ISSN 2410-6593



# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ Fine Chemical Technologies

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Математические методы и информационные системы в химической технологии



2016

TOM XI

finechemtech.mirea.ru

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ Геchnologies

Главный редактор: Проф. А.К. Фролкова Заместитель главного редактора: Проф. В.В. Фомичев Редакционная коллегия: Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева (Казахстан) Проф. С.П. Веревкин (Германия) Проф. Д.В. Дробот (Россия) Д.х.н. К.Ю. Жижин (Россия) Проф. К.А. Кардона (Колумбия) Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия) Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия) Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь) Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия) Проф. Ю.П. Мирошников (Россия) Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия) Акал. РАН И.А. Новаков (Россия) Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия) Проф. Т. Пакканен (Финляндия) Проф. А. Помбейро (Португалия) Проф. Л.А. Серафимов (Россия) Акад. РАН А.С. Сигов (Россия) Проф. В.А. Тверской (Россия) Проф. А.М. Тойкка (Россия) Проф. А. Трохимчук (Польша) Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия) Акад. РАН В.И. Швец (Россия)

### Ответственный секретарь:

Доц. О.В. Есипова

### Редакция:

Л.Г. Семерня Г.Д. Середина

Адрес редакции: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119 тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88) e-mail: vestnik@mitht.ru

### Учредитель и издатель:

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» Издается с февраля 2006 года (прежнее название «Вестник МИТХТ»). Выходит один раз в два месяца. Том 11, Номер 4 Июль - Август 2016

**Editor-in-Chief:** Prof. A.K. Frolkova **Deputy Editor-in-Chief:** Prof. V.V. Fomichev **Editorial Board:** Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva (Kazakhstan) Prof. S.P. Verevkin (Germany) Prof. D.V. Drobot (Russia) Dr. K.Yu. Zhizhin (Russia) Prof. C.A. Cardona (Columbia) Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia) Prof. V.F. Kornvushko (Russia) Prof. E.T. Krut'ko (Belarus) Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia) Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia) Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia) Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia) Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia) Prof. T. Pakkanen (Finland) Prof. A. Pombeiro (Portugal) Prof. L.A. Serafimov (Russia) Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia) Prof. V.A. Tverskoy (Russia) Prof. A.M. Toikka (Russia) Prof. A. Trochimczuk (Poland) Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia) Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia)

> **Executive Editor:** O.V. Esipova

> > **Editorial:** L.G. Semernya G.D. Seredina

Address: Vernadskogo pr., 86, Moscow, 119571 Russia phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88) e-mail: vestnik@mitht.ru

Founder and Publisher: Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Moscow Technological University Published from February 2006 (former name is «Vestnik MITHT») six times per year.

finechemtech.mirea.ru

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

# Научно-технический журнал

5

# СОДЕРЖАНИЕ

# Теоретические основы химической технологии

Себякин А.Ю., Фролкова А.К. Взаимосвязь диаграммы фазового равновесия и структур схем разделения многофазных четырехкомпонентых смесей

Серафимов Л.А., Морозов К.А. Ректификация бинарных двухфазных смесей 15 разной физико-химической природы: нормальный режим и отклонения от него

### Химия и технология органических веществ

Пастухова Ж.Ю., Насыбулин Ф.Д.,	
Сулимов А.В., Флид В.Р., Брук Л.Г.	
Эпоксидирование аллилового спирта	26
в глицидол пероксидом водорода	
на титансодержащем силикалите	
Усачёв М.Н., Ефимова Ю.А., Зайцев Н.К.	
Определение структуры примесей	35
в триэтиленгликоле методами ЯМР	33
и ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения	

# Химия и технология неорганических материалов

Аликберова Л.Ю. , Альбов Д.В.,	
Кибальников П.С., Вергелес М.И.,	
Федорова Г.А., Волчкова Е.В.	13
Комплексные соединения хлоридов	43
и бромидов некоторых лантанидов	
с ацетамидом: синтез и строение	
Новопашин В.В., Скворцов Л.А.,	
Скворцова М.И.	50
Исследование механизмов поглощения света	30
в пленках диоксида титана	

# CONTENTS

# Theoretical Bases of Chemical Technology

Sebyakin A.Yu., Frolkova A.K. The relationship between the structure of phase equilibrium diagram and the structure of flowsheet diagrams of multiphase quaternary mixtures separation	5
<i>Serafimov L.A., Morozov K.A.</i> Distillation of binary two-phase mixtures with various physico-chemical properties: normal mode and deviations from it	15
Chemistry and Technology of Organic Substances	
Pastukhova Zh. Yu., Nasybulin F.D., Sulimov A.V., Flid V.R., Bruk L.G. Epoxidation of allyl alcohol to glycidol with hydrogen peroxide at titanium silicalite	26
<i>Usachev M.N., Efimova Yu.A., Zaitsev N.K.</i> Determination of the structure of impurities in triethylene glycol by NMR and HPLC-MS/MS of high resolution	35
Chemistry and Technology of Inorganic Materials	
Alikberova L.Yu., Albov D.V., Kibalnikov P.S., Vergeles M.I., Fedorova G.A., Volchkova E.V. Acetamide complexes for chlorides and bromides of some lanthanides: synthesis and properties	43
Novopashin V.V., Skvortsov L.A., Skvortsova M.I. Study of mechanisms of light absorption in titanium dioxide films	50

### Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе		Synthesis and Processing of Polymeric Composites
Грицкова И.А., Амеличев А.А., Сацкевич О.А., Школьников А.В., Ежова А.А., Симакова Г.А., Васнёв В.А., Лобанова Н.А., Измайлов Б.А. Коллоидно-химические свойства кремнийорганических ПАВ, применяемых в синтезе полистирольных латексов	56	<i>Gritskova I.A., Amelichev A.A., Satskevich O.A.,</i> <i>Shkolnikov A.V., Ezhova A.A., Simakova G.A.,</i> <i>Vasnyov V.A., Lobanova N.A., Izmaylov B.A.</i> Colloid-chemical properties of silicone surfactants used in the synthesis of polystyrene latexes
Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи марки БС-50	63	<i>Pykhtin A.A., Simonov-Emelyanov I.D.</i> Technological properties of nanodispersions based on DER-330 epoxy resin and BS-50 fumed silica
Математические методы и информационные системы в химической технологии		Mathematics Methods and Informatic Systems in Chemical Technology
Бурляев В.В., Давыденко А.А., Николаева О.М., Руссу Л.И., Суетина И.А., Мезенцева М.В. Прогностическая модель противоопухолевого эффекта таргетных препаратов иммунотерапии	69	Burlyaev V.V., Davydenko A.A., Nikolaeva O.M., Russu L.I., Suetina I.A., Mezentseva M.V. The prognostic model of antitumor effect of targeted drugs in immunotherapy
Памяти профессора И.М. Агаянца	75	To the memory of professor Ivan Agayants
Юбилеи	76	Anniversary

63

56

69

75 76

# tion

Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies  ${\bf 2016}$  том 11 № 4

УДК 66.048.1:66.011

# ВЗАИМОСВЯЗЬ ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И СТРУКТУР СХЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОФАЗНЫХ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

# А.Ю. Себякин<sup>®</sup>, аспирант, А.К. Фролкова, заведующий кафедрой

Кафедра химии и технологии основного органического синтеза, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия <sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: a.sebyakin@yandex.ru

Потор оля переписки, е-тии. и.зеруиктызитиех.ти

В настоящей работе исследованы структуры диаграмм фазового равновесия многофазных четырехкомпонентной систем: н-гексан (н-гептан, н-октан) – циклогексан – фурфурол – вода, характеризующихся наличием областей трехфазного расслаивания. На основе полученных данных: проведен синтез возможных вариантов схем разделения, подобраны рациональные режимы функционирования каждой из колонн, выбран энергетически выгодный вариант. Установлено, что использование предварительного расслаивания в системах с н-гексаном и н-октаном является энергоэффективным, причем выигрыш в случае октановой системы (эквимолярная смесь) по сравнению с применением первого заданного разделения на первой стадии составляет более 25%. Определенные трудности (высокие значения эффективностей колонн: 60 и 40 теоретических тарелок) при разделении гексановой и гептановой систем связаны с близкими летучестями н-гексана (н-гептана) и циклогексана в окрестности точки чистого алкана.

**Ключевые слова:** фазовое равновесие, расслаивание, азеотропия, математическое моделирование, область трехфазного расслаивания, принципиальная схема разделения.

# THE RELATIONSHIP BETWEEN THE STRUCTURE OF PHASE EQUILIBRIUM DIAGRAM AND THE STRUCTURE OF FLOWSHEET DIAGRAMS OF MULTIPHASE QUATERNARY MIXTURES SEPARATION

# A.Yu. Sebyakin<sup>®</sup>, A.K. Frolkova

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia <sup>®</sup> Corresponding author e-mail: a.sebyakin@mail.ru

In this work the structures of phase equilibrium diagrams of multiphase four-component systems n-hexane (n-heptane, n-octane) – cyclohexane – furfural – water were investigated. The systems are characterized by the existence of areas of three-phase separation. On the basis of the obtained data the synthesis of feasible variants of separation schemes was carried out, rational modes of functioning of each column were found, the energetically favorable variant was chosen. It was found that the use of preliminary phase separation in systems with n-hexane and n-octane is power-efficient, and the profit in case of the octane system (equimolar mixture) in comparison with the application of the first predetermined separation at the first stage is more than 25%. Certain difficulties (the high values of columns effectiveness: 60 and 40 theoretical plates) upon the separation of the hexane and heptane systems are due to the similar volatilities of n-hexane (n-heptane) and cyclohexane in the vicinity of the point of pure alkane.

*Keywords:* phase diagram structure, limited solubility, azeotrope, mathematical simulation, three-phase separation region, separation flowsheet.

#### Введение

Разделение многокомпонентных азеотропных смесей в большинстве случаев осуществляется методами, основанными на реализации принципа перераспределения полей концентраций (ПППК) [1]. Одним из приемов осуществления этого принципа является использование сочетания ректификации и самопроизвольного расслаивания в неоднородных разделительных комплексах. Данный прием во многих случаях обеспечивает значительную экономию энергозатрат на стадии выделения и очистки целевых продуктов.

В настоящий момент в литературе накоплен большой массив данных по фазовым равновесиям расслаивающихся смесей [2-4] и разделению бинарных и тройных смесей [5-7], характеризующихся наличием, как правило, областей двухфазного расслаивания, ограниченных в тройных системах бинодалями закрытого и открытого типа. В работе [8] авторами исследована структура диаграммы фазового равновесия четырехкомпонентной системы, включающей область равновесия трех жидких фаз. Проведен анализ эволюции трехфазного расслаивания внутри концентрационного тетраэдра, выявлена критическая нода, отвечающая переходу из трехфазной области в двухфазную. В работе [9] с использованием экспериментальных и расчетных методов исследовано фазовое равновесие в четырехкомпонентной системе вода – ацетонитрил – циклогексен - циклогексанон и ее бинарных и тройных составляющих. Определены параметры уравнения NRTL, адекватно описывающие равновесия жидкость-пар, жидкость-жидкость-пар, а также жидкость-жидкость-жидкость. На основе полученной модели изучена эволюция области трехфазного расслаивания внутри концентрационного тетраэдра и показана ее трансформация в двухфазную область через критическую ноду.

Настоящая работа посвящена изучению взаимосвязи структуры фазовой диаграммы четырехкомпонентных систем: *н*-гексан (Гс) – циклогексан (ЦГ) – фурфурол (Ф) – вода (В), *н*-гептан (Гп) – циклогексан (ЦГ) – фурфурол (Ф) – вода (В), *н*-октан (О) – циклогексан (ЦГ) – фурфурол (Ф) – вода (В) со структурой комплекса разделения смесей разного состава.

#### Расчетно-теоретическая часть

Очередность выделения компонентов или фракций из многокомпонентной смеси заданного состава однозначно определяется структурой диаграммы фазового равновесия. Ранее в работах [10, 11] было изучено парожидкостное равновесие, равновесие жидкость-жидкость, растворимость в тройных составляющих рассматриваемых в настоящей работе систем, а именно: *н*-гексан – фурфурол – вода, *н*-гептан – фурфурол – вода, *н*-октан – фурфурол – вода и циклогексан – фурфурол – вода. Установлено, что указанные тройные системы содержат помимо областей двухфазного расслаивания обширную область равновесия трех жидких фаз.

Как следует из справочной информации [10, 12], четырехкомпонентные системы характеризуются наличием азеотропов:

- система *н*-гексан – циклогексан – фурфурол – вода содержит три бинарных гетероазеотропа;

- системы *н*-гептан (*н*-октан) – циклогексан – фурфурол – вода содержат четыре бинарных и один тройной гетероазеотроп.

Анализ соотношения температур кипения азеотропов и чистых компонентов позволил определить типы особых точек, число областей дистилляции и выделить сепаратрические многообразия. Типы и индекс Пуанкаре всех особых точек исследуемых систем относительно развертки (границы тетраэдра) и объема концентрационного симплекса представлены в табл. 1. Алгебраическая сумма индексов особых точек относительно границы и тетраэдра равна 2 и 0, соответственно, что находится в полном соответствии с правилом азеотропии [13].

Таким образом, можно сделать вывод, что структура фазовой диаграммы является термодинамически верной. На рис. 1 показаны развертки граничной поверхности тетраэдра с расположением особых точек и областей расслаивания.

Термодинамико-топологический анализ диаграмм парожидкостного равновесия четырехкомпонентных систем позволил выявить следующие закономерности:

система *н*-гексан – циклогексан – фурфурол
 вода имеет две области дистилляции, которые сформированы пучками дистилляционных линий, начинающихся в бинарном гетероазеотропе *н*-гексан
 вода и заканчивающихся в точках чистых компонентов (вода, фурфурол);

системы *н*-гептан (*н*-октан) – циклогексан – фурфурол – вода имеют три области дистилляции, которые сформированы пучками дистилляционных линий, начинающихся в бинарном гетероазеотропе циклогексан – вода и заканчивающихся в точках чистых компонентов (*н*-гептан (*н*-октан), вода, фурфурол).

Области дистилляции отделены друг от друга сепаратрическими многообразиями, структура которых приведена на рис. 2.

Одним из наиболее эффективных методов исследования физико-химических свойств смесей и процессов разделения является математическое моделирование и вычислительный эксперимент. Моделирование фазовых равновесий осуществлялось с использованием программного комплекса Aspen Plus и уравнения ло-

000505 700000	Относител	њно развертки	Относительно объема					
Осооая точка	Тип	Индекс Пуанкаре	Тип	Индекс Пуанкаре				
Система н-гексан (Гс) – циклогексан (ЦГ) – фурфурол (Ф) – вода (В)								
Гс	CN <sub>1</sub>	0	-	-				
ЦГ	$CN_1$	0	-	-				
Φ	N <sub>1</sub> <sup>yct</sup>	+1	N <sub>1</sub> <sup>yct</sup>	+1				
В	N <sub>1</sub> <sup>yct</sup>	+1	N <sub>1</sub> <sup>yct</sup>	+1				
ЦГ – В	N <sub>2</sub> <sup>Heyct</sup>	+1	N <sub>2</sub> <sup>Heyct</sup>	-1				
ЦГ – В	CN <sub>2</sub>	0	-	-				
$\Phi - B$	C <sub>2</sub>	-1	C <sub>2</sub>	-1				
	_	$\sum_{i} = 2$	_	$\sum_{i} = 0$				
Сис	стемы н-гептан (Гп) (н-	октан (O)) – циклогексан (ЦГ)	) – фурфурол (Ф) – во	da (B)				
Гп (О)	$N_1^{yct}$	+1	$N_1^{y_{CT}}$	+1				
ЦГ	$CN_1$	0	-	-				
Φ	$N_1^{yct}$	+1	$N_1^{yct}$	+1				
В	$N_1^{yct}$	+1	$N_1^{yct}$	+1				
$\Gamma \pi (O) - \Phi$	C <sub>2</sub>	-1	$C_2$	-1				
Гп (О) – В	C <sub>2</sub>	-1	$C_2$	-1				
ЦГ – В	$N_2^{\text{Heyct}}$	+1	$N_2^{\text{Heyct}}$	-1				
$\Phi - B$	$C_2$	-1	C <sub>2</sub>	-1				
$\Gamma \pi (O) - \Phi - B$	$N_3^{\text{Heyct}}$	+1	$C_3$	+1				
		$\Sigma = 2$		$\Sigma = 0$				

#### Таблица 1. Проверка выполнения правила азеотропии относительно развертки тетраэдра и объема тетраэдра





Рис. 1. Развертка тетраэдра системы: а) н-гексан – циклогексан – фурфурол – вода, б) н-гептан – циклогексан – фурфурол – вода, в) н-октан – циклогексан – фурфурол – вода (затонированы области двухфазного расслаивания).



