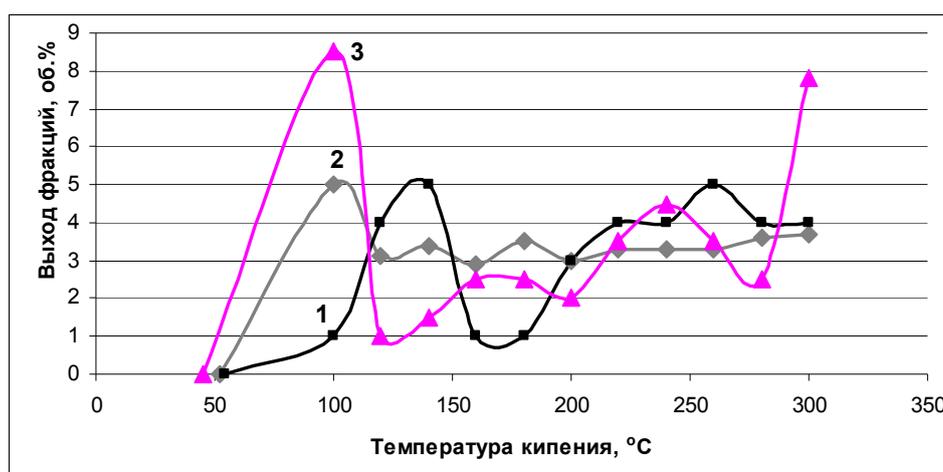


Рис. 4. Дифференциальные кривые выхода 20-ти-градусных фракций в процессе атмосферной разгонки нефти марки «Западно-Сибирская»: 1 – исходная нефть; 2 – нефть после пятикратной обработки при давлении 300 кг/см², температура 23 °С; 3 – нефть после однократной обработки при том же давлении, температура нефти 2 °С (температура воздуха – отрицательная при полевых испытаниях установки ДА-1).

На рис. 4 представлены дифференциальные кривые атмосферной разгонки образцов нефти, обработанной при температуре около 0 °С, при полевых испытаниях полупромышленной установки ДА-1 в Ханты-Мансийском автономном округе. Видно, что в результате совокупного воздействия кавитации и сил гидравлического трения заметно увеличилось содержание углеводородов, выкипающих до 100 °С. Имеются предпосылки (резкое увеличение выхода продуктов, выкипающих в диапазоне 280–300 °С) к тому, что при выделении более высококипящих фракций эффективность воздействия в условиях относительно низкой температуры окажется выше.

Таким образом, впервые для механо-

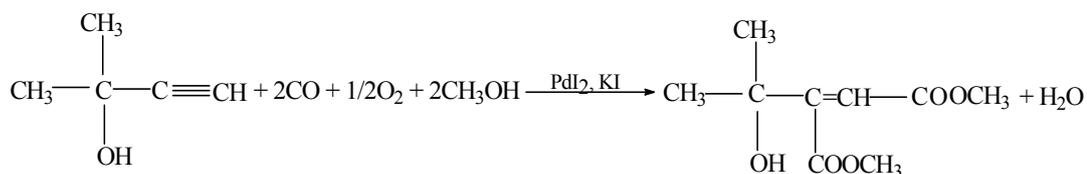
химической активации жидких нефтепродуктов различного фракционного состава успешно использован дезинтеграционный агрегат высокого давления (экструзионный диспергатор) как в лабораторных, так и в полевых условиях. Показано, что в условиях непрерывной и циклической работы при температуре от 0 до 25 °С за счет совместного воздействия сил кавитации и гидравлического трения происходит частичное разрушение структуры дисперсной системы и крекинг высококипящих компонентов сырья, приводящие к увеличению содержания легкокипящих углеводородов. Эффективность воздействия зависит от условий обработки (давления, цикличности) и степени структурированности нефтепродукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дворец, Н. Л. Новая база нефтяного бизнеса / Н. Л. Дворец, К. И. Мангушев. – М. : Мысль, 1986. – 256 с.
2. Сагаченко, Т. А. Особенности состава остаточных нефтей / Т. А. Сагаченко, Н. Н. Герасимова, Е. Ю. Коваленко // Труды Всесоюзн. конф. по проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей (извлечение и переработка). – Казань : 1992. – С. 289–297.
3. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Ч. 1. Первичная переработка нефти / Под ред. О. Ф. Глаголевой и В. М. Капустина. – М. : Химия, КолосС, 2005. – 400 с.
4. Днепровский, К. С. Механохимические превращения углеводородов нефти : дисс.... канд. техн. наук : 02.00.13 : защищена 08.10.03 : утв. 13.02.04 / Днепровский Константин Сергеевич. – Томск, 2003. – 102 с.
5. Страхова, Н. А. Механохимическое воздействие на остаточные компоненты Астраханского газоконденсата / Н. А. Страхова, Д. А. Розенталь, Л. П. Кортовенко // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43, № 1. – С. 55–59.
6. Воробьева, Н. С. «Неразделяемая» смесь углеводородов нефти / Н. С. Воробьева, Ал. А. Петров // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43, № 1. – С. 3–6.
7. Шабалина, Т. Н. Прогнозирование потенциала светлых фракций и содержания в них серы / Т. Н. Шабалина, К. М. Бадышкова, О. М. Елашева // Химия и технол. топлив и масел. – 1999. – № 3. – С. 6–7.

Цель данной работы заключалась в изучении колебательного режима реакции окислительного карбонилирования диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) и

выяснении влияния внешних факторов (начальных концентраций реагентов и состава газовой смеси) на появление в данном процессе колебаний и на их характеристики.



Экспериментальная часть

Эксперименты по окислительному карбонилированию ДМЭК проводили в стеклянном термостатированном при 40 °С закрытом реакторе объемом 200 мл, имеющем обратный холодильник, пробоотборник и штуцеры для стеклянного и платинового электродов, электролитического мостика и градуированной газовой бюретки.

Перемешивание газовой и жидкой фазы производилось с помощью магнитной мешалки. В ходе экспериментов непрерывно контролировали разности потенциалов стеклянного (рН) и платинового (E_{рt}) электродов, погруженных в каталитический раствор, по отношению к стандартному хлор-серебряному электроду, находящемуся в насыщенном растворе КСl. Для измерения рН и E_{рt} использовали рН-метр – иономер ЭКСПЕРТ-001. Состав исходной и реакционной смеси газов определяли методом газоадсорбционной хроматографии с использованием насадочных колонок длиной 3 м и диаметром 3 мм, заполненных активированным углем АР-3 (определяли содержание воздуха, СО, СО₂; температура разделения 160 °С) и молекулярными ситами 13Х (определяли содержание О₂, N₂, СО; температура разделения 40 °С). В обоих случаях использовали фракцию с размером частиц 0.25–0.5 мм, детектор – катарометр, газ-носитель – аргон.

Общая методика проведения экспериментов

В сухой термостатированный при 40 °С реактор с установленными электродами последовательно вносили навески KI и PdI₂ в метаноле и перемешивали раствор в течение 20 мин для растворения соли палладия. Реактор герметизировали и продували газовой смесью СО и О₂ (объем продуваемого газа не менее 500 мл), после чего реактор присоединяли к калиброванной бюретке, заполненной той же смесью газов, используемой для волюмометрического определения объема смеси поглощенных

газов. Исходную газовую смесь монооксида углерода и кислорода готовили в газометре. Термостатируемую ячейку с насыщенным раствором КСl соединяли с реактором электролитическим мостиком, заполненным коллоидным раствором (агар-агар) KI в метаноле. Перемешивали раствор, контролируя значения рН и E_{рt} в системе. Затем, не прекращая перемешивания, через пробоотборник вводили с помощью микрошприца приготовленный заранее метанольный раствор ДМЭК, доводя общий объем раствора до 10 мл. Момент ввода ДМЭК принимали за начало отсчета времени опыта.

Обсуждение результатов

В ходе выполнения экспериментов в системе KI–PdI₂–СО–О₂–СН₃ОН были обнаружены колебания значений потенциала платинового электрода (E_{рt}) и значений рН, а также характерная ступенчатая форма кривой поглощения смеси газов (рис. 1 а,б,в, соответственно). Колебания имели релаксационный затухающий характер и продолжались около часа. Типичный опыт проводили при начальной концентрации диметилэтинилкарбинола [ДМЭК]₀ = 0.1 М.

При выполнении стандартного опыта было отмечено, что после приготовления каталитического раствора и до продувки реактора смесью СО и О₂ значения рН устанавливаются в интервале 6.00÷7.00 и E_{рt} – в интервале 90÷120 мВ. После продувки реактора с раствором исходной смесью газов значение рН понижается до 3.80÷3.90, а E_{рt} принимает значение 0÷20 мВ.

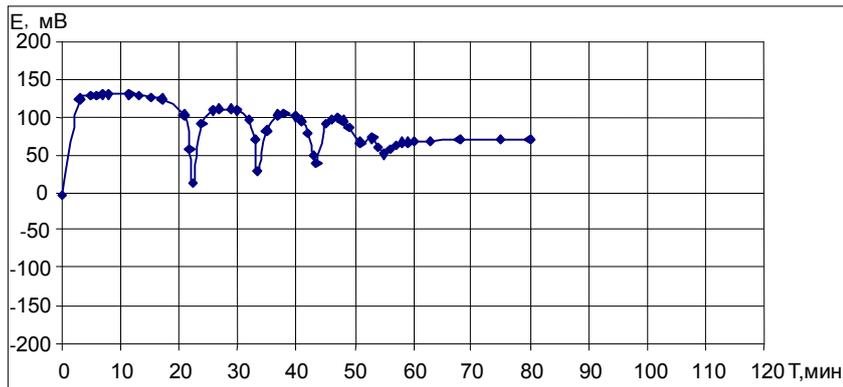
Течение эксперимента можно условно разделить на три характерных этапа:

Первый этап (продолжительностью 1–3 мин). Характерно резкое увеличение значений E_{рt} (от 0÷20 мВ до 130 мВ), а также увеличение рН (от 3.30 до 4.00). Начинается поглощение смеси СО и О₂.