Рис. 2. Структура фазовой диаграммы и сепаратрических многообразий четырехкомпонентных систем:
а) *н*-гексан – циклогексан – фурфурол – вода,
б) *н*-гептан (*н*-октан) – циклогексан – фурфурол – вода
(I, II, III – обозначение областей дистилляции).

кальных составов NRTL. Выбор уравнения обусловлен тем, что оно позволяет хорошо описывать как гомогенные смеси, так и смеси с ограниченной взаимной растворимостью компонентов [14]. При моделировании равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость использовали параметры уравнения NRTL, как содержащиеся в базе данных Aspen Plus, так и оцененные нами по экспериментальным данным (табл. 2).

таолица 2. Параметры ойнарного взаимодействия уравнения тис	уравнения імкі і
---	------------------

Гинориод состорядношод		Параме	тры бинарного взаим	одействия	
бинарная составляющая	$A_{ij}$	$A_{ii}$	$B_{ij}(K)$	$B_{ji}(\mathbf{K})$	$C_{ij}$
н-гексан – циклогексан	0	0	-100.144	143.411	0.3061
н-гексан – фурфурол	-2.9757	-0.7813	1529.096	707.3496	0.2
н-гексан – вода	0	0	1512	3040	0.2
н-гептан – циклогексан	0	0	-13.636	31.3555	0.3024
н-гептан – фурфурол	-3.00422	-0.26458	1676.164	514.9026	0.248851
н-гептан – вода	-9.8652	10.5468	4795.66	440.7775	0.2
н-октан – циклогексан	0	0	-333.132	482.9905	0.2288
<i>н</i> -октан – фурфурол	0	0	581.0572	692.2884	0.2
н-октан — вода	-12.035	1.2166	5381.434	2997.701	0.2
циклогексан – фурфурол	-1.3399	-3.8477	700.5334	1870.461	0.2
циклогексан – вода	-10.4585	13.1428	4954.897	-1066.98	0.2
фурфурол – вода	112.6	52.8289	-4050	-2890	0.2

Адекватность математической модели проверялась сравнением полученных расчетных данных по азеотропии и составам равновесных слоев со справочными экспериментальными данными (табл. 3, 4). Моделирование парожидкостного равновесия осуществлялось при давлении 101.3 кПа, а равновесия жидкость-жидкость-жидкость при 20°С.

Применение параметров, имеющихся в программном комплексе Aspen Plus, удовлетворительно описывает равновесие жидкость-жидкость-жидкость в тройной системе *н*-гептан – фурфурол – вода, но не моделирует наличие реально существующих бинарного (*н*-гептан – фурфурол) и тройного гетероазеотропов (*н*-гептан – фурфурол – вода) [10]. С целью улучшения описания нами отдельно проведена оценка параметров уравнения NRTL по экспериментальным данным парожидкостного равновесия (ПЖР) для составляющей *н*-гептан – фурфурол. При моделировании с параметрами, оцененными по данным ПЖР, воспроизводится структура фазовой диаграммы системы *н*-гептан – фурфурол – вода (азеотропия, расслаивание), однако наблюдаются расхождения (0.9% отн.) между экспериментальными и расчетными составами углеводородного слоя в этой тройной системе. Необходимо отметить, что такая ошибка описания не критична, поскольку взаимное расположение сепаратрисы и симплекса расслаивания благоприятно с точки зрения реализации ПППК. Рас-

Companyayoung	Температура, °С		Состав азеотропа, мол. д.					
Составляющая	эксп. [10, 12]	расч.	эксп. [10, 12]	расч.				
Бинарные азеотропы								
н-гексан —	(1.(	(1.42	0.79	0.7898				
вода	01.0	01.43	0.21	0.2102				
н-гептан —	80.1	70.22	0.546	0.5453				
вода	80.1	19.32	0.454	0.4547				
н-октан —	00.4	<u>80 57</u>	0.329	0.3194				
вода	90.4	89.37	0.671	0.6806				
циклогексан –	60.5	60.40	0.7	0.699				
вода	09.5	09.49	0.3	0.301				
н-гептан —	0.9.2	08 16	0.945	0.9499				
фурфурол	90.5	96.10	0.055	0.0501				
н-октан —	120.3	118 50	0.775	0.7526				
фурфурол	120.3	116.37	0.225	0.2474				
фурфурол —	07.0	08 45	0.092	0.0796				
вода	97.9	96.43		0.9204				
Тройные азеотропы								
н-гептан-			0.535	0.54				
фурфурол —	79.7	79.31	0.030	0.007				
вода			0.435	0.443				
н-октан —			0.273	0.2883				
фурфурол —	90.2	88.73	0.054	0.0752				
вода			0.673	0.6365				

# Таблица 3. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по составам и температурам кипения бинарных и тройных азеотропов при 101.3 кПа

*Примечание:* температуры кипения чистых веществ, определенные по уравнению Антуана при давлении 101.3 кПа, °С: *н*-гексан – 68.7, *н*-гептан – 98.4, *н*-октан – 125.7, циклогексан – 80.78, фурфурол – 161.4, вода – 100.

					при 1=20	0°С, Р=101.3 кПа		
Variation	Углеводородный слой, мол. д.		Водный сл	юй, мол. д.	Фурфурольны	й слой, мол. д.		
компонент	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.		
Система н-гексан – фурфурол – вода								
н-гексан	0.964	0.959	следы	следы	0.01	0.051		
фурфурол	0.036	0.039	0.016	0.016	0.791	0.810		
вода	следы	0.003	0.984	0.984	0.198	0.138		
Система н-гептан – фурфурол – вода								
н-гептан	0.965	0.974	следы	следы	0.009	0.067		
фурфурол	0.035	0.025	0.016	0.015	0.809	0.800		
вода	следы	следы	0.984	0.985	0.182	0.134		
Система н-октан – фурфурол – вода								
н-октан	0.966	0.963	следы	следы	0.008	0.025		
фурфурол	0.034	0.036	0.016	0.016	0.815	0.829		
вода	следы	0.001	0.984	0.984	0.177	0.147		

Таблица 4. Составы сопряженных жидких фаз исследуемых трехкомпонентных систем при T=20°C, P=101.3 кПа

четные составы равновесных жидких слоев заведомо принадлежат разным областям ректификации, отличющимся составами продуктовых (кубовых) потоков.

Таким образом, с использованием полученной математической модели фазового равновесия можно

провести систематическое исследование различных вариантов схем разделения и подобрать рациональные режимы функционирования каждой из колонн. Ниже представлен синтез возможных схем разделения смесей разного состава. Наличие областей расслаивания, покрывающих практически весь концентрационной симплекс, позволяет использовать на разных стадиях отгонные колонны [15], что заметно влияет на снижение энергозатрат.

#### Система н-гексан – циклогексан – фурфурол – вода

Анализ структуры фазовой диаграммы системы показал наличие двух областей дистилляции и трех подобластей ректификации (рис. 2а), каждой из кото-

рых можно поставить в соответствие некоторый набор принципиальных схем разделения (в зависимости от состава исходной смеси F<sub>0</sub>). Схемы включают комплексы, основанные на сочетании ректификации и самопроизвольного расслаивания, а также отдельные колонны. На рис. 3 приведены структуры схем разделения исходных смесей, принадлежащих разным подобластям ректификации.





д

Варианты схем различаются применением первого или второго заданного разделения в колоннах, а также использованием явления расслаивания на первом этапе разделения (табл. 5). При разработке принципиальных схем было принято, что при соответствии качества слоя, образующего во флорентийском сосуде при расслаивании смеси *н*-гексан – вода, требованиям ТУ 2631-003-05807999-98 (рис. 3а, г) этот слой рассматривается как продуктовый поток (органический слой).

**Таблица 5.** Соответствие структуры схем разделения составу исходной смеси *н*-гексан – циклогексан – фурфурол – вода

Принадлежность и	адлежность исходной смеси Режим работы первой колонны			Ианан аррания
Область дистилляции	Подобласть ректификации	Первое заданное разделение	Второе заданное разделение	расслаивания
Ι	I-1	20	36	
П	II-1	58	2 -	Зв
11	II-2	3г	<b>ј</b> зд	

Как видно, смесь *н*-гексан – циклогексан – фурфурол – вода любого состава можно разделить с использованием четырех (трех) колонн и одного (двух) флорентийских сосудов. Работоспособность представленных схем была подтверждена расчетом процесса ректификации. Для этого нами для трех исходных смесей, относящихся к разным подобластям ректификации, был рассчитан материальный баланс схемы (определено число независимых переменных для расчета материального баланса [16], заданы их значения), а также подобраны статические параметры работы ректификационных колонн, которые обеспечивают получение продуктов заданного качества, отвечающего требования ГОСТ/ ТУ. В табл. 6 представлены статические параметры работы колонн и приведены суммарные энергозатраты на разделение (сумма величин нагрузок на ребойлеры колонн) при разделении смеси эквимолярного состава (принадлежит подобласти II-1). Ректификационные колонны работают при давлении 101.3 кПа, флорентийские сосуды – при температуре 20°С.

Таблица 6. Режимные параметры работы колонн и энергозатраты на разделение смеси *н*-гексан – циклогексан – фурфурол – вода эквимолярного состава

№ схемы	No	Параметры работы колонны					$\Sigma O M P_{\pi}$
(рис. 3)	№ КОЛОННЫ	N <sub>t.t.</sub>	N <sub>пит.</sub>	R	D/W	$Q_{\text{pef.}}, \text{MBT}$	ZQ, MIDI
	1	60	40	5.8	0.463	3.675	
2 -	2	40	39	0.7	9.398	0.72	2 700
38	3	10	1	-	0.525	0.229	2.708
	4	16	1	-	0.325	0.212	
3д	1	10	1	-	3.542	0.848	2.973
	2	60	41	6.76	0.96	2.037	
	3	32	28	0.72	25.99	0.622	
	4	16	1	-	0.363	0.164	
3в	1	60	40	6.77	0.877	2.11	
	2	32	28	0.87	6.933	0.828	2.511
	3	16	1	-	0.521	0.211	2.311
	4	12	1	-	0.332	0.221	

*Обозначения:* N<sub>тт</sub> – число теоретических тарелок в колонне; N<sub>пит</sub> – тарелка питания колонны; R – флегмовое число; D/W – отношение количества потока дистиллата к кубовому потоку; Q<sub>реб.</sub> – нагрузка на ребойлер колонны; ∑Q – суммарные энергозатраты на разделение.

Из табл. 6 видно, что наиболее энергоэффективной является схема с использованием предварительного трехфазного расслаивания смеси на первой стадии разделения. Как показал вычислительный эксперимент, такая тенденция наблюдается при разделении смеси любого состава. Стоит отметить, что при разделении смеси, находящейся в подобласти II-2 ректификации, возможно использование трех ректификационных колонн (рис. 3г), но несмотря на меньшие по сравнению с другими вариантами разделения (3в, д) капитальные затраты, данная схема является более энергоемкой.

Системы н-гептан (н-октан) – циклогексан – фурфурол – вода

Системы н-гептан (н-октан) – циклогексан – фурфурол – вода характеризуются наличием трех

областей дистилляции и пяти подобластей ректификации (рис. 2б). На рис. 4 представлены принципиальные технологические схемы разделения смесей, отвечающих разным подобластям ректификации (табл. 7). Для составляющей циклогексан – вода данных систем также имеется соответствие качества слоев, образующихся во флорентийском сосуде, требованиям ГОСТ/ТУ (рис. 4а, г, д, ж).

**Таблица 7.** Соответствие структуры схем разделения составу исходной смеси *н*-гептан (*н*-октан) – циклогексан – фурфурол – вода

Принадлежност	гь исходной смеси	Режим работы 1	Ианон зарания арнания	
Область дистилляции	Подобласть ректификации	Первое заданное разделение	Второе заданное разделение	расслаивания
Ι	I-1	40	4б	
II	II-1	4a	4	
	II-2	4Γ	4Д	4 <sub>B</sub>
III	III-1	4a	10	
111	III-2	$4\Gamma$	40	



а

Ф2

K2

Гп(Ο)

Φ2

В

ЦГ

K2

Д

K3

B

K3

Гп(Ο)

K4

K4

в

ЦΓ

K1

Fo.

F٥

K1

ሰ

ф

Φ1











Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies 2016 том 11 No 4

12

Как видно, смесь *н*-гептан (*н*-октан) – циклогексан – фурфурол – вода любого состава можно разделить с использованием четырех колонн и одного (двух) флорентийских сосудов. Как и в предыдущем случае, работоспособность представленных схем была подтверждена расчетом процесса ректификации. Для этого нами для пяти исходных смесей рассчитан материальный баланс схемы и подобраны статические параметры работы ректификационных колонн. В табл. 8 представлены статические параметры работы колонн и приведены суммарные энергозатраты на разделение смесей эквимолярного состава. Ректификационные колонны работают при давлении 101.3 кПа, флорентийские сосуды – при температуре 20°С.

№ схемы	No no no no	Параметры работы колонны					$\Sigma \cap MD$
(рис. 4)	№ КОЛОННЫ	N <sub>T.T.</sub>	N <sub>пит.</sub>	R	D/W	Q <sub>pe6.</sub> , MBT	ΣQ, MBT
		Система	н-гептан — цикл	10гексан — фурфу	рол – вода	·	
	1	60	25	4.85	0.557	1.934	4 5 1 1
4.	2	40	16	6.55	1.28	2.17	
4a	3	16	1	-	0.37	0.163	4.511
	4	12	1	-	$\begin{tabular}{ c c c c c } \hline D/W & \hline ypon-60da & \hline 0.557 & 1.28 & 0.37 & 0.269 & \hline 3.34 & 0.332 & 1.67 & 0.260 & \hline 0.316 & 2.0 & 0.372 & 0.261 & \hline ypon-60da & \hline 0.577 & 0.155 & 0.575 & 0.318 & \hline 3.29 & 0.666 & 0.415 & 0.525 & \hline 0.777 & 0.196 & 0.552 & \hline 0.552 & \hline 0.777 & 0.196 & 0.552 & \hline 0.555 & \hline 0.$	0.244	
	1	16	1	-	3.34	0.925	
4	2	60	25	5.56	0.332	1.91	6 707
4д	3	40	16	5.35	1.67	2.65	5.727
	4	16	1         -         0.37           1         -         0.269           1         -         3.34           25         5.56         0.332           16         5.35         1.67           1         -         0.260           25         5.43         0.316           16         5.28         2.0           1         -         0.372           1         -         0.261           ма н-октан – циклогексан – фурфурол – вода         14           1.92         0.577           1         -         0.155           1         -         0.575	0.260	0.242		
	1	60	25	5.43	0.316	1.893	5.161
4в	2	40	16	5.28	2.0	2.864	
	3	16	1	-	0.372	0.163	
	4	16	1	-	0.261	0.241	
		Система	а н-октан – цикл	огексан – фурфу	рол – вода		
	1	32	14	1.92	0.577	0.982	
	2	11	1	-	0.155	0.268	
4a	3	13	1	-	0.575	0.197	1.708
	4	11	1	-	$\begin{array}{r c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0.261	
	1	4	1	-	3.29	0.762	
	2	32	23	1.5	0.666	0.571	1 0 0 0
4д	3	9	1	-	0.415	0.380	1.928
	4	15	1	-	0.525	0.215	
	1	32	20	1.46	0.777	0.559	
4	2	11	1	-	0.196	0.287	1 227
4B	3	14	1	-	0.552	0.222	1.327
	4	11	1	-	0.32	0.259	

**Таблица 8.** Режимные параметры работы колонн и энергозатраты на разделение смесей *н*-гептан (*н*-октан) – циклогексан – фурфурол – вода эквимолярного состава

Обозначения - см. табл. 6.