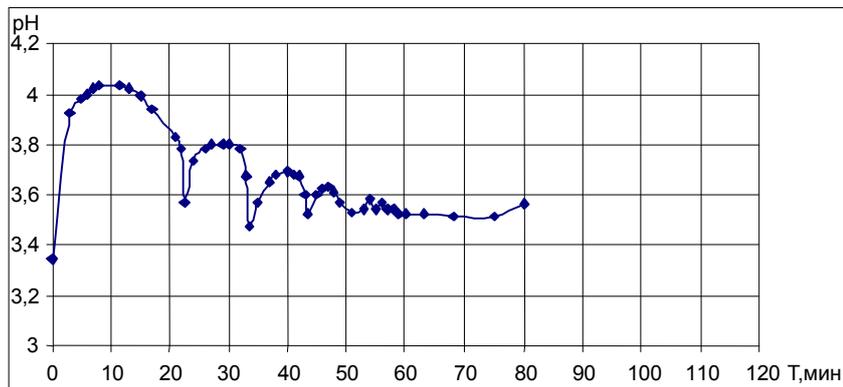
Второй этап. Начинается на 1–3-й минуте и заканчивается к 20-й минуте опыта. E_{рt} уменьшается до 10 мВ; рН также понижается до ~3.60; продолжается поглощение смеси

газов. При этом значения E_{Pt} и pH изменяются синхронно. Первый и второй этапы – индукционный период – являются этапами

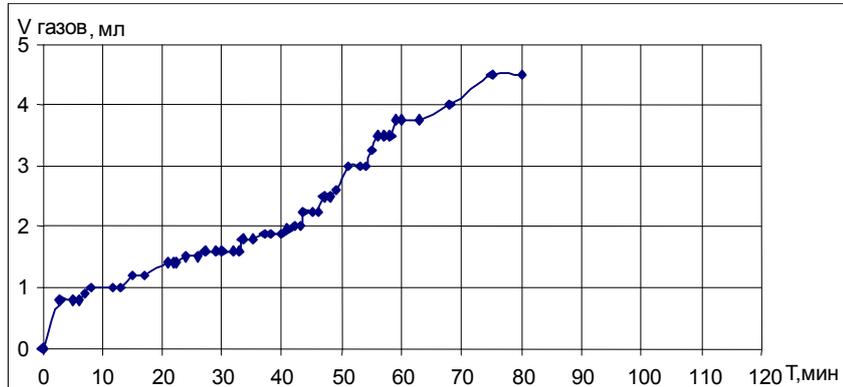
разработки системы и выхода ее на режим автоколебаний.



а



б



в

Рис. 1. Изменения потенциала платинового электрода (E_{Pt}) (а), pH (б) и объема поглощенных газов (в) в ходе опыта по окислительному карбонилированию диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) в системе $KI-PdI_2-CO-O_2-CH_3OH$.
 $[KI]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[PdI_2]_0 = 0.01 \text{ M}$; $[ДМЭК]_0 = 0.1 \text{ M}$; $[CO]_0 : [O_2]_0 = 3 : 2$.

На третьем этапе, начиная с 20-й минуты, наблюдается резкое увеличение E_{Pt} (на $100 \div 110 \text{ мВ}$); pH достигает значений 3.80; система переходит в режим развитых автоколебаний, сопровождающихся синхронными изменениями значений E_{Pt} и pH , а также ступенчатым поглощением газов в периоды, соответствующие минимальным значениям E_{Pt} и pH .

При исследовании влияния начальных концентраций реагентов на развитие колебаний в системе были выявлены следующие закономерности:

- установлено, что зависимость числа колебаний, наблюдающихся в реакционной системе, от концентрации иодида палладия имеет максимум при $[PdI_2]_0 = 0.005 \text{ M}$. Опыты проводили в интервале концентраций $[PdI_2]_0$ от 0.0025 до 0.02 M. Концентрации остальных реагентов: $[KI]_0 = 0.4 \text{ M}$ и $[ДМЭК]_0 = 0.1 \text{ M}$, $[CO]_0 : [O_2]_0 = 3 : 2$. При уменьшении концентрации $[PdI_2]_0$ до 0.0025 M наблюдается увеличение периода колебаний, в то время как их амплитуда практически не меняется. Значения E_{Pt} находятся в интервале $(-60) \div (+130) \text{ мВ}$. При увеличении концентрации $[PdI_2]_0$ до

0.02 М наблюдается уменьшение числа колебаний, а также их амплитуды; при концентрации $[PdI_2]_0 = 0.02$ М колебания практически отсутствуют, что может свидетельствовать о приближении к верхней границе области концентраций, в которой реализуется колебательный режим;

- эксперименты по изучению влияния состава газовой смеси на возникновение колебаний проводили при составах газовой смеси от 44% CO (56% O₂) до 94% CO (6%