Из табл. 8 видно, что для разделения смеси *н*-гептан – циклогексан – фурфурол – вода наиболее энергоэффективной является схема с применением первого заданного разделения на первой стадии разделения. Для разделения смеси *н*-октан – циклогексан – фурфурол – вода наименее энергоемкой является схема с использованием предварительного трехфазного расслаивания смеси на первой стадии разделения.

### Заключение

Исследованы особенности разделения четырехкомпонентных систем, один из компонентов которых принадлежит гомологическому ряду алканов, в разделительных комплексах, основанных на сочетании ректификации и расслаивания. Установлено, что использование предварительного расслаивания в системах с *н*-гексаном и *н*-октаном является энергоэффективным, причем выигрыш в случае октановой системы (эквимолярная смесь) по сравнению с применением первого заданного разделения на первой стадии составляет более 25%. Определенные трудности (высокие значения эффективностей колонн: 60 и 40 теоретических тарелок) при разделении гексановой и гептановой систем связаны с близкими значениями летучести *н*-гек-

#### Список литературы:

1. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 193–201.

2. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: справочное пособие. Л.: Наука, 1961. 642 с.

3. Фрэнсис А. Равновесие жидкость – жидкость: пер. с англ. / под ред. Д.С. Циклеса. М.: Химия, 1969. 240 с.

4. Sorensen J.M., Arlt W. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. 3 parts / DECHEMA Chemistry Data Series, 1979, 1980.

5. Ooms T., Vreysen S., Baelen G.V., Gerbaud V., Rodriguez-Donis I. // Chem. Eng. Research and Design. 2014. V. 92. № 6. P. 995–1004.

6. Prayoonyong P., Jobson M. // Chem. Eng. Research and Design. 2011. V. 89. № 8. P. 1362–1376.

7. San-Jang Wanga S.-J., Huang K. // Chem. Eng. and Processing. 2012. V. 60. P. 65–76.

8. Себякин А.Ю., Фролкова А.К. // Теор. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 2. С. 207–214.

9. Фролкова А.В., Балбенов С.А., Фролкова А.К., Акишина А.А. // Изв. РАН. Серия химическая. 2015. № 10. С. 2330–2336.

10. Колючкина Г.Я. Исследование в области разделения гетероазеотропных смесей: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1972. 131 с.

11. Сазонов В.П., Саркисов А.Г. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 8. С. 2066–2070.

12. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Справочник по азеотропии. Л.: Химия, 1971. 848 с.

13. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 1. С. 248–252.

14. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х ч. / пер. с англ. Ч. 1. М.: Мир, 1989. 304 с.

15. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. М.: Изд. АН СССР, 1960. 166 с.

16. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Клиндухова А.Г., Витюков С.А. // Тонкие хим. технологии. 2015. Т. 10. № 4. С. 22–28.

сана (*н*-гептана) и циклогексана в окрестности точки чистого алкана. В дополнение к этому, бинарная составляющая *н*-гептан – циклогексан характеризуется наличием тангенциального азеотропа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10632).

#### **References:**

1. Serafimov L.A., Frolkova A.K. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1997. V. 31. № 2. P. 193–201. (in Russ.)

2. Kogan V.B., Fridman V.M., Kafarov V.V. Ravnovesie mezhdu zhidkost'yu i parom [Equilibrium between liquid and vapor]: handbook. L.: Nauka, 1961. 642 p. (in Russ.)

3. Frehnsis A. Ravnovesie zhidkost' – zhidkost' (The equilibrium liquid – liquid): (trans. from Eng.) / Ed. by D.S. Tsikles. M.: Khimiya, 1969. 240 p. (in Russ.)

4. Sorensen J.M., Arlt W. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. 3 parts / DECHEMA Chemistry Data Series, 1979, 1980.

5. Ooms T., Vreysen S., Baelen G. V., Gerbaud V., Rodriguez-Donis I. // Chem. Eng. Research and Design. 2014. V. 92. № 6. P. 995–1004.

6. Prayoonyong P., Jobson M. // Chem. Eng. Research and Design. 2011. V. 89. № 8. P. 1362–1376.

7. San-Jang Wanga S-J., Huang K. // Chem. Eng. and Processing. 2012. V. 60. P. 65–76.

8. Sebyakin A.Yu., Frolkova A.K. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 2. P. 207–214. (in Russ.)

9. Frolkova A.V., Balbenov S.A., Frolkova A.K., Akishina A.A. // Russian Chemical Bulletin. 2015. № 10. P. 2330–2336. (in Russ.)

10. Kolyuchkina G.Ya. Issledovanie v oblasti razdeleniya geteroazeotropnykh smesej [Research in the field of separation of heterogeneous azeotropic mixtures): abstract of the PhD. M.: MITHT, 1972. 131 p.

11. Sazonov V.P., Sarkisov A.G. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 1968. V. 42. № 8. P. 2066–2070. (in Russ.)

12. Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Spravochnik po azeotropii [Handbook on Azeotropy]. L.: Khimiya, 1971. 848 p. (in Russ.)

13. Serafimov L.A. // Russian Journal of Physical Chemistry. A. 1968. V. 42. № 1. P. 248–252. (in Russ.)

14. Uehjles S. Fazovye ravnovesiya v khimicheskoj tekhnologii [Phase equilibrium in chemical engineering]: in 2 parts / trans. from Engl. Ch. 1. M.: Mir, 1989. 304 p. (in Russ.)

15. L'vov S.V. Nekotorye voprosy rektifikacii binarnykh i mnogokomponentnykh smesej [Some problems of rectification of binary and multicomponent mixtures]. M.: Izd. AN SSSR, 1960. 166 p. (in Russ.)

16. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Klindukhova A.G., Vityukov S.A. // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chem. Technologies). 2015. V. 10. № 4. P. 22–28.

УДК 66.048.3

# РЕКТИФИКАЦИЯ БИНАРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СМЕСЕЙ РАЗНОЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ: НОРМАЛЬНЫЙ РЕЖИМ И ОТКЛОНЕНИЯ ОТ НЕГО

# **Л.А.** Серафимов профессор, К.А. Морозов<sup>@</sup> аспирант

Кафедра химии и технологии основного органического синтеза, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: kamorozov@mitht.ru

Рассмотрено отклонение от нормального режима ректификации в случае подачи в колонну недогретой жидкости. Последнее приводит к завышению энергозатрат на ректификацию. Приводятся основные показатели нормального режима относительно уровня подачи, температуры подаваемой жидкости.

**Ключевые слова:** нормальный режим ректификации, проектный расчет, виртуальные режимы ректификации, специальные режимы ректификации, минимальное флегмовое число, максимальное паровое число.

# DISTILLATION OF BINARY TWO-PHASE MIXTURES WITH VARIOUS PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES: NORMAL MODE AND DEVIATIONS FROM IT

# L.A. Serafimov, K.A. Morozov<sup>@</sup>

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia @Corresponding author e-mail: kamorozov@mitht.ru

In this article, the normal continuous mode of distillation is considered using an example of binary two-phase mixture distillation. In practice, there are often deviations from the normal mode. It has been proved that the deviation leads to an increase in energy consumption for the ongoing process.

In the industry, columns separating binary mixtures are normally the finishing apparatuses in the flow-sheet separation of multicomponent mixtures, which are obtained in the reactor as a result of main reactions as well as by-reactions. The distillation of binary mixtures is relatively simpler than that of multicomponent mixtures. In this regard, the fundamental parts of monographs especially in the thirties-forties of the last century started with the study of binary mixtures, although multicomponent mixtures were the main focus.

The aim of analyzing this complex and the highly energy-intensive process is to facilitate the choice of a mathematical model for the process and the determination on its basis variance. Variance is a set of independent variables that allow calculation of a process only after taking into account the number of independent equations related to these variables.

A case of deviation from the normal distillation regime where an under-heated liquid enters the column feed has been revised. This leads to an increase in energy consumption during distillation. Key indicators of the normal regime relative to the level of feed and the temperature of the liquid are shown in the text.

*Keywords:* normal distillation mode, design calculations, virtual modes of distillation, special modes of distillation, minimum reflux ratio, maximum boilup ratio.

В представленной работе на примере ректификации бинарной двухфазной смеси рассматривается нормальный режим непрерывной ректификации, а также отклонения от него, которые часто встречаются на практике. При анализе этих отклонений доказано, что они приводят к повышению расхода энергии на проводимый процесс.

В промышленности колонны, разделяющие бинарные смеси, как правило, являются замыкающими аппаратами в технологической схеме разделения многокомпонентных смесей, получающихся в реакторе в результате протекания целевых и побочных реакций. Ректификация бинарных смесей по сравнению с многокомпонентными является наиболее простым процессом. В связи с этим основная часть монографий, особенно в тридцатых–сороковых годах прошлого столетия, начинается с рассмотрения бинарной ректификации, хотя рассматриваются и многокомпонентные смеси [1–13].

Важное значение в анализе этого сложного и весьма энергоемкого процесса имеет выбор математической модели процесса и определение на этой основе его вариантности [14, 15]: набора независимых переменных, позволяющих после их задания с учетом числа независимых уравнений, связывающих эти переменные, приступить к расчету рассматриваемого процесса.

Абстрактное понятие «вариантности» трактуется как разница общего числа переменных выбранной модели и числа уравнений, связывающих эти переменные [16]. Системы уравнений такого типа после выбора независимых переменных часто называют математически замкнутыми. В связи с этим сложность модели тесно связана с числом учитываемых в ней переменных реального процесса.

В начале XX века сформировались два направления исследования ректификации. Первое основано на приближенной модели, базирующейся на понятии «теоретической тарелки». Второе направление связано с учетом достаточно большого числа явлений, присущих реальному процессу ректификации. В этом случае общей является математическая модель, учитывающая массоперенос, продольное перемешивание, брызгоунос, относительное направление движения контактирующих фаз и другие факторы. Исследования в этом направлении проводятся до сих пор, однако в предпроектных исследованиях [10-13] и в проектных работах предпочтение отдают понятию теоретической тарелки (или понятию теоретической ступени). В научной практике даже укоренилось мнение, что процессы, протекающие в насадочных и пленочных колоннах, т.е. в аппаратах с дифференциальным изменением составов контактирующих фаз, можно измерять числом теоретических тарелок. Хотя давно показано, что траектории этих процессов, особенно в средней части колонн, различны. В практическую работу это не вносит существенных ошибок, чего нельзя сказать о работах по теории ректификации.

Напомним, понятие теоретической ступени предусматривает, что паровой и жидкий потоки, уходящие с тарелки, являются термодинамически равновесными. Это определяет число уравнений наряду с балансовыми в рассматриваемых процессах и позволяет представить вариантность в виде уравнения [17]:

$$F = n + Q_1^{nom} + Q_2^{nom} + \xi_1 + \xi_2 + 10 \tag{1}$$

где n – число разделяемых компонентов;  $Q_1^{nom}$  и  $Q_2^{nom}$  – теплопотери на каждой тарелке;  $\xi_1$  и  $\xi_2$  – давление на каждой тарелке в укрепляющей и исчерпывающей секциях колонны.

Уравнение (1) включает интенсивные, экстенсивные и конструктивные переменные и этим существенно отличается от известного правила фаз, которое оперирует только интенсивными переменными или как интенсивными, так и экстенсивными переменными.

Обычно рассматривают два типа теоретических тарелок:

 теоретическая тарелка, имеющая вполне определенную задержку по жидкой фазе;

2) теоретическая тарелка, представляемая на диаграмме точкой, в которой сходятся два входящих потока различного состава и температуры и два выходящих потока жидкости и пара различного состава, но одинаковой температуры. При этом параметры входящих потоков подчиняются правилу Бошняковича [18], а выходящие потоки термодинамически равновесны.

В целом система (ректификационная колонна) является проточной, т.е. термодинамически открытой. В простейшем случае она имеет три внешних материальных потока: исходная смесь (F), дистиллят (D) и кубовый продукт (W) и два внешних энергетических потока: энергия, подаваемая в испаритель ( $Q_{\text{кип}}$ ), и энергия, отбираемая в конденсаторе ( $Q_{\text{конд}}$ ). В остальном процесс протекает адиабатически при постоянной температуре и давлении в каждом сечении. На рис. 1 представлена в общем виде простейшая двухсекционная ректификационная тарельчатая колонна и ее элементы. Там же изображены потоки жидкости (L) и пара (V) в колонне, исходной смеси, дистиллята и кубового продукта, а также энергетические потоки.

При использовании концепции теоретической тарелки предполагается, что жидкость на каждом уровне находится в кипящем состоянии, начиная от верхней тарелки и заканчивая испарителем. Более



Рис. 1. Общий вид ректификационной колонны и ее элементы: а) колонна, кипятильник, конденсатор;

б) схема потоков на тарелке

(обозначения см. в тексте).

того, дистиллят и кубовый продукт отбираются также в кипящем состоянии или в сколь угодно близком к кипящему состоянии.

Обычно различают нормальный режим ректификации и различные отклонения от него, образующие серию режимов, которые будем называть «режимы с отклонением от нормального» [4, 6]. Аналоги таких режимов в той или иной форме реализуются на практике, что в конечном итоге приводит к завышению затрат энергии на ректификационный процесс.

По-видимому, авторами понятия «нормальный режим» ректификации следует считать Киршбаума [4] и Сореля [5], так как такой режим тесно связан с понятием теоретической тарелки. Этот термин встречается также в работе [6]. Нормальный режим работы предусматривает подачу исходной смеси и состояние всех жидких потоков в виде кипящей жидкости. Для описания такого режима обычно и используется концепция теоретической тарелки.

По нашему мнению, характеристика нормального режима несколько сужена, когда ограничивается подачей смеси в жидком состоянии при кипении. По-видимому, к нормальным необходимо относить режимы, где исходная смесь подается в определенном агрегатном состоянии: жидком, паровом или в виде смеси жидкости и парового потока. Дело в том, что подача исходной смеси – внешний фактор по отношению к работе колонны, который в определенной степени определяет нормальный режим. В связи с этим возникают и возрастают отклонения от нормальных режимов.

Данная работа посвящена анализу динамических систем непрерывной ректификации бинарных смесей, функционирующих в режимах, отличных от нормальных. В настоящее время исследователи проявляют определенный интерес к данному вопросу [10-26].

В основу анализа положим модель теоретической тарелки, как наиболее простую. Независимо от того, рассматривается ли вопрос элемента колонны в виде тарелки или единицы переноса, постановка задачи может быть или в проектном, или в поверочном варианте. При этом независимо от того, рассматривается дискретная система или непрерывная модель, число независимых переменных инвариантно относительно вида расчета.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие инвариантность числа независимых переменных в проектной и поверочной постановке задачи. Выбор модели ректификации определяет общее число вариантности рассматриваемой системы, приведенной в табл. 1.

Оцениваемая переменная (обознач	Число переменных			
Проектная задача	Поверочная задача			
Состав исходной смеси $(x^{r})$		n-1		
Количество исходной смеси (F)		1		
Давление исходной смеси (Р)		1		
Энтальпия исходной смеси (Н)	1			
Концентрация одного компонента в дистиллате (x <sup>D</sup> )	Задание флегмового числа (R)	1		
Концентрация одного компонента в кубе $(x^{W})$	Задание общего числа ступеней (N)	1		
Концентрация одного компонента на уровне питания $(x^{r})$	Задание соотношения числа ступеней двух секций	1		
Коэффициент избытка флегмы (на основе определения $R_{\min}$ ) ( $\sigma$ )	Задание соотношений отборов <i>W/D</i> , или <i>W</i> , или <i>D</i>	1		
Теплопотери в окружающую среду на каждой ступени, в дистилла	ге и кубе			
Давление на каждой ступени, в кубе и конденсаторе (учет местных	$\xi_1 + \xi_2 + 2$			
$F = n \pm O^{nom} \pm O^{nom} \pm \xi \pm \xi \pm 10$				

Таблица 1. Независимые переменные в проектной и поверочной постановке задачи

 $n + Q_1$  $+Q_{2}^{-}$  $+\zeta_2$  $\varsigma_1$ 

#### Ректификация бинарных двухфазных смесей разной физико-химической природы....

Составы всех точек, создающих траекторию развития динамической системы, подразделяются на составы, образуемые протеканием процесса, и на составы, которые образуют особую точку рассматриваемой динамической системы. На самом деле, в простой ректификационной колонне имеется две секции, каждой из которых соответствует своя динамическая система. Таким образом, рассматриваемые две динамические системы образуют одну сшитую (или склеенную) дискретную систему. Сшивание происходит при переходе от одной (например, укрепляющей) секции к другой (исчерпывающей, нижней) секции. Точками сшивания являются простые точки обрыва траекторий при флегмовом числе больше минимального или особые точки с односторонней или двусторонней бесконечностью. В этом случае число ступеней разделения стремится к бесконечности, а состав - к постоянной величине. Такие точки образуют зону постоянного состава (ЗПС) и являются граничными для двух сшитых динамических систем, или конечными точками.

Отметим, что нормальный режим ректификации предусматривает одну особую точку с двусторонней бесконечностью в секциях. В этом случае в окрестности данных точек, что было отмечено Льюисом, допустимо, в общем дискретном процессе, дифференцирование. Отметим также, что составы этих точек для одних и тех же независимых переменных одни и те же, как для дискретных, так и для дифференциальных динамических систем. Для дальнейшего анализа как нормального режима, так и режимов, отличающихся от нормального, получим общее уравнение затрат на ректификацию бинарной смеси в виде соотношения затрат, определяемых с помощью минимального флегмового числа и максимального парового числа. Такой подход вызван необходимостью представления механизма взаимодействия независимых переменных.

Как известно, минимальное флегмовое число для нормального режима при отнесении всех составов к первому (легколетучему) компоненту определяется уравнением:

$$R_{\min} = \frac{V - D}{D} = \frac{L}{D} = \frac{x_1^D - y_1^F}{y_1^F - x_1^F} .$$
 (2)

Максимальное паровое число определяется соответственно уравнением:

$$\Theta_{\max} = \frac{L - W}{W} = \frac{V}{W} = \frac{x_1^F - x_1^W}{y_1^F - x_1^F}$$
 (3)

Зависимости величин, представленных уравнениями (2) и (3), приведены на рис. 2.



**Рис. 2.** Общий вид зависимостей  $R_{min}$  и  $\Theta_{max}$  при четкой ректификации бинарной смеси  $(x_1^D = 1, x_1^W = 0).$ 

Расположение кривых R и  $\Theta$  таково, что при увеличении концентрации легколетучего компонента, т.е. при движении вдоль оси  $x_1$ , величина R достигает наименьшего значения по сравнению с предыдущими величинами, в то время как величина  $\Theta$  достигает наивысшего значения. Это и определяет значения нижних индексов величин. Точка A пересечения этих кривых соответствует случаю, когда касательная к кривой равновесия бинарной смеси параллельна диагонали диаграммы XY.

В табл. 2 представлены данные по величинам  $R_{\min}$  и  $\Theta_{\max}$  при условии четкой ректификации как функции  $x_1^F$  (состав исходной смеси в нормальном режиме).

Ректификация бинарных смесей по сравнению с многокомпонентными имеет одну особенность: она допускает четкую ректификацию для обоих конечных продуктов.

В этом случае уравнения (2) и (3) принимают вид:

$$R_{\min} = \frac{1 - y_1^F}{y_1^F - x_1^F}.$$
 (4)

$$\Theta_{\max} = \frac{x_1^F}{y_1^F - x_1^F} \ . \tag{5}$$

Примем количество исходной смеси 1 моль.

Тогда  $D = x_1^F$ , а  $W = 1 - x_1^F$ .

В этом случае количество паров вверху колонны определяется уравнением:

$$V = (R_{\min} + 1) * D = \frac{1 - x_1^F}{y_1^F - x_1^F} * x_1^F .$$
 (6)

Поток флегмы внизу колонны аналогично выражается уравнением:

$$L = (\Theta_{\max} + 1) * W = \frac{y_1^F}{y_1^F - x_1^F} * (1 - x_1^F).$$
<sup>(7)</sup>

$x_1^F$	${\cal Y}_1^F$	$R_{_{ m min}}$	$\Theta_{_{ m max}}$
0.010	0.023	76.006	0.778
0.100	0.208	7.340	0.927
0.200	0.376	3.556	1.139
0.300	0.511	2.311	1.419
0.400	0.622	1.698	1.799
0.500	0.714	1.336	2.336
0.600	0.790	1.100	3.150
0.700	0.855	0.934	4.512
0.800	0.910	0.812	7.247
0.900	0.958	0.719	15.471
0.990	0.996	0.653	163.647

**Таблица 2.** Величины  $R_{min}$  и  $\Theta_{max}$  как функции состава исходной смеси бензол-толуол в нормальном режиме<sup>[1]</sup>

Если теплоты испарения компонентов обозначить  $\lambda_1^D$  и  $\lambda_2^w$ , то получим:

$$Q_{\min}^{D} = \frac{1 - x_{1}^{F}}{y_{1}^{F} - x_{1}^{F}} * x_{1}^{F} * \lambda_{1}^{D};$$
(8)

$$Q_{\max}^{W} = \frac{y_{1}^{F}}{y_{1}^{F} - x_{1}^{F}} * (1 - x_{1}^{F}) * \lambda_{2}^{W}.$$
(9)

Разделив уравнение (8) на уравнение (9), получим:

$$\frac{Q_{\min}^{D}}{Q_{\max}^{W}} = \frac{x_{1}^{F}}{y_{1}^{F}} * \frac{\lambda_{1}^{D}}{\lambda_{2}^{W}} = \frac{1}{K_{1}^{F}} * \frac{\lambda_{1}^{D}}{\lambda_{2}^{W}} .$$
(10)

Следовательно, соотношение  $\frac{Q_{\min}^{D}}{Q_{\max}^{W}}$  зависит от коэффициента распределения компонента 1 и теплот фазового перехода первого и второго компонента.

Таким образом, в нормальном режиме при подаче исходной смеси в виде кипящей жидкости энергия, поступающая в кипятильник, равна энергии, уходящей в конденсаторе, например, в случае, если ректификации подвергается чистый компонент или азеотропная смесь.

Если теперь обратиться к типичному рис. 2, то согласно данным рисунка флегмовое число  $R_{min}$  уменьшается при увеличении концентрации легколетучего компонента в исходной смеси  $x_1^F$ .

Таким образом, использовать минимальное флегмовое число как характеристику трудности разделения той или иной смеси необходимо с определенной осторожностью. Этот факт характеризует сложность механизма взаимодействия переменных уже в бинарных смесях, не говоря уже многокомпонентных.

Из табл. 2 видно, что энергосодержание увеличивается по мере увеличения содержания легколетучего компонента. Последнее означает, что с увеличением высоты колонны растет число молей в контактирующих потоках. Более того, нагрузка конденсатора и кипятильника различны. Здесь играют роль два фактора. Во-первых, изменение исходной смеси, а именно увеличение содержания легколетучего компонента в исходной смеси по условию проектной задачи, приводит к увеличению количества дистиллята. С другой стороны, теплота испарения при том же давлении у тяжелолетучего компонента, как правило, выше. Следовательно, в кипятильник подается для испарения больше энергии. В то же время флегмовое число в этом случае уменьшается, по мере роста концентрации тяжелолетучего компонента в смеси. Перечисленные сопоставления, во-первых, говорят об определенной роли парового числа, а во-вторых, о сложности взаимосвязи переменных в процессе ректификации.

Анализ ректификации в нормальном режиме можно было бы продолжить, но мы в дальнейшем сосредоточим внимание на ряде характерных отклонений от нормального режима.

Вначале рассмотрим уровень подачи исходной смеси.

Уже отмечалось, что балансовые уравнения каждой секции имеют в пределе конечную протяженность от одной особой точки к другой. В этом случае рассматриваемый режим исчерпывает возможности математической модели, на основе которой ведется исследование. В конкретном рассматриваемом случае одной особой точкой является точка конечного продукта, а второй особой точкой является пересечение балансовой линии с кривой фазового равновесия.

Если уровень питания завышен, используется

<sup>[1]</sup> Результаты получены студенткой Чавапивой Мапосой.

балансовая линия исчерпывающей секции колонны, а если занижен — укрепляющей секции. При этом необходимо учитывать, что обе балансовые линии должны быть согласованы с общим материальным балансом колонны. Этот факт находит отражение на диаграмме x-y в том, что обе балансовые линии пересекаются в точке, которая всегда соответствует со-

а

ставу исходной смеси в данном состоянии. В исследуемом случае эта точка исходной смеси  $x_1^F$  (рис. 3).

Особая точка стыковки (сшивания) секций соответствует зоне постоянного состава ЗПС в исчерпывающей или укрепляющей секции колонны. Эта зона примыкает, принадлежа одной секции, к другой секции.





**Рис. 3.** Различные случаи подачи исходной смеси: а) завышение питания; б) занижение питания.

б

Варьирование отклонений от нормального режима за счет уровня подачи исходной смеси дает две ветви ЗПС, которые в свою очередь сходятся к исходной смеси  $x_1^F$ . До этого имелось в виду, что в каждом случае, описанном нами, говорилось об односторонней бесконечности, принадлежащей одной из двух балансовых линий.

В точке, соответствующей  $x_1^F$ , т.е. составу исходной смеси, реализуется двусторонняя бесконечность, которая представлена на рис. 4.



**Рис. 4.** Минимальное флегмовое число нормального режима ректификации бинарных смесей.

Отметим, что точка пересечения балансовых линий при различной степени удаления от уровня подачи нормального режима мигрирует от точки, расположенной на кривой фазового равновесия, до точки, лежащей на диагонали диаграммы. При этом на кривой фазового равновесия образуется континуум точек, каждая из которых характеризуется определенным значением флегмового числа и определенным значением парового числа. Каждая точка континуума соответствует минимальному флегмовому числу при рассмотрении укрепляющей секции или максимальному паровому числу при рассмотрении исчерпывающей секции. Пересечение континуумов соответствует нормальной ректификации.

Таким образом, завышение или занижение уровня подачи исходной смеси приводит к завышению энергии, необходимой для разделения.

Минимальному расходу энергии соответствует нормальный режим ректификации. При подаче в другом фазовом состоянии полученная закономерность сохраняется.

Необходимо отметить, что при рассмотрении колонн дифференциального типа минимальному флегмовому числу соответствует условие:

$$x^{TTI} = x^F . \tag{11}$$

Если же рассматривается дискретная модель, то исследования показывают, что условия оптимальности имеют вид:

$$x_{n-1} < x_n^F < x_{n+1}. (12)$$

При решении задачи в поверочном режиме уровень расположения тарелки питания следует также критерию (12), приведенному выше. Это соответствует нормальному режиму ректификации. Исследование, проведенное в этом направлении, показало, что в общем случае при любых значениях флегмовых чисел и числе тарелок, а также любых разумных конечных составах дистиллята и кубового продукта при соблюдении выше приведенных критериев (11), (12) наблюдается наивысшая эффективность разделения. На рис. 5 показана зависимость состава дистиллята и кубового продукта от уровня питания.



Рис. 5. Зависимость составов колонны от уровня подачи исходной смеси на различные уровни:
1) состав дистиллята;
2) состав кубового продукта;
3) состав на тарелке питания.

Точки в этом случае заменены линиями. Данные такого типа получены в натурных экспериментах [27]. Математический эксперимент был осуществлен в работе [17]. Таким образом, в обоих случаях справедливость критериев (11) и (12) для колонн различного типа была полностью обоснована. В тарельчатых колоннах критерий (12) не требует равенства состава смеси и состава на тарелке питания. Причина заключается в дискретности динамической системы. В редких случаях такое совпадение может наблюдаться. Большое количество отклонений от нормального режима связано с температурой исходной смеси, направляемой на ректификацию.

Переменные состояния исходной смеси приведены в табл. 1. Вопрос об их изменении рассмотрен в работах [17, 22–26]. На сегодняшний день сформировалось два метода решения этого вопроса. Оба метода определяют точку пересечения балансовых линий, которая в нормальном режиме соответствует подаче исходной смеси в жидком состоянии при температуре кипения  $x^F = const$ . Точка пересечения является инвариантом относительно флегмового и парового числа.

В методе Мак-Кэба и Тиле геометрическое место точек пересечения рабочих и балансовых линий секций колонны определяется уравнением:

$$q = \frac{H^{V} - H^{F}}{H^{V} - H^{L}}.$$
 (13)

В нефтяной промышленности обычно используется доля отгона *e*, определяемая уравнением:

$$e = \frac{H^F - H^L}{H^V - H^L}.$$
(14)

Очевидно,

$$e + q = 1. \tag{15}$$

В работе [17] приведена таблица агрегатных состояний исходной смеси в зависимости от величин  $H^{V}$ ,  $H^{L}$ ,  $H^{F}$ , которую мы считаем целесообразным повторить в тексте (табл. 3).

N⁰	Состояние исходной смеси	Состояние энтальпий	q	е	Температура смеси
1	Недогретая до температуры кипения	$H^{F} < H^{L}$	> 1	< 0	$T_F < T_{\kappa un}$
2	Кипящая жидкость	$H^F = H^L$	1	0	$T_F = T_{\kappa u n}$
3	Парожидкостная смесь	$H^L < H^F < H^V$	0 < q < 1	0 < e < 1	$T_{_{\kappa un}} < T_{_F} < T_{_{\kappa ond}}$
4	Насыщенный пар	$H^F < H^V$	0	1	$T_{_F} = T_{_{\!\!\!K\!OHd}}$
5	Перегретый пар	$H^F > H^V$	< 0	> 1	$T_{_F} > T_{_{\!\!\!\!KOHd}}$

Таблица 3. Влияние энтальпии исходной бинарной смеси на значения е и q [17]

На рис. 6 приведены линии 1–8, описываемые уравнением (11) и соответствующие разным агрегатным состояниям исходной смеси заданного состава  $x^{F}$ . Показана подача исходной смеси в недогретом состоянии (позиции 1, 2, 3 рис. 6) и подача исходной смеси в виде перегретого пара (позиции 7, 8 рис. 6). Подача исходной смеси в смешанном состоянии, так же как недогретой жидкости в данной работе [17] не рассматривается.