O₂). При увеличении начальной концентрации CO отмечается некоторое увеличение амплитуды и периода колебаний. При концентрациях CO в смеси газов менее 44% и более 94% колебания не обнаруживаются;

- как и в случае окислительного карбонилирования фенилацетилена и метилацетилена [6, 7], было показано, что введение порции (1 ммоль) субстрата (ДМЭК) после окончания начальной серии колебаний приводит к их возобновлению (рис. 2)

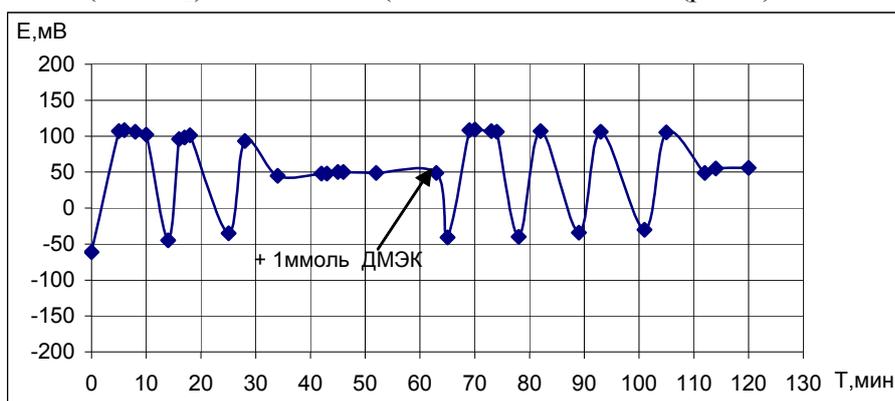


Рис. 2. Окислительное карбонилирование ДМЭК с вводом дополнительного количества субстрата после окончания колебаний. $[KI]_0 = 0.4$ М; $[PdI_2]_0 = 0.01$ М; $[ДМЭК]_0 = 0.1$ М; $[CO] = 72\%$; $[O_2] = 21\%$; $[N_2] = 7\%$.

Это может свидетельствовать о том, что причины затухания колебаний связаны с расходом субстрата, и в случае непрерывной его подачи могли бы быть незатухающими.

Заключение

В данной работе был впервые обнаружен колебательный режим в реакции окисли-

тельного карбонилирования нового субстрата – диметилэтинилкарбинола. Предварительно очерчена область начальных концентраций и составов газовой смеси, в которой реализуются устойчивые колебания E_p и pH.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-33151).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гомогенная каталитическая колебательная реакция карбалкокислирования ацетилена в спиртово-диметилсульфоксидных растворах комплексов палладия / Г. М. Шуляковский, О. Н. Темкин, Н. В. Быканова, А. Н. Ныркова / В сб. «Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели жидкофазных реакций» // Черногловка, 1985. – С. 112–119.
2. Malashkevich, A. V. New oscillating reaction in catalysis by metal complexes: a mechanism of alkyne oxidative carbonylation / A. V. Malashkevich, L. G. Bruk, O. N. Temkin // J. Phys. Chem., A. – 1997. – Vol. 101, № 51. – P. 9825–9827.
3. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда и М. Бургер. – М.: Мир, 1988. – 420 с.
4. Bergman, E. D. The reaction of nickel carbonyl with ethynyldimethylcarbinol and isopropenylacetylene / E. D. Bergman, E. Zimkin // J. Chem. Soc. – 1950. – P. 3455–3457.
5. Tsuji, I. Palladium-catalyzed carbonylation of propargyl alcohols and propargyl chloride / I. Tsuji, T. Nogi // Tetrahedron Lett. – 1966. – P. 1801–1807.
6. Окислительное карбонилирование алкинов в режиме автоколебаний. I. Концентрационные пределы появления автоколебаний в процессе карбонилирования фенилацетилена и возможные механизмы процесса / С. Н. Городский, А. Н. Захаров, А. В. Кулик, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 2. – С. 280–293.
7. Городский, С. Н. Окислительное карбонилирование алкинов в режиме автоколебаний. Влияние природы субстратов на динамическое поведение реакционной системы / С. Н. Городский, Е. С. Каленова, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 7. – С. 1452–1461.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОЗОНОБЕЗОПАСНОГО ФРЕОНА ФОЛ-62 ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

О.В. Князькина, *М.В. Михеев, *В.В. Якишин, В.Ф. Травкин

*ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии»

М

етодом хроматомасс-спектрометрии изучен состав озонобезопасного фреона ФОЛ-62, полученного фторированием обедненным гексафторидом урана UF_6 .

В связи с подписанием в 1987 году Монреальского протокола о прекращении производства и потребления озоноразрушающих веществ под запрет попали промышленные хладагенты (хладоны), относящиеся к классу фторхлорсодержащих углеводородов. Это привело к поиску новых озонобезопасных хладонов, имеющих низкие озоноразрушающие потенциалы (ODP). К числу подобных соединений можно отнести продукт ФОЛ-62, представляющий собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров перфтор-(4-метилпентена-2). Состав продукта и его озоноразрушающие и токсикологические свойства зависят от способа получения и очистки хладона и требуют специального рассмотрения.