При использовании величины q уравнения пересечения балансовых линий секций при составе  $x^F$  дается в виде (16):

$$y_1 = \frac{q}{q-1} * x_1 - \frac{x_1^F}{q-1}.$$
 (16)

При переходе к доле отгона *е* с учетом уравнения (15) получаем:

$$y_1 = \frac{x_1^F}{e} + \frac{1 - e}{e} * x_1 \tag{17}$$

или

$$e^* y_1 = x_1^F + (1 - e)^* x_1.$$
<sup>(18)</sup>

21

На рис. 7 приведен случай подачи недогретой жидкости в ректификационную колонну. В нормальном режиме и при отклонении наблюдается двусторонние бесконечности числа тарелок. Однако, несмотря на уменьшение флегмового числа, расход энергии при этом увеличивается и, следовательно, как и можно было ожидать, отклонение от нормального режима приведет к увеличению затрат энергии на разделение.





температуры исходной смеси: 1–3 – недогретая жидкость; 4 – жидкость при температуре кипения; 5 – парожидкостная смесь; 6 – пар при температуре конденсации; 7, 8 – перегретый пар.





 пересечение рабочих линий при недогретой исходной смеси.

Не приводя расчетных формул, рассмотрим, за счет чего это происходит. Дело в том, что поступление на тарелку питания недогретой жидкости приводит к частичной конденсации паров с доведением жидкости на тарелке питания до кипения. Сконденсировавшаяся часть паров в виде флегмы попадает в кипятильник и испаряется в нем, таким образом, в исчерпывающей секции колонны образуется рецикл, который в укрепляющей секции отсутствует. Задача решается в проектном варианте, составы дистиллята по условиям задачи нечувствительны к флегмовому числу, так как рассматривается четкая ректификация. Расчеты показывают, что при содержании в дистилляте тяжелолетучего компонента получается тот же результат: расход энергии увеличивается.

На рис. 8 изображен рецикл, охватывающий только исчерпывающую секцию колонны. Наличие рецикла – одна из основных причин увеличения энергоемкости рассматриваемого процесса по сравнению с нормальным режимом.



Рис. 8. Образование внутреннего рецикла (отмечен оранжевым контуром, сплошная линия) по потокам пара (пунктирная (красная) линия справа) и жидкости (пунктирная (синяя) линия слева) при подаче исходной смеси в виде недогретой жидкости.

Рассмотрим подачу перегретого пара в качестве исходной смеси. В этом случае образуется рецикл в укрепляющей части колонны (рис. 9), что приводит к увеличению расхода на конденсатор (т.е. к увеличению расхода хладагента).



**Рис. 9.** Образование внутреннего рецикла (отмечен оранжевым контуром, сплошная линия) при подаче исходной смеси в виде перегретого пара.

Согласно вариантности процесса ректификации, в рамках модели теоретической тарелки выбор тех или иных независимых переменных в математическом смысле произволен. В технологическом аспекте этот выбор имеет принципиальное значение. Так, например, в некоторых работах вместо состава флегмы задаются ее температурой. Так как давление в колонне уже выбрано, можно варьировать только степень захолаживания флегмы. В этом случае по сравнению с нормальным режимом ректификации расход энергии в испарителе и, следовательно, паровое число будут завышены, и образуется рецикл вещества, минуя конденсатор, ибо часть пара конденсируется на последней тарелке (рис. 10).

Таким образом, закрепление одновременно давления в колонне и температуры флегмы приводит к отклонению от нормального режима и к увеличению энергозатрат на ректификацию.

В связи с этим, выбор температуры в качестве независимой переменной при закрепленном давлении приводит к режимам с завышенными расходами энергии, т.е. к режимам, отличающимся от нормального. Во всех случаях отклонения от нормального режима наблюдаются вынужденные рециклы. Конечно, при решении предпроектной задачи необходимо обязательно учитывать стоимость тепло- и хладагентов, необходимых для ректификации. Для уяснения необходимо сравнить затраты на ректификацию воздуха и обычных жидких продуктов с температурой 0–100°С.

#### Заключение

В заключение отметим, что выбор в рамках модели теоретической тарелки как эталона нормального режима, который характеризуется подачей исходной смеси в виде кипящей жидкости, позволяет провести сравнение с ним любого отличающегося режима. Отклонения связаны с изменением агрегатного состояния исходной смеси. Однако каждому агрегатному состоянию соответствует свой нормальный режим. При рассмотрении рис. 6, переход от одного агрегатного состояния к другому в двухфазных системах характеризуется переходом с позиции 4 к позиции 6. В первом случае нормальному режиму соответствует подача жидкости в состоянии кипения. Во-втором подача насыщенного пара. Переход от кипящей жидкости к насыщенному пару сопровождается скачком энергоемкости процесса ректификации в сторону его увеличения [28] и основательно увеличивает затраты на разделение. Таким образом, независимо от механизма отклонения от нормального режима всегда происходит увеличение энергоемкости рассматриваемого процесса. При переходе к конечному числу теоретических ступеней разделения в зависимости





от состава исходной смеси потребуется разное количество капитальных затрат, которые не представляют особого интереса в случае бинарной ректификации, но особенно важны при ректификации многокомпонентных смесей, где приходится сравнивать энергетические и капитальные затраты различных вариантов разделения.

В связи с проведенным анализом тезис в монографии [29] можно уточнить так: исходная смесь должна подаваться в колонну в том агрегатном состоянии, в котором она приходит, покидая предыдуций аппарат. Исключением здесь является случай, рассмотренный Львовым [28].

#### Обозначения:

x — концентрация компонента в жидкой фазе, мол.д.; y — концентрация компонента в паровой фазе, мол.д.; T — температура, °C; P — давление, Па;  $\xi$  — давление на каждой тарелке; D — количество дистиллата, моль/с; W — количество кубового продукта, моль/с; L — поток жидкости в колонне, моль/с; V — поток пара в колонне, моль/с; F — вариантность; R — флегмовое число;  $\Theta$  — паровое число; K — коэффициент распределения компонента между паровой и жидкой фазами;  $\lambda$  — удельная теплота полной конденсации парового потока, Дж/моль; Q — количество теплоты, Дж/моль; q — мольная доля жидкости в потоке питания по методу Мак-Кабе–Тиле; e доля отгона; H — энтальпия, Дж/моль; n — количество компонентов смеси.

#### Индексы

1 – легкокипящий компонент; 2 – тяжелокипящий компонент; F – поток питания; D – дистиллат; W – кубовый поток;
 V – поток пара; L – поток жидкости; TП – тарелка питания;
 тах – максимальное значение; min – минимальное значение;
 кип – кипятильник (испаритель), температура кипения; конд
 – конденсатор (дефлегматор), температура конденсации; пот – теплопотери; n – порядковый номер тарелки.

### Список литературы:

1. Робинзон К.Ш. Основные начала дробной перегонки: пер. с англ. П.И. Котлярова / под ред. И.А. Красуского. Харьков: Гос. ин-т по проектированию и строительству коксо-хим. установок. – Коксострой, 1930. 177 с.

2. Торман К. Перегонка и ректификация. Л.: Научное хим. тех. изд-во, 1931. 128 с.

3. Трегубов А.М. Основные начала перегонки и ректификации. Баку-Москва: Азнефть издат., 1932. 158 с.

4. Kirschbaum E. Destillier und Rektifiziertechnik. Berlin: Verlag von Julius Springer, 1940. 282 p.

5. Sorel E. Le Distillation. Paris: Encyclopedic Scientifique, 1960. 220 p.

6. Гельперин Н.И. Дистилляция и ректификация: авториз. перевод с немецкого (Киршбаум) с добавлениями. М.-Л.: Госхимиздат, 1947. 312 с.

7. Багатуров С.А. Курс теории перегонки и ректификации. М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1954. 480 с.

8. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

9. Александров И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. М.: Химия, 1981. 352 с.

10. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации / Под ред. Л.А. Серафимова: в 2-х т. М.: Химия, 2004. Т. 1. Бинарные смеси. 270 с. Т. 2. Ректификация многокомпонентных смесей. 415 с.

11. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983. 304 с.

12. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. М.: Владос, 2010. 139 с.

13. Решетов С.А. Предсинтез схем ректификации многокомпонентных азеотропных смесей. М.: Владос, 2014. 192 с.

14. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. // Теор. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 3. С. 274–281.

15. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 5. С. 21–29.

16. Gilliland E.R., Reed E.F. // Ind. Eng. Chem. 1942. V. 34. № 5. P. 551–557.

17. Хахин Л.А. Разработка энтропийной оценки работы ректификационных колонн и функциональных комплексов: дис. . . канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2008. 218 с.

18. Бошнякович Ф. Техническая термодинамика: пер. с нем: в 2-х т. М.-Л.: Госэнергоиздат. Т. 1. 1955. 438 с. Т. 2. 1956. 255 с.

19. Захаров М.К., Родинская Н.В. // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 2. С. 62–66.

### References

1. Robinzon K.Sh. Osnovnye nachala drobnoj peregonki (Elements of Fractional Distillation): trans. from Engl. P.I. Kotljarov; ed. by. I. A. Krasuskiy. Khar'kov: Gos. in-t po proektirovaniju i str-vu kokso-him. ustanovok. Koksostroj, 1930. 177 p. (in Russ.)

2. Torman K. Peregonka i rektifikacija (Distillation and Rectification). Leningrad: Nauchnoe him. teh. izd-vo, 1931. 128 p. (in Russ.)

3. Tregubov A.M. Osnovnye nachala peregonki i rektifikacii (Elements of Distillation and Rectification). Baku-Moskva: Azneft' izdat., 1932. 158 p. (in Russ.)

4. Kirschbaum E. Destillier und Rektifiziertechnik. Berlin: Verlag von Julius Springer, 1940. 282 p.

5. Sorel E. Le Distillation. Paris: Encyclopedic Scientifique, 1960. 220 p.

6. Gel'perin N.I. Distilljacija i rektifikacija (Distillation and Rectification) Avtoriz. trans. from Ger. (Kirshbaum) with add. M.-L.: Goshimizdat, 1947. 312 p. (in Russ.)

7. Bagaturov P. A. Kurs teorii peregonki i rektifikacii. (Course Theory of Distillation and Rectification). Gosudarstvennoe nauchno-tehnicheskoe izdatel'stvo neftjanoj i gorno-toplivnoj literatury, 1954. 480 p. (in Russ.).

8. Zharov V.T., Serafimov L.A. Fiziko-himicheskie osnovy distilljacii i rektifikacii (Physico-Chemical Foundations of Bath Open Distillation and Distillation) L.: Khimiya, 1975. 240 p. (in Russ.).

9. Aleksandrov I.A. Peregonka i rektifikacija v neftepererabotke (Distillation and Rectification in Oil Refining). M.: Khimiya, 1981. 352 p. (in Russ.)

10. Komissarov Ju.A., Gordeev L.P., Vent D.P. Nauchnye osnovy processov rektifikacii. (Scientific Foundations of Processes of Distillation) / Ed. by. L.A. Serafimov in 2 books. M.: Khimiya, 2004. V. 1. Binarnye smesi (Binary mixtures). 270 p. V. 2. Rektifikacija mnogokomponentnyh smesej (Distillation of Multicomponent Mixtures). 415 p. (in Russ.)

11. Petlyuk F.B., Serafimov L.A. Mnogokomponentnaja rektifikacija. Teorija i raschet. (Distillation of Multicomponent Mixtures. Theory and Calculation). M.: Khimiya, 1983. 304 p. (in Russ.)

12. Frolkova A.K. Razdelenie azeotropnyh smesej (The separation of azeotropic mixtures). M.: Vlados, 2010. 139 p. (in Russ.)

13. Reshetov S.A. Predsintez shem rektifikacii mnogokomponentnyh azeotropnyh smesej. (The Initial Development of the Rectification Schemes of Multicomponent Azeotropic Mixtures) M.: Vlados, 2014. 192 p. (in Russ.)

14. Serafimov L.A., Cheljuskina T.V. // Theor. Bases of Chem Technol. 2014. V. 48. № 3. P. 274–281. (in Russ.)

15. Serafimov L.A., Cheljuskina T.V., Frolkova A.K. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.), 2014. V. 9. № 5. P. 21–29. (in Russ.)

16. Gilliland E.R., Reed E.F. // Ind. Eng. Chem. 1942. V. 34. № 5. P. 551–557. 20. Захаров М.К. // Хим. технологии. 2008. Т. 9. № 4. С. 177–182.

21. Захаров М.К. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 1. С. 60–63.

22. Захаров М.К., Довбиш А.А. // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 6. С. 9–12.

23. Захаров М.К. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 3. С. 22–24.

24. Захаров М.К., Старостин Ю.А., Назаров Д.Г. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 23–29.

25. Захаров М.К., Аббаси Моханд, Зверева Е.Н. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 34–38.

26. Аббаси Моханд Кадир Баки. Энергосбережение в процессах ректификации бинарных и многокомпонентных смесей: дис. . . . канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2014. 122 с.

27. Серафимов Л.А. Направленное изучение фазового равновесия и расчет ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: дис. . . . канд. техн. наук. М.: МИХМ, 1961. 262 с.

28. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. М.: АН СССР, 1960. 107 с.

29. Платонов В.М., Берго Б.Г. Разделение многокомпонентных смесей. М.: Химия, 1963. 368 с. 17. Khakhin L.A. Razrabotka jentropijnoj ocenki raboty rektifikacionnyh kolonn i funkcional'nykh kompleksov (Development of Entropy Evaluation of the Distillation Columns and Functional Complexes): abstract of PhD dissertation. M.: MITHT, 2008. 218 p. (in Russ.)

18. Boshnyakovich F. Tekhnicheskaja termodinamika (Engineering Thermodynamics): trans. from Ger. in 2 books. Moskva-Leningrad: Gosjenergoizdat. V. 1. 1955. 438 p. V. 2. 1956. 255 p. (in Russ.)

19. Zakharov M.K., Rodinskaja N.V.// Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2006. V. 1. № 2. P. 62–66. (in Russ.)

20. Zakharov M.K. // Khimicheskaya Tekhnologiya. 2008. V. 9. № 4. P. 177–182. (in Russ.)

21. Zakharov M.K. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2009. V. 4. № 1. P. 60–63. (in Russ.)

22. Zakharov M.K., Dovbish A.A. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2010. V. 5. № 6. P. 9–12. (in Russ.)

23. Zakharov M.K. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2012. V. 7. № 3. P. 22–24. (in Russ.)

24. Zakharov M.K., Starostin Ju.A., Nazarov D.G. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2011. V. 6. № 6. P. 23–29. (in Russ.)

25. Zakharov M.K., Abbasi Mohand, Zvereva E.N. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2013. V. 8. № 2. P. 34–38. (in Russ.)

26. Abbasi Mohand Kadir Baki. Jenergosberezhenie v processah rektifikacii binarnyh i mnogokomponentnyh smesej (Energy Efficiency in the Processes of Distillation of Binary and Multicomponent Mixtures): abstract of the PhD dissertation. M.: MITHT, 2014. 122 p. (in Russ.)

27. Serafimov L.A. Napravlennoe izuchenie fazovogo ravnovesija i raschet rektifikacii neideal'nyh mnogokomponentnyh smesej (Directed Study of Phase Equilibrium and Calculation of Rectification of Non-Ideal Multicomponent Mixtures): abstract of the PhD dissertation. M.: MIHM, 1961. 262 p. (in Russ.)

28. L'vov P.V. Nekotorye voprosy rektifikacii binarnyh i mnogokomponentnyh smesej (Some Questions of Distillation of Binary and Multicomponent Mixtures). M.: AN SSSR, 1960. 107 p. (in Russ.)

29. Platonov V.M., Bergo B.G. Razdelenie mnogokomponentnyh smesej (Separation of Multicomponent Mictures). M.: Khimiya, 1963. 368 p. (in Russ.)

УДК 547-311

# ЭПОКСИДИРОВАНИЕ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА В ГЛИЦИДОЛ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ТИТАНСОДЕРЖАЩЕМ СИЛИКАЛИТЕ

### Ж.Ю. Пастухова<sup>1\*,@</sup>, аспирант, Ф.Д. Насыбулин<sup>1\*\*</sup>, студент, А.В. Сулимов<sup>2</sup>, профессор, В.Р. Флид<sup>1\*\*</sup>, заведующий кафедрой, Л.Г. Брук<sup>1\*</sup>, заведующий кафедрой

\* Кафедра общей химической технологии \*\* Кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина <sup>1</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Дзержинский политехнический институт Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, г. Дзержинск, 606026 Россия <sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: pastuhowa.zhanna@yandex.ru

Механизм эпоксидирования аллилового спирта на титансодержащем силикалите (TS-1) при 40° С изучен с применением процедур выдвижения и дискриминации гипотез. Выдвижение гипотез проведено с использованием литературных данных и результатов предварительного эксперимента. Дискриминация гипотетических механизмов реализована на основе результатов кинетического однофакторного эксперимента. Рассмотренные гипотезы включают различные последовательности взаимодействия реагентов с активным центром катализатора. Кроме того, гипотезы учитывают образование промежуточных соединений различного состава, а также неактивных продуктов взаимодействия веществ, присутствующих в реакционной системе, с активными центрами на поверхности силикалита. Для каждой гипотезы сформулированы соответствующие ей системы дифференциальных уравнений и проведена оценка констант скоростей. О качестве описания экспериментальных данных можно судить по величинам остаточных сумм среднеквадратичных отклонений и коэффициентов корреляции. Лучшие результаты получены для гипотезы, включающей адсорбцию пероксида водорода и аллилового спирта на двух активных центрах катализатора с последующим взаимодействием образовавшихся при этом интермедиатов между собой с образованием адсорбированного на одном центре глицидола, свободного центра и молекулы воды. Образование свободного глицидола происходит по обратимой стадии. Поскольку существенная часть активных центров катализатора по мере увеличения концентрации глицидола оказывается связанной с ним, скорость реакции уменьшается. И это основная причина, помимо уменьшения кониентраиии реагентов.

**Ключевые слова:** кинетика, механизм, эпоксидирование, пероксид водорода, аллиловый спирт, глицидол, катализ, катализатор TS-1.

# EPOXIDATION OF ALLYL ALCOHOL TO GLYCIDOL WITH HYDROGEN PEROXIDE AT TITANIUM SILICALITE

# Zh.Yu. Pastukhova<sup>1,@</sup>, F.D. Nasybulin<sup>1</sup>, A.V. Sulimov<sup>2</sup>, V.R. Flid<sup>1</sup>, L.G. Bruk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia <sup>2</sup>Dzerzhinsky Polytechnic Institute, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Dzerzhinsk, 606026 Russia <sup>®</sup>Corresponding author e-mail: pastuhowa.zhanna@yandex.ru It was studied the epoxidation mechanism of allyl alcohol using titanosilicate zeolite (TS-1) at 40°C by means of procedures for the nomination and discrimination of mechanism hypotheses. The hypotheses was carried out using the literature data and the preliminary experiment results. Discrimination hypothetical mechanisms implemented on the basis of the univariate results of the kinetic experiment, varying concentrations of allyl alcohol, hydrogen peroxide and glycidol. The most probable mechanism involves the hydrogen peroxide and allyl alcohol adsorption at the catalyst active centers and the glycidol formation at a reversible stage in the interaction of the adsorbed molecules of the reactants. Considered hypotheses include a different sequence of interaction of the reactants with active catalyst centre. In addition, hypotheses take into account the formation of intermediate compounds as well as inactive products of the interaction of substances present in the reaction system, with the active centers on the silicalite surface. For each hypothesis, it was formulated the corresponding system of differential equations and carried out the estimation of the rate constants. The quality of the experimental data description was judged by the residual sums of squared deviations and correlation coefficients. The best results are obtained for the hypothesis involving the hydrogen peroxide and allyl alcohol adsorption at the two active catalyst centers with subsequent interaction of the resultant intermediates between them, with the formation of glycidol adsorbed on one center, free catalyst centre and molecule of water. Formation of free glycidol occurs at a reversible stage. A significant part of the active centers of the catalyst increasing the concentration of glycidol is associated with it. This is the main reason for the decrease of the reaction rate, apart from reducing the concentration of the reactants.

*Keywords:* kinetics, mechanism, epoxidation, hydrogen peroxide, allyl alcohol, glycidol, catalysis, catalyst TS-1.

#### Введение

Кислородсодержащие гетероциклические соединения (оксиды олефинов, циклические ацетали и др.) являются важными продуктами и интермедиатами основного и тонкого органического синтеза [1–3]. Большой практический интерес представляет глицидол – оксид аллилового спирта. Это ценный промежуточный продукт в производстве поверхностно-активных веществ, пластификаторов, текстильных красителей, фотохимикатов, лекарственных препаратов, пестицидов, ряда каучуков, лаков, термореактивных смол и пластмасс [4].

Основные способы получения глицидола были разработаны еще в 50-е годы XX века [5–8]. В настоящее время методы получения α-оксидов базируются преимущественно на эпоксидировании ненасыщенных соединений гидропероксидами углеводородов и надкарбоновыми кислотами. Разработан способ получения глицидола эпоксидированием аллилового спирта органическими гидропероксидами в присутствии катализаторов – неорганических соединений ванадия [9]:

$$OH + ROOH \xrightarrow{t=20 \circ C} OH + R-OH$$

Ввиду сложности технологического оформления и недостатков, присущих хлоргидринному методу и методам с участием органических гидропероксидов, все больше публикуется работ, посвященных поискам новых, более экономичных методов получения выше указанных продуктов. Значимая часть таких исследований направлена на изучение возможности окисления ненасыщенного соединения кислородом с образованием α-оксидов:

$$H_{2} + O_{2} + CH_{3}COH + CH_{3}COH + CH_{3}COH + CH_{3}COOH + CH_{3}COOH + CH_{3}COOH$$

Кроме относительно невысоких показателей процесса, его существенным недостатком является то, что реакционная масса представляет собой многокомпонентную, исключительно сложную для разделения смесь продуктов окисления. Поэтому промышленного воплощения данный способ не получил.

Получение α-оксидов окислением ненасыщенных соединений молекулярным кислородом при «комнатных условиях» остается наиболее предпочтительным. В то же время разрабатываются способы получения оксидов олефинов, основанные на использовании второго «зеленого» окислителя – пероксида водорода. Так, появилась серия работ, в частности [10], связанных с получением глицидола методом прямого эпоксидирования аллилового спирта пероксидом водорода в среде органического растворителя на гетерогенном катализаторе – титансодержащем цеолите TS-1:

$$H_2O_2 \xrightarrow{\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2} H_2O_2 + H_2O_2$$

Молярное соотношение спирта и пероксида водорода составляет примерно 1:1, а содержание катализатора в реакционной массе порядка 0.1% масс. Отличительной особенностью данного процесса являются умеренные температуры, невысокие давления, кроме того, он привлекателен с экологической точки зрения. Срок службы титансодержащего силикалита в несколько раз превосходит длительность пробега вольфраматного контакта [10]. Однако недостатком данного контакта является малый размер частиц катализатора. Столкнувшись с этой проблемой, коллектив авторов [11] разработал улучшенную форму катализатора, превратив его в гранулы.

Наиболее вероятным механизмом действия катализатора TS-1 считают гетеролитический вариант, аналогичный механизму действия надкислоты, в котором ключевую роль играет электрофильная атака двойной связи алкена кислородом гидропероксидной группы, связанной с титаном [12]. Показано, что при взаимодействии пероксида водорода с TS-1 образуются гидропероксидные группы, связанные с титаном [13]. Предполагается, что отличительная черта катализатора TS-1 от прочих катализаторов эпоксидирования алкенов на основе соединений металлов IV–VI групп Периодической системы – влияние кристаллической структуры цеолитного типа, характерной для TS-1. Каждый активный центр расположен в канале диаметром примерно 0.55 нм. В связи с этим создаются стерические препятствия, из-за которых разветвленные и циклические алкены реагируют значительно медленнее, чем α-алкены, и вероятность побочных превращений и исходного алкена, и образовавшегося эпоксида существенно уменьшается.

В работе [14] обсуждается вероятный механизм эпоксидирования с участием TS-1 и возможные структуры интермедиатов. Анализируя информацию о влиянии природы растворителя, кислот и оснований, данных об относительной реакционной способности алкенов различной структуры, авторы приходят к выводу, что наиболее вероятный механизм включает стадии образования интермедиата *1* и его превращения при взаимодействии с алкеном. Обсуждение проведено без количественных данных [14].



В более поздней работе [15] на основе кинетических данных проводится дискриминация трех ме-

- 1.  $Z + ROH \implies Z \cdot ROH$   $Z \cdot ROH + H_2O_2 \implies Z \cdot ROH \cdot H_2O_2$   $Z \cdot ROH \cdot H_2O_2 + C_3H_6 \implies Z \cdot ROH \cdot P + H_2O$  $Z \cdot ROH \cdot P \implies Z \cdot ROH + P$
- ханизмов эпоксидирования пропилена (Z активный центр катализатора, P–оксид пропилена):
  - 2.  $Z + ROH \longrightarrow Z \cdot ROH$   $Z \cdot ROH + C_3H_6 \longrightarrow Z \cdot ROH \cdot C_3H_6$   $Z \cdot ROH \cdot C_3H_6 + H_2O_2 \longrightarrow Z \cdot ROH \cdot P + H_2O$  $Z \cdot ROH \cdot P \implies Z \cdot ROH + P$
- 3.  $Z + ROH \implies Z \cdot ROH$   $Z \cdot ROH + H_2O_2 \implies Z \cdot ROH \cdot H_2O_2$   $Z \cdot ROH + C_3H_6 \implies Z \cdot ROH \cdot C_3H_6$   $Z \cdot ROH \cdot H_2O_2 + Z \cdot ROH \cdot C_3H_6 \implies Z \cdot ROH \cdot P + Z \cdot ROH + H_2O$  $Z \cdot ROH \cdot P \implies Z \cdot ROH + P$

Исходя из статистических критериев, наиболее вероятным признается механизм 1 [15], включающий адсорбцию пероксида водорода и образование продукта в результате атаки пропилена из объема на кислород пероксидной группы (механизм Или-Ридила). Необходимо отметить, что по приведенным в указанной статье сведениям трудно судить о качестве описания экспериментальных данных, величины коэффициентов корреляции невелики (для лучшего механизма – 0.92), а сравнение расчетных и экспериментальных данных отсутствует. Кроме того, рассмотренные гипотезы явно не исчерпывают число возможных механизмов.

Кинетика эпоксидирования аллилового спирта с использованием TS-1 изучена в работах [10, 16] для решения прикладных задач. Механизм процесса в этих работах практически не обсуждается.

Таким образом, в известных нам публикаци-

ях отсутствует информация о детальном механизме эпоксидирования алкенов пероксидом водорода на катализаторе TS-1. В связи с этим цель данной работы – установление кинетики и механизма эпоксидирования аллилового спирта на катализаторе TS-1, который в настоящее время является одним из лучших катализаторов эпоксидирования алкенов.

#### Экспериментальная часть

Кинетические эксперименты проводили в стеклянном статическом термостатированном реакторе с обратным холодильником при 40°С и перемешивании реакционной системы магнитной мешалкой. Размер частиц катализатора TS-1 и выбранная интенсивность перемешивания обеспечивали протекание процесса в кинетической области [11, 16].

Анализ состава контактного раствора проводили методом газовой хроматографии с использованием внутреннего стандарта – этилбензоата. Условия анализа: стеклянная насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, хроматографическая фаза 3% OV-17, нанесенная на хроматон-N-super, газ-носитель – гелий (2.1 л/ч), температура испарителя – 270°С, температура термостата колонок – 160°С, температура термостата детекторов – 180°С, детектор – катарометр. Во всех опытах объем раствора составлял 7.5 мл, масса катализатора – 0.1 г. В качестве растворителя использовали метанол (марка «хч»). При варьировании начальной концентрации аллилового спирта («Acros», 99%), пероксида водорода («Химмед», ГОСТ 177-88, содержание ПВ – 33.7%), глицидола («Acros», 97%) изменяли объем растворителя при сохранении начальных концентраций остальных реагентов. Во время опыта отбирали пробы жидкой фазы для хроматографического анализа и иодометрического титрования и определения содержания органических веществ и пероксида водорода, соответственно.

Кинетические данные «концентрации – время» обрабатывали с помощью пакета программ «Кинетика», предназначенного для решения прямых и обратных задач химической кинетики, а также задач химического равновесия [17].

#### Результаты и их обсуждение

Кинетические закономерности эпоксидирования аллилового спирта изучены методом однофакторного эксперимента при варьировании начальных концентраций пероксида водорода, аллилового спирта и глицидола. Результаты, полученные в одном типичном опыте, представлены на рис.1.

Кинетические данные обрабатывали с использованием гипотетических механизмов, сформулированных на основе литературных данных и данных предварительного эксперимента.



**Рис. 1.** Изменение концентраций аллилового спирта (а), пероксида водорода (б) и глицидола (в) в ходе типичного кинетического опыта.

При формировании множества гипотез принимали следующее:

1. Глицидол образуется при взаимодействии пероксида водорода и аллилового спирта на активном центре катализатора TS-1.

2. Взаимодействие пероксида водорода и аллилового спирта с активным центром может происходить в любой последовательности, причем первый реагент адсорбируется (координируется) активным центром, а второй – может адсорбироваться на том же или на другом таком же центре, а может взаимодействовать с первым реагентом из объема (механизм Или-Ридила). Возможна и реализация механизма Ленгмюра-Хиншельвуда (взаимодействие молекул реагентов, связанных с одним и тем же или с двумя центрами катализатора TS-1).

 Торможение скорости процесса эпоксидирования при увеличении концентраций реагентов и глицидола осуществляется за счет связывания части активных центров в интермедиаты или в неактивные поверхностные соединения. Набор рассматривавшихся гипотез представлен в табл. 1.

Из анализа гипотетических механизмов следует, что для дискриминации гипотез и выявления наиболее вероятных механизмов необходимо изучить кинетические закономерности при варьировании начальных концентраций реагентов и глицидола.

Экспериментальные условия проведенных опытов представлены в табл. 2.