Наиболее распространенным методом получения озонобезопасных фреонов является фторирование органических соединений элементарным фтором, фтористым водородом или фторидами металлов. С практической точки зрения перспективным представляется применение в качестве фторирующего агента обедненного гексафторида урана UF_6 , который образуется в ядерной технологии на стадии разделения изотопов урана. В настоящее время в России накоплено несколько сот тысяч тонн этого продукта, который практически не содержит примесей и обладает высокой реакционной способностью в процессах фторирования. Использование обедненного UF_6 в качестве фторирующего агента в органическом синтезе [1] открывает практические перспективы получения самых разных фторорганических соединений, в том числе и продукта ФОЛ-62.

В связи со специфическими физико-химическими свойствами UF_6 в реакциях фторирования, многие реакции с его участием протекают по механизмам, отличным от реакций фторирования элементарным фтором и фтористым водородом. В результате состав образующихся примесей и их содержание требуют специального рассмотрения с использованием современных физико-

химических методов анализа.

Одним из наиболее перспективных направлений анализа является применение метода хроматомасс-спектрометрии, где возможно провести идентификацию фреона ФОЛ-62 и определить строение образующегося продукта и сопутствующих примесей. Это позволит определить озоноразрушающие и токсикологические характеристики продукта, что особенно важно при разработке технических условий (ТУ) на его производство.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали опытные партии продукта ФОЛ-62, представляющего собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров перфтор-(4-метилпентена-2), а также промышленные образцы хладона-113 и хладона-122а с содержанием основного вещества не менее 99%. Пробы для качественного анализа готовились растворением в эталонном изооктане. Хроматографическое разделение осуществляли на газовом хроматографе Varian 3900, снабжённом малополярной колонкой Factorfour VF-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм. Скорость газа-носителя (He) составляла $1 \text{ см}^3/\text{мин}$, температура инжектора 150°C , температура термостата колонки была установлена на уровне 40°C . Такие условия оказались оптимальными как с точки зрения хроматографического разделения, так и простоты поддержания рабочего режима. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре Saturn-2100T с детектором типа квадрупольная ловушка. Для управления приборами и обработки результатов использовали программное обеспечение Varian MS Workstation Version 6.

Обсуждение результатов

Качественный анализ хроматографируемых веществ проводили:

- 1) сравнением полученных для каждого компонента масс-спектров со спектрами, представленными в библиотеке NIST 05 (библиотечный поиск);
- 2) сравнением масс-спектров компо-

нентов анализируемой смеси с масс-спектрами образцов чистых веществ (в случае отсутствия библиотечных данных);

3) на основании анализа масс-спектра и восстановлении структуры молекулы по ее

фрагментам;

4) по временам удерживания компонентов.

Типичная хроматограмма продукта ФОЛ-62 приведена на рис. 1.

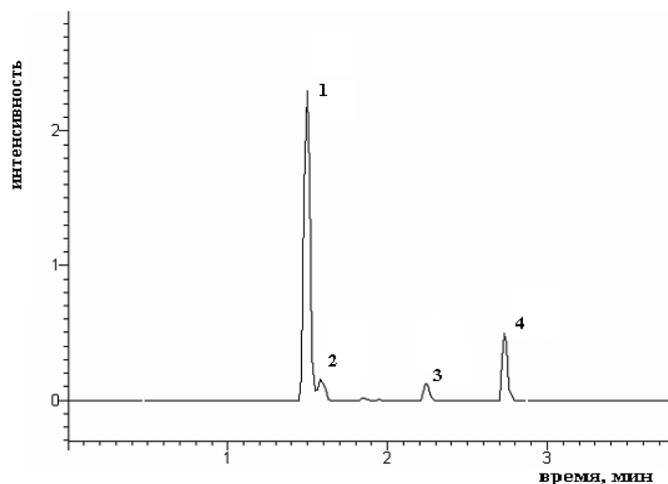


Рис. 1. Хроматограмма продукта ФОЛ-62, полученная на колонке Factorfour VF-5ms, в изотермическом режиме (40°C).

Как видно из представленных результатов, на хроматограмме помимо основного вещества можно заметить и несколько менее интенсивных пиков примесей. Самый интенсивный на хроматограмме пик № 1 очевидно принадлежит перфтор-(4-метил-пентену-2), однако масс-спектр этого соединения отсутствует в библиотеке. Наиболее близкие масс-спектры имеют перфтордекалин и перфтор-(2-

метилпентен-2), являющийся структурным изомером перфтор-(4-метилпентена-2). Однако перфтордекалин характеризуется иным временем удерживания при хроматографировании в аналогичных условиях и его масс-спектр имеет существенные отличия.

Масс-спектры основного вещества (пик № 1) и изомера перфтор-(2-метилпентена-2) приведены на рис. 2.