	Механизм 1		Механизм 8		
1	$\mathbf{X_0} + \mathbf{\Pi} \mathbf{B} \leftrightarrow \mathbf{X_1}$	1	$X_0^{} + \Pi B \leftrightarrow X_1^{}$		
2		2	$\mathbf{X_1} + \mathbf{AC} \rightarrow \mathbf{H_2O} + \mathbf{X_4}$		
2	$X_1 + AC \rightarrow I \mathcal{A} + H_2 O + X_0$	3	$X_4 \leftrightarrow \Gamma Д + X_0$		
	Механизм 2		Механизм 9		
1	$X_0 + AC \leftrightarrow X_2$	1	$X_0 + AC \leftrightarrow X_2$		
2	V I ID I FII I U O I V	2	$\rm X_2 + \Pi B \rightarrow H_2O + X_4$		
Z	$X_2 + \Pi B \rightarrow \Pi \mathcal{A} + H_2 O + X_0$	3	$X_4 \leftrightarrow \Gamma Д + X_0$		
	Механизм 3		Механизм 10		
1	$X_0 + \Pi B \leftrightarrow X_1$	1	$X_0 + \Pi B \leftrightarrow X_1$		
2	$\mathbf{X_0} + \mathbf{AC} \leftrightarrow \mathbf{X_2}$	2	$X_0 + AC \leftrightarrow X_2$		
3	$X_1 + AC \rightarrow \Gamma Д + H_2O + X_0$	3	$\mathbf{X_1} + \mathbf{AC} \rightarrow \mathbf{H_2O} + \mathbf{X_4}$		
4	V ID FILUOIX	4	$\rm X_2 + \Pi B \rightarrow \rm H_2O + \rm X_4$		
4	$X_2 + \Pi B \rightarrow \Pi \mathcal{L} + H_2 O + X_0$	5	$X_4 \leftrightarrow \Gamma$ Д + $X_0$		
	Механизм 4		Механизм 11		
1	$X_0 + \Pi B \leftrightarrow X_1$	1	$X_0 + \Pi B \leftrightarrow X_1$		
2	$X_1 + AC \leftrightarrow X_3$	2	$X_1 + AC \leftrightarrow X_3$		
3	V	3	$X_3 \rightarrow H_2O + X_4$		
	$X_3 \rightarrow 1 \mathcal{A} + H_2 O + X_0$	4	$X_4 \leftrightarrow \Gamma$ Д + $X_0$		
	Механизм 5		Механизм 12		
1	$X_0 + AC \leftrightarrow X_2$	1	$X_0 + AC \leftrightarrow X_2$		
2	$X_2^{} + \Pi B \leftrightarrow X_3^{}$	2	$\mathbf{X_2} + \mathbf{\Pi} \mathbf{B} \leftrightarrow \mathbf{X_3}$		
2	V	3	$X_3 \rightarrow H_2O + X_4$		
3	$X_3 \rightarrow I \mathcal{A} + H_2 O + X_0$	4	$X_4 \leftrightarrow \Gamma$ Д + $X_0$		
	Механизм 6		Механизм 13		
1	$X_0 + \Pi B \leftrightarrow X_1$	1	$X_0^{} + \Pi B \leftrightarrow X_1^{}$		
2	$X_0 + AC \leftrightarrow X_2$	2	$\mathbf{X_0} + \mathbf{AC} \leftrightarrow \mathbf{X_2}$		
3	$X_1 + AC \leftrightarrow X_3$	3	$\mathbf{X_1} + \mathbf{AC} \leftrightarrow \mathbf{X_3}$		
4	$\mathbf{X_2} + \Pi \mathbf{B} \longleftrightarrow \mathbf{X_3}$	4	$\mathbf{X_2} + \mathbf{\Pi B} \longleftrightarrow \mathbf{X_3}$		
5	$\mathbf{Y} \rightarrow \mathbf{\Gamma} \mathbf{I} + \mathbf{H} \mathbf{O} + \mathbf{Y}$	5	$\rm X_3 \rightarrow \rm H_2O + \rm X_4$		
5	$X_3 \rightarrow I \mathcal{A} + \Pi_2 \mathcal{O} + X_0$	6	$X_4 \leftrightarrow \Gamma Д + X_0$		
	Механизм 7		Механизм 14		
1	$X_0^{} + \Pi B \leftrightarrow X_1^{}$	1	$X_0^{} + \Pi B \leftrightarrow X_1^{}$		
2	$X_0^+ AC \leftrightarrow X_2$	2	$\mathbf{X_0} + \mathbf{AC} \leftrightarrow \mathbf{X_2}$		
2		3	$\mathbf{X_1} + \mathbf{X_2} \rightarrow \mathbf{X_4} + \mathbf{H_2O} + \mathbf{X_0}$		
3	$\Lambda_1 + \Lambda_2 \rightarrow 1 \mathcal{A} + \Pi_2 \mathcal{O} + 2\Lambda_0$	4	$X_4 \leftrightarrow \Gamma Д + X_0$		

Таблица 1. Гипотетические механизмы эпоксидирования аллилового спирта

O f o 3 начения: AC – аллиловый спирт, ПВ – пероксид водорода, ГД – глицидол, Z – активный центр катализатора,  $X_0 \equiv Z$ ,  $X_1 \equiv Z \cdot \Pi B$ ,  $X_2 \equiv Z \cdot AC$ ,  $X_3 \equiv Z \cdot \Pi B \cdot AC$ ,  $X_4 \equiv Z \cdot \Gamma D$ .

Из анализа гипотетических механизмов следует, что для дискриминации гипотез и выявления наиболее вероятных механизмов необходимо изучить кинетические закономерности при варьировании начальных концентраций реагентов и глицидола.

Экспериментальные условия проведенных опытов представлены в табл. 2.

Результаты оценивания констант для гипотетических механизмов, представленных в табл. 1, приведены в табл. 3.

Из приведенных данных следует, что описание

экспериментальных данных с погрешностью, соответствующей погрешности эксперимента, возможно для механизма № 14 (механизм Ленгмюра-Хиншельвуда). Незначительно превышает 10%-ую экспериментальную ошибку стандартное отклонение для механизма типа Или-Ридила (№ 10). Рассчитанные значения наблюдаемых констант для двух наиболее вероятных механизмов приведены табл. 4. Необходимо отметить, что все константы значимы, т.е. никакими стадиями в этих механизмах нельзя пренебречь.

No	AC	ПВ	ГД	Вода	Метанол	Кат.	Z*
JN⊡	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	г/л	моль/л
1	5.27	1.470	0	5.46	10.72	13.57	0.00537
2	5.27	0.499	0	1.852	12.89	13.53	0.00535
3	5.27	0.986	0	3.66	11.80	13.58	0.00537
4	5.29	1.960	0	7.28	9.64	13.52	0.00535
5	5.26	2.95	0	10.96	7.49	13.51	0.00534
6	0.871	2.95	0	10.94	15.89	13.63	0.00539
7	3.96	2.94	0	10.92	10.01	13.55	0.00536
8	1.756	2.94	0	10.91	14.21	13.47	0.00533
9	3.52	2.95	0	10.96	10.83	13.65	0.00540
10	4.40	2.95	0	10.97	9.15	13.52	0.00535
11	2.63	2.94	0	10.93	12.55	13.49	0.00534
12	5.98	2.47	0	9.16	8.56	13.52	0.00535
13	5.26	2.94	0.800	10.92	6.21	13.65	0.00540
14	5.25	2.96	0.406	11.00	6.82	13.54	0.00536
15	5.27	2.95	1.206	10.95	5.52	13.68	0.00541
16	1.494	1.475	0	5.48	18.29	13.61	0.00538
17	1.497	1.476	0	16.29	13.47	13.61	0.00538
18	1.495	1.470	0	21.6	11.09	13.74	0.00543

Таблица 2. Начальные концентрации веществ в опытах

\* Начальная концентрация активных центров Z принята равной условной концентрации атомов титана в растворе, исходя из содержания в катализаторе 3.16% TiO,.

Таблица 3. Результаты статистической обработки (лу	учшие приближения),
полученные для гипотетических	к механизмов (табл. 1)

Модель (механизм)	р	S	$R_{adj}^2$
1	3	3.189	0.904
2	3	3.191	0.904
3	6	2.497	0.936
4	5	2.829	0.943
5	5	2.829	0.943
6	10	2.323	0.947
7	5	3.096	0.924
8	5	1.434	0.972
9	5	1.350	0.976
10	8	1.176	0.981
11	7	1.437	0.972
12	7	1.354	0.976
13	12	1.181	0.981
14	7	1.078	0.982

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{y_{3_{i}} - y_{p_{i}}}{\sigma_{i}}\right)^{2}}{N - p}}, \quad R^{2} = 1 - \frac{\sum_{i}^{N} \left(y_{3_{i}} - y_{p_{i}}\right)^{2}}{\sum_{i=1}^{N} \left(y_{3_{i}} - y_{3_{i}}\right)^{2}}, \quad R^{2}_{adj} = 1 - \left(1 - R^{2}\right) \frac{N - 1}{N - p}, \quad \overline{y_{3}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_{3_{i}}}{N}$$

S – стандартная ошибка,  $R_{adj}^2$  – скорректированный коэффициент детерминации,  $\mathcal{Y}_{3i}$  – экспериментальное значение отклика,  $\mathcal{Y}_{pi}$  – рассчитанное по модели значение отклика,  $\overline{\mathcal{Y}_{3i}}$  – среднее значение всех откликов,  $\sigma_i$  – стандартная погрешность измерения отклика, N – общее число измеренных значений откликов, p – число варьируемых параметров для данной модели.

Таблица 4. Значения констант скорости для лучших приближений, полученных для механизмов № 10 и 14

	Механизм №10			Механизм №14	
Параметр	Рассчит. значение	Размерность	Параметр	Рассчит. значение	Размерность
k <sub>1</sub>	7.23×10 <sup>3</sup>	л/(моль·с)	k <sub>1</sub>	7.66×101	л/(моль·с)
k_1	7.71×10 <sup>-2</sup>	1/c	k_1	4.35×10 <sup>2</sup>	1/c
k <sub>2</sub>	7.97×10 <sup>3</sup>	л/(моль·с)	k <sub>2</sub>	$2.11 \times 10^{1}$	л/(моль·с)
k_2	8.07×10 <sup>3</sup>	1/c	k	3.99	1/c
k <sub>3</sub>	1.80×10 <sup>-1</sup>	л/(моль·с)	k3	$5.87 \times 10^{6}$	л/(моль·с)
$k_4$	9.09×10 <sup>3</sup>	л/(моль·с)	k <sub>4</sub>	9.62×10-1	1/c
k <sub>5</sub>	6.72×10 <sup>2</sup>	1/c	k_4	8.36×10 <sup>2</sup>	л/(моль·с)
k ,	4.12×10 <sup>8</sup>	л/(моль·с)			





Полученные результаты показывают, что закономерности изменения концентраций реагентов и целевого продукта в ходе эпоксидирования аллилового спирта пероксидом водорода на титансодержащем силикалите TS-1 при различных исходных концентрациях участников реакции могут быть удовлетворительно описаны механизмом Ленгмюра-Хиншельвуда, включающим неравновесную адсорбцию пероксида водорода и аллилового спирта на соседних центрах катализатора и их взаимодействие между собой с образованием адсорбированного глицидола (гипотеза № 14, табл. 1). Необходимо отметить, что немногим хуже описание экспериментальных данных, полученное для механизма № 10, включающего два маршрута образования глицидола. Первый предполагает адсорбцию пероксида водорода и взаимодействие пероксидной группы с аллиловым спиртом из объема, второй маршрут состоит из стадий адсорбции аллилового спирта и взаимодействия с ним пероксида водорода из объема с образованием адсорбированного аллилового спирта. Этот механизм менее правдоподобен, хотя данных для его безоговорочной дискриминации пока нет. Существенным фактором является сильное торможение скорости образующимся глицидолом. Кроме того, из

### Список литературы:

1. Швец В.Ф. Кинетика и механизм реакций α-окисей. автореферат дис. ... д-ра хим. наук. М., 1974.

2. Гуськов А.К., Макаров М.Г., Швец В.Ф. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 5. С. 660–665.

3. Kozlovskiy R.A., Shvets V.F., Kozlovskiy I.A., Makarov M.G., Suchkov J.P., Koustov A.V. // Organic Process. Research & Development. 2002. № 6. P. 660–664.

4. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза : учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 2003. 536 с.

5. Method of preparing glycidol: pat. 2636040 USA. № 19500188878; filled 06.10.1950, publ. 21.04.1953.

6. Method for preparing glycidol: pat. 2856413 USA. № 19560599357; filled 23.07.1956, publ. 14.10.1958.

7. Method for producing an epoxide, in particular of glycidol and installation for implementation: pat. 6316641 USA. № 19990380710; filled. 08.09.1999, publ. 13.11.2001.

8. Gomez-Jimenez-Aberasturi O., Pesquero-Rodriguez A. // J. Chem. Technol. & Biotechnol. 2010. V. 85. Iss. 12. P. 1547–1670. DOI: 10.1002/jctb.2478.

9. Process for preparing glycidol: pat. 3625981 USA. № 3625981; filled 18.04.1968, publ. 07.12.1971.

10. Wróblewska A., Milchert E. // J. Chem. Technol. & Biotechnol. 2007. V. 82. P. 681–686.

проведенного исследования следует, что адекватная кинетическая модель эпоксидирования должна учитывать торможение скорости образования глицидола и концентрациями реагентов, т.е. в ходе процесса имеет место связывание активных центров катализатора не только пероксидом водорода, но и аллиловым спиртом. Возможные структуры, образованные титаном, входящим в активный центр TS-1, и аллиловыми спиртами, обсуждались в работе [18].

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана адекватная кинетическая модель эпоксидирования аллилового спирта в глицидол, и на основе выдвижения и дискриминации гипотез предложен наиболее вероятный механизм, включающий адсорбцию пероксида водорода и аллилового спирта на соседних центрах катализатора и их взаимодействие между собой с образованием адсорбированного глицидола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.577.21.0093 о предоставлении субсидии, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0093).

### **References:**

1. Shvets V.F. Kinetika i mekhanizm reakcij  $\alpha$ -okisej [Kinetics and mehanizm of the reactions of  $\alpha$ -oxides] : abstract of PhD dissertation. Moscow, 1974.

2. Gus'kov A.K., Makarov M.G., Shvets V.F. // Kinetika i kataliz [Kinetics and Catalysis]. 1997. V. 38. № 5. P. 660–665. (in Russ.)

3. Kozlovskiy R.A., Shvets V.F., Kozlovskiy I.A., Makarov M.G., Suchkov J.P., Koustov A.V. // Organic Process. Research & Development. 2002. № 6. P. 660– 664.

4. Timofeev V.S., Serafimov L.A. Principy tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza [The principles of technology of general organic and petrochemical synthesis]. M.: Vysshaya Shkola Publ., 2003. 536 p. (in Russ.)

5. Method of preparing glycidol: pat. 2636040 USA. № 19500188878; filled 06.10.1950, publ. 21.04.1953.

6. Method for preparing glycidol: pat. 2856413 USA. № 19560599357; filled 23.07.1956, publ. 14.10.1958.

7. Method for producing an epoxide, in particular of glycidol and installation for implementation: pat. 6316641 USA. № 19990380710; filled. 08.09.1999, publ. 13.11.2001.

8. Gomez-Jimenez-Aberasturi O., Pesquero-Rodriguez A. // J. Chem. Technol. & Biotechnol. 2010.

11. Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A., Sulimova A.V. // Catalysis in Industry. 2011. V. 3. № 2. P. 116–121.

12. Stevens H.C., Kaman A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. Iss. 4. P. 734–737. DOI: 10.1021/ ja01082a010.

13. Bellussi G., Garati A., Clerici M.G., Maddinelli G., Millini R. // J. Catal. 1992. V. 133. P. 220–230. DOI:10.1016/0021-9517(92)90199-R.

14. Clerici M.G., Ingallina P. // J. Catal. 1993. V. 140. P. 71–83.

15. Liang X., Mi Zh., Wu Y., Wang L., Xing E. // React. Kinet. Catal. Lett. 2003. V. 80. № 2. P. 207–215.

16. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Сулимова А.В. // Катализ в промышленности. 2011. № 1. С. 30–36.