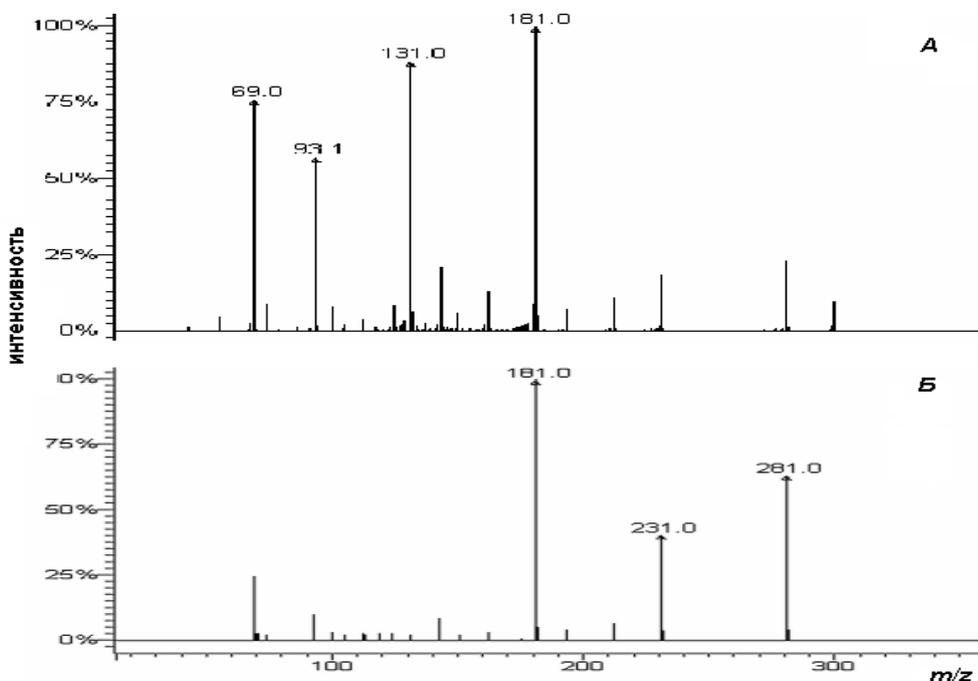


Рис. 2. Масс-спектры перфтор-(4-метилпентена-2) (основное вещество, пик № 1) (А) и перфтор-(2-метилпентена-2) (Б).

Существенным отличием масс-спектров указанных соединений является наличие в спектре (А) основного вещества интенсивных

полос, отсутствующих в спектре (Б) перфтор-(2-метилпентена-2): это интенсивный пик с m/z 131, а также достаточно заметный пик

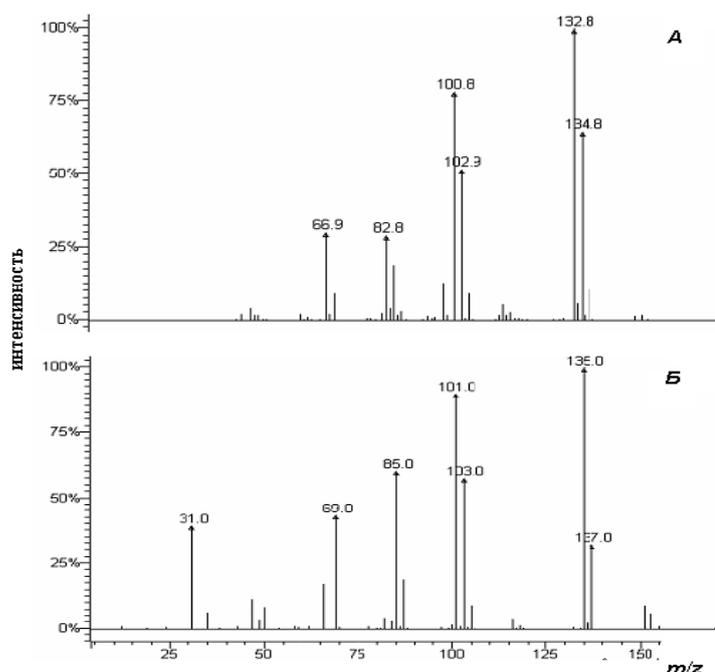
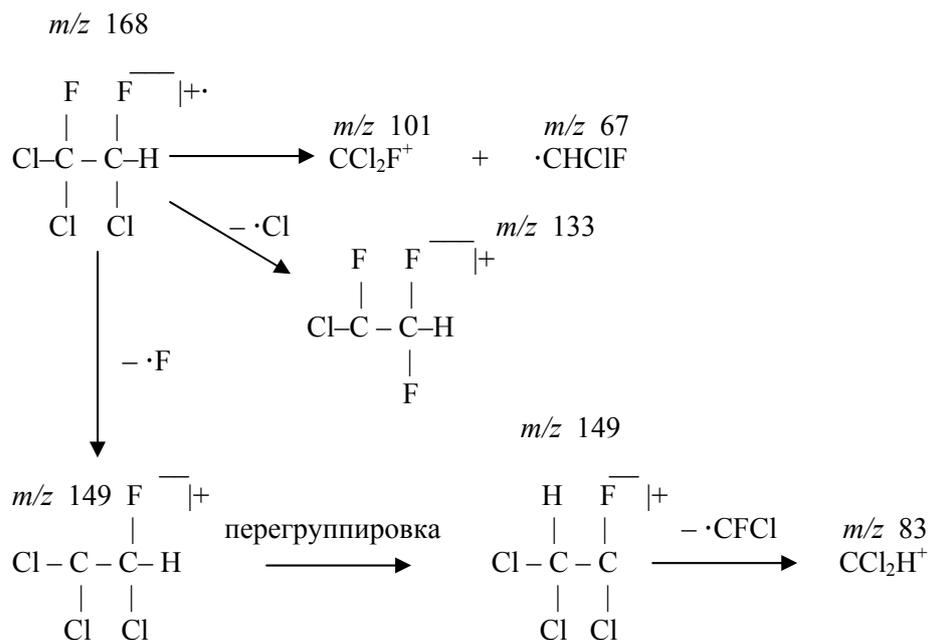


Рис. 3. Масс-спектры вещества, соответствующего пику № 4 (А), и 1,1-дихлор-1,2,2,2-тетрафторэтана (хладона 114) (Б).

Следует отметить, что в масс-спектре неизвестной примеси отсутствует сигнал, который можно было бы приписать молекулярному иону, что возможно вызвано высокой лабильностью атомов галогенов. С другой стороны, присутствие интенсивного мультиплета с m/z 133, 135, 137, а также мультиплета с m/z 149, 151, 153 может быть обусловлено выбросом из молекулярного иона радикалов хлора или фтора, соответственно. Из чего следует, что примесь имеет массу, равную 168. Кроме того, соотношение интенсивностей

сигналов Φ , $\Phi + 2$ и $\Phi + 4$ (Φ – фрагментный ион) в первом фрагменте указывает на присутствие в нём двух атомов хлора и трёх – во втором. Из этого следует, что неизвестное вещество содержит три атома хлора. Такими признаками обладают изомеры дифтортрихлорэтана. Для проверки этого предположения и уточнения строения было проведено восстановление структуры анализируемого вещества на основании его масс-спектра. Фрагментация молекулы дифтортрихлорэтана может быть представлена следующей схемой:



Как видно из данной схемы, помимо выброса хлора с образованием фрагмента с m/z 133, одним из основных вариантов фрагментации молекулярного иона является разрыв углеродного каркаса с образованием ионов с m/z 67 и 101, которые содержат один и два атома хлора, соответственно. Образование подобных фрагментов указывает на то, что данная примесь является 1,2-дифтор-1,1,2-трихлорэтаном (хладон-122а). Другим вариантом является выброс фтора. После чего в нестабильном фрагменте с m/z 149 происходит перегруппировка с переносом атома водорода, и при дальнейшем разрыве связи С–С образуется ион с m/z 83.

Для подтверждения правильности идентификации исследованных образцов провели хроматомасс-спектрометрические исследования каждого компонента смеси. Было установлено полное совпадение как масс-спектров,

так и времён удерживания, что подтверждает правильность качественного анализа.

Таким образом, установлено, что анализируемые образцы продукта ФОЛ-62 содержат заметные количества хлорсодержащих соединений – относительно безопасного хладона-122а и хладона-113, представляющего опасность для озонового слоя. Достоверность качественного анализа указанных смесей масс-спектрометрическим методом основана на библиотечном поиске, составлении и анализе схем фрагментации и сопоставлении масс-спектров анализируемых смесей с масс-спектрами компонентов, а также на сравнении времен удерживания компонентов хроматографируемых смесей.

Полученные результаты могут быть использованы для создания методик определения озонопасных веществ во фторсодержащих растворителях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Орехов, В. Т. Использование обедненного гексафторида урана в органическом синтезе / В. Т. Орехов, А. Г. Рыбаков, В. В. Шаталов. – М. : Энергоатомиздат, 2006. – 256 с.
2. Галаничева, М. Е. Разработка рецептур озонобезопасных галогенсодержащих смесевых растворителей : дис...канд. техн. наук. 05.17.02 : Галаничева Марина Евгеньевна. – ФГУП ВНИИХТ, Москва, 2004. – 159 с.
3. Хмельницкий, Р. А. Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды / Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский. – М. : Химия, 1990. – 184 с.
4. Полякова, А. А. Масс-спектрометрия в органической химии / А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий. – Л. : Химия, 1972. – 367 с.
5. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М. : Бином, 2003. – 493 с.

ABSTRACT

B. V. Alexeev. Generalized quantum hydrodynamics

This paper addresses the fundamental principles of generalized Boltzmann physical kinetics, as a part of non-local physics. It is shown that the theory of transport processes (including quantum mechanics) can be considered in the frame of unified theory based on the non-local physical description. The paper can be considered also as comments and prolongation of the materials published in the known author's monograph (Boris V. Alexeev, Generalized Boltzmann Physical Kinetics. Elsevier. 2004).

3

E.M. Kartashov. Boundary problems for hyperbolic transfer models.

20

The new representation of transfer edge tasks for the equations of hyperbolic type is developed.

A.I. Gulajev, Yu.N. Filatov, A. K. Budyka. Investigation of electrospun polysulfone fibrous material.

23

Polymer-solvent systems for producing electrospun polysulfone micro- and nanofibrous materials are developed. Fiber materials stand the temperature up to 150 °C and retain high filtration efficiency.

M.Y. Nebratenko, Y.A. Naumova, Y.N. Filatov. Solvents and properties polymer solutions for electrospinning.

31

The given article represents the bases of selection of solvents for polymer solutions. The results of the research indicate that the solvent is an effective instrument which allows the combination of polymers through the solutions. These solutions are employed for creating fibrous materials.

R.I. Estrin, N.Ya. Ovsyannikov. Volume and sizes of porous in primary units of technical carbon as the factors influencing electric characteristics vulcanizates

39

Methods of porous volume in the primary unit of technical carbon are considered. It is established that intramodular space is accessible to rubber macromolecules. Influence of porous volume on electric characteristics is shown

D.I. Bushina, L.A. Serafimov, V.N. Stepanov. The folds on a surface of equilibrium-condensation temperatures, referring to a vapor phase, for two-phase multicomponent mixtures.

46

The regularities, defining course of lines of the relative extremums of condensation-temperature and $\alpha=1$ lines, referring to a vapor phase, provided that the ideal vapor phase is equilibrium to a non-ideal fluid phase, on the basis of the equation of correlation of the equilibrium-condensation temperature scalar field and the vapor-liquid tie-line vector field for multicomponent two-phase mixtures, are reviewed.

L.B. Larin, E.V. Egorova, E.A. Ananieva. Current status and future tends of combined process for producing acetone and phenol. II. Intensification methods of cumene oxidation process.

52

The application of ozone as initiator of cumene oxidation is shown to result in feed conversion increased to 28%, with selectivity closed to 100%, instead of accordingly 21% and 88% in method using cumene hydroperoxide as initiator.

Optimal conditions for cumene oxidation are determined.

L.Yu. Alikberova, N.N. Mishin, A.I. Mytareva, N.S. Rukk. Synthesis and structure of lanthanides iodide complexes with iodine and carbamide.

60

Complexes of lanthanum, cerium, neodymium, samarium, europium, terbium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium iodides with carbamide and iodine were synthesized and characterized by chemical analyses, IR and Raman spectroscopy, electric conductivity (from $-195,8$ to 20°C). These compounds are found to include complex cations and polyiodide anions.

- O.V. Netskina, V.I. Simagina, O.V. Komova. Development of synthesis of supported noble metal nanoparticles for preparation of catalysts used in portable hydrogen generators based on sodium borohydride hydrolysis 64
The reaction properties of supported rhodium nanoparticles depend on degree of interaction between rhodium chloride and support at the stage of preparation Rh/TiO₂ catalysts. Their catalytic properties are defined by its calcinations temperature and presence of impurity on support surface
- E.V. Fesik, V.V. Grebnev, G.D. Malchikov. The thermolysis of ruthenium(II, III) ammine complexes in water solutions at the increased temperatures and the solid phase. 72
In this work reactions of the hexaammine ruthenium(II) - [Ru(NH₃)₆]Cl₂ and "ruthenium red" - [Ru₃O₂(NH₃)₁₄]Cl₆ · 4H₂O chlorides in the water alkaline solution at 190°C (autoclave) and in the solid phase are investigated. The mechanism of restoration of the ruthenium ion by inside sphere ammonia up to the metal condition is offered.
- S.I. Vorobyev, V.N. Torhovskiy, I.A. Tutorskiy, I.K. Kazmaly. Mechano-destruction of raw oil hydrocarbons by high-pressure disintegrator. 77
Changes in the structure and properties of liquid oil stock upon its flow at high pressure were studied. The mechano-chemical influence was created by a new domestically produced apparatus: high pressure disintegrator DA-1. Raw oil samples and separate oil fractions were used as objects under study.
- S. N. Gorodskiy, A.V. Kurdiukov. Oxidative carbonylation of dimethylethynyl carbinol in oscillation mode. 85
In the system KI-PdI₂-CO-O₂-CH₃OH the oscillation mode of carbonylation reaction of a new substrate – dimethylethynylcarbinol – was found out. The limits of the initial concentrations of the catalytic system components and the composition of a gas mixture in which steady oscillations of platinum electrode potential (E_{Pt}) and pH are realized was preliminary outlined.
- O.V. Knyaz'kina, M.V. Mikheev, V.V. Yakshin, V.F. Travkin. Investigation of ozonesafe freon FOL-62 composition by chromatography-mass spectrometry method. 90
By chromatography-mass spectrometry composition of ozonesafe freon FOL-62 obtained by method of fluorination with depleted uranium hexafluoride UF₆ has been investigated.

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

• К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

• Электронная версия журнала (CD-ROM и Интернет) выходит с февраля 2006 г.

• Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

С правилами оформления статьи можно ознакомиться на официальном сайте <http://www.mitht.ru>.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.