17. Кацман Е.А., Беренблюм А.С. Пакет программ для построения и анализа кинетических моделей и его применение : учебно-метод. пособие. М.: ИПЦ МИТХТ, 2010. 48 с.

18. Beck C., Mallat T., Baiker A. // Catal. Lett. 2003. V. 88. № 3-4. P. 203–209

V. 85. Iss. 12. P. 1547-1670. DOI: 10.1002/jctb.2478.

9. Process for preparing glycidol: pat. 3625981 USA. № 3625981; filled 18.04.1968, publ. 07.12.1971.

10. Wróblewska A., Milchert E. // J. Chem. Technol. & Biotechnol. 2007. V. 82. P. 681–686.

11. Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A., Sulimova A.V. // Catalysis in Industry. 2011. V. 3. № 2. P. 116–121.

12. Stevens H.C., Kaman A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. Iss. 4. P. 734–737. DOI: 10.1021/ ja01082a010.

13. Bellussi G., Garati A., Clerici M.G., Maddinelli G., Millini R. // J. Catal. 1992. V. 133. P. 220–230. DOI:10.1016/0021-9517(92)90199-R.

14. Clerici M.G., Ingallina P. // J. Catal. 1993. V. 140. P. 71–83.

15. Liang X., Mi Zh., Wu Y., Wang L., Xing E. // React. Kinet. Catal. Lett. 2003. V. 80. № 2. P. 207–215.

16. Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A., Sulimova A.V. // Kataliz v promyshlennosti (Catalysis in Industry). 2011. № 1. P. 30–36. (in Russ.)

17. Katsman E.A., Berenblum A.S. Paket program dlya postroeniya i analiza kineticheskih modeley i ego primenenie (Software package for the construction and analysis of kinetic models and its application). M.:MITHT, 2010. 48 p. (in Russ.)

18. Beck C., Mallat T., Baiker A. // Catal. Lett. 2003. V. 88. № 3-4. P. 203–209.

УДК 543.51; 543.544.5.068.7; 543.429.23; 543.612.4

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИМЕСЕЙ В ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ МЕТОДАМИ ЯМР И ВЭЖХ-МС/МС ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

# М.Н. Усачев<sup>®</sup>, аспирант, Ю.А. Ефимова, доцент, Н.К. Зайцев, профессор

Кафедра аналитической химии им. И.П. Алимарина, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия ®Автор для переписки, e-mail: maximus021989@mail.ru

В процессе абсорбционной осушки природного газа в используемых растворах абсорбентах накапливаются неизученные органические примеси, которые снижают осушающую способность триэтиленгликоля. Для повышения эффективности функционирования установок осушки природного газа необходимо периодически очищать триэтиленгликоль от накопливающихся загрязнителей. Отсутствие информации о структуре и свойствах этих примесей существенно усложняет процедуру очистки рабочих растворов абсорбента. В работе были установлены структуры соединений, накапливающихся в триэтиленгликоле, методами ЯМР и ВЭЖХ – МС/МС высокого разрешения. Полученные результаты позволят усовершенствовать существующие способы очистки рабочих растворов абсорбента.

**Ключевые слова:** высокоэффективная жидкостная хроматография, масс-спектрометрия высокого разрешения, ядерный магнитный резонанс, триэтиленгликоль.

# DETERMINATION OF THE STRUCTURE OF IMPURITIES IN TRIETHYLENE GLYCOL BY NMR AND HPLC-MS/MS OF HIGH RESOLUTION

# M.N. Usachev<sup>@</sup>, Yu.A. Efimova, N.K. Zaitsev

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia @Corresponding author e-mail: maximus021989@mail.ru

The process of natural gas drying leads to accumulation of unstudied organic impurities in the used absorbent solutions. These impurities reduce the drying capacity of triethylene glycol. In order to increase the effectiveness of installations for drying natural gas it is necessary to purify triethylene glycol from the accumulated impurities. The absence of information on the structure and properties of these impurities considerably complicates the purification of the absorbent solutions. In this study the structures of impurities accumulated in triethylene glycol were determined by NMR and high resolution mass-spectrometry coupled with chromatography (HPLC-MS/MS). The obtained results will enable to improve the existing methods for the purification of the working solutions of the absorbent.

*Keywords:* high performance liquid chromatography, high resolution mass spectrometry, nuclear magnetic resonance, triethylene glycol.

### Введение

В процессе абсорбционной осушки природного газа в гликолевых абсорбентах накапливаются различные примеси, к числу которых относятся легколетучие и тяжелолетучие органические соединения, неорганические элементы, реагенты, используемые на предшествующих стадиях переработки сырья и т.д. [1–3]. В ранее проведенных исследованиях было установлено, что образцы абсорбента, обеспечивающие и не обеспечивающие должную степень осушки сырья, статистически достоверно отличаются друг от друга по содержанию некоторых органических соединений [4, 5]. Предполагается, что данные соединения оказывают мешающее влияние на процесс абсорбции влаги триэтиленгликолем. Для проверки этого предположения неоходимо установить структуру выявленных примесей.

В работе провели сравнительный анализ образцов абсорбента, изъятых в различные периоды эксплуатации установки осушки природного газа на Ямбургском месторождении. Были получены ЯМРи ВЭЖХ-МС/МС-спектры высокого разрешения соединений, накапливающихся в рабочих растворах абсорбента. Исходя из полученных результатов, были определены структуры компонентов, влияющих на абсорбционную способность триэтиленгликоля.

#### Экспериментальная часть

Анализ образцов методом ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения проводили на жидкостном хроматографе «Dionex Ultimate 3000», совмещенном с гибридным масс-спектрометром высокого разрешения «Q-Exactive» фирмы Thermo Scientific, США. ЯМР-исследования проводили на спектрометре Avance III HD фирмы «Bruker», США.

В работе использовали установку для получения деионизированной воды NANOPure, фирмы «Thermo Scientific», США; вакуумный концентратор «Concentrator Plus» фирмы «Eppendorf»; колонку аналитическую Hypersil Gold aQ длиной 100 мм, внутренним диаметром 2.1 мм, диаметром частиц сорбента 1.9 мкм, фирмы «Thermo Scientific», США; картриджи для твердофазной экстракции «Discovery DSC-18» с привитой фазой C18 и емкостью сорбента 500 мг, производства компании «Supelco», США; ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ производства компании Merck, Германия; муравьиную кислоту 98% производства компании «Panreac», Испания; растворитель диметилсульфоксид-d<sub>6</sub>, степень дейтерированности 99.9%, фирмы «Cambridge Isotope Laboratories», США.

Для проведения исследований из блока огневой регенерации установки осушки природного газа компании ООО «Ямбурггаздобыча» были отобраны два регенерированных образца абсорбента в моменты соответствия и несоответсвия температуры точки росы (TTP) осушенного сырья нормативным требованиям по содержанию влаги<sup>[1]</sup>.

# Анализ образцов ТЭГ методом ВЭЖХ-МС/МС

Подготовку образцов абсорбента для анализа ВЭЖХ-МС/МС осуществляли в соответствии с [4].

Условия хроматографического анализа и масс-спектрометрического детектирования представлены в табл. 1.

### Таблица 1. Условия ВЭЖХ-МС/МС-анализа

Параметры хроматографического разделения						
	Время	Содержание ПФ А, % (0.1% раствор муравьиной кислоты в воде)	Содержание ПФ В, % (0.1% раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле)			
	0.00	100	0			
Режим эюлирования – градиентный	1.00	100	0			
	10.00	5	95			
	13.00	5	95			
	13.01	100	0			
Скорость потока ПФ	ость потока ПФ 0.35 мл/мин					
Время анализа	17 мин					
Объем вводимой пробы	1 мкл					
Па	раметры м	ласс-спектрометрического детектиро	зания			
Способ ионизации		Электростатическое	распыление			
Режим детектирования	Регистрация положительно /отрицательно заряженных ионов					
Режим регистрации родительских	По полному ионному току в диапазоне 100-900 Да					
ионов	Разрешение 70000					
	По полному ионному току в диапазоне 50–900 Да					
Режим регистрации дочерних	Разрешение 17000					
ионов		Диапазон энергий фрагментации соуд	арительной ячейки 15–70 эВ			

<sup>[1]</sup>ОСТ 51.40-93 Отраслевой стандарт. Газы горючие природные, поставляемые и транспортируемые по магистральным газопроводам. Технические условия.
В образцах абсорбента при режиме регистрации отрицательно заряженных ионов не наблюдалось четко выраженных пиков соединений, однако в образце, изъятом из установки при недостаточной степени осушки сырья, отмечено существенное повышение фона по полному ионному току в диапазоне времен удерживания 1–5 мин (рис. 1).

Подобный результат можно объяснить повышенным содержанием во втором образце органических примесей, имеющих в своей структуре карбоксильную





 А – образец триэтиленгликоля, изъятого из установки при должной степени осушки газа;
 Б – образец триэтиленгликоля, изъятого из установки при недостаточной степени осушки газа (1 – области повышенного фона в образце Б).

группу -СООН, так как подобные соединения плохо удерживаются на обращенно-фазовой хроматографической колонке и при ионизации в источнике масс-спектрометра образуют, как правило, отрицательно заряженные ионы [6–9].

При регистрации положительно заряженных ионов в образцах абсорбента обнаружены интенсивные пики двух типов соединений:

1 группа – соединения, которые присутствуют в каждом из предоставленных образцов;

2 группа – соединения, содержащиеся только во втором образце абсорбента, изъятом из установки при недостаточной степени осушки сырья.

На рис. 2 представлены хроматограммы проанализированных образцов абсорбента при регистрации положительно заряженных ионов.

Из рис. 2 видно существенное различие образцов по содержанию соединений второй группы. Как отмечалось в исследованиях [4, 5], эти соединения предположительно оказывают влияние как на физико-химические свойства триэтиленгликоля, так и на его абсорбционную способность.

По точным массам положительно заряженных ионов соединений первой и второй группы были рассчитаны брутто-формулы. Исходя из рассчитанных брутто-формул было установлено, что в состав примесей входят следующие элементы: С, Н, О, N.

Для дальнейшего изучения свойств соединений проанализировали дочерние спектры родительских ионов, полученных при различной энергии фрагментации в соударительной ячейке.

На рис. 3 представлены типичные масс-спектры второго порядка некоторых соединений первой группы, полученные при фрагментации в соударительной ячейке с энергией 20 эВ.

Из рис. З видно, что при фрагментации соединений первой группы с энергией соударительной ячейки 20 эВ, в масс-спектрах второго порядка наблюдаются остатки родительских ионов, а также множество фрагментов с разницей, соответствующей отщеплению функциональных групп -OH, =CH-CH<sub>2</sub>-, -C=C- и т.д. Это указывает на алифатическую природу соединений с неравномерным распределением электронных плотностей. Подобная фрагментация родительских ионов характерна для алифатических соединений, содержащих различные функциональные группы и кратные связи [6–9].

На рис. 4 представлены типичные масс-спектры второго порядка некоторых соединений второй группы, полученные при фрагментации в соударительной ячейке с энергией 55 эВ.



**Рис. 2.** Хроматограммы проанализированных образцов абсорбента по выделенным ионам при регистрации положительно заряженных ионов:

- А образец триэтиленгликоля, изъятого из установки при должной степени осушки газа;
- Б образец триэтиленгликоля, изъятого из установки при недостаточной степени осушки газа
  - (1 группа соединений, которые присутствуют в каждом из образцов;



2 – группа соединений, которые присутствуют только в образце Б).

- **Рис. 3.** Характерные дочерние масс-спектры соединений первой группы при энергии фрагментации 20 эВ: А – Масс-спектр второго порядка соединения первой группы с *m/z*=204.1383 Да;
  - Б Масс-спектр второго порядка соединения первой группы с *m/z*=234.0919 Да.





Б – Масс-спектр второго порядка соединения второй группы с *m/z*=435.3561 Да.

Из рис. 4 видно, что при фрагментации соединений второй группы с энергией соударительной ячейки 55 эВ, в масс-спектрах второго порядка не остается родительских ионов. Вместо этого наблюдается множество осколочных фрагментов, отличающихся друг от друга на функциональную группу -CH<sub>2</sub>-, что характерно при фрагментации ненасыщенных циклических соединений [6–9]. Поскольку *m/z* родительских ионов находится в диапазоне 350–400 Да, то можно утверждать, что в каждое из соединений состоит из нескольких связанных между собой ненасыщенных циклов.

Стоит отметить, что в структуры соединений второго типа должны входить функциональные группы, такие как -OH, -NH<sub>2</sub>. Данные функциональные группы легко присоединяют протоны, образуя положительно заряженные ионы в источнике масс-спектрометра [6–9]. Без указанных групп регистрация полициклических соединений была бы невозможна при ионизации посредством электростатического распыления.

Обобщенные аналитические характеристики соединений первой и второй групп, полученные методом ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения, представлены в табл. 2.

Таким образом, на основании результатов, полученных методом ВЭЖХ-МС/МС, можно утверждать, что в образце абсорбента, изъятом из установки осушки природного газа в момент несоответствия ТТР осушенного сырья нормативным требованиям<sup>1</sup>, содержатся полициклические ненасыщенные соединения, имеющие в своей структуре функциональные группы -OH и -NH<sub>2</sub>.

#### Анализ образцов ТЭГ методом ЯМР

Для подтверждения результатов, полученных методом ВЭЖХ-МС/МС, получили <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектры соединений, содержащихся в образцах абсорбента. Для этого с помощью метода твердофазной экстракции сконцентрировали и очистили от триэтиленгликоля обнаруженные примеси следующим образом: последовательно кондиционировали картридж 1 мл дихлорметана и 1 мл деионизированной воды, затем наносили 3 мл образца ТЭГ и промывали сорбент 3 мл деионизированной воды. Целевую фракцию примесей смывали 2 мл дихлорметана и собирали в виалы

Характеристики	Соединения первой группы	Соединения второй группы	
Времена удерживания	2–5 мин	9–14 мин	
<i>m/z</i> родительских ионов	150–350 Да	350–500 Да	
Элементы, входящие в структуру соединений	C, H, O, N	C, H, O, N	
Энергия соударительной ячейки, при которой протекает фрагментация родительских ионов	20 эВ	выше 50 эВ	
Характер фрагментации	Фрагментация протекает частично, в спектрах дочерних ионов наблю- даются родительские ионы	Фрагментация протекает полностью, в спектрах дочерних ионов родитель- ских ионов не наблюдается	
Фрагменты, присутствующие в спектрах дочерних ионов	Получены посредством отщепления различных функциональных групп: -OH. =CH-CH, -С≡С- и т.д.	Получены посредством отщепления только фрагментов -CH <sub>2</sub>	

Таблица 2. Аналитические характеристики соединений первой и второй групп

емкостью 2.5 мл. Собранную аликвоту упаривали досуха на вакуумном концентраторе при 60°С и 2000 об/мин. Сконцентрированный образец перерастворяли в 0.6 мл дейтерированного ДМСО-*d<sub>c</sub>*. Условия для проведения <sup>1</sup>Н-ЯМР анализа представлены в табл. 3.

На рис. 5 представлены <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектры проанализированных образцов абсорбента.

Таблица 3. Условия регистрации спектров ядерного магнитного резонанса

Параметр	Показатель
Температура образца	298 К
Частота сканирования	600 МГц
Время накопления сигнала	5 мин





Из рис. 5 видно, что в отличие от первого образца абсорбента, во втором образце, изъятом из установки при недостаточной степени осушки газа, наблюдается повышенное содержание соединений алифатического ряда, имеющих эквивалентные группы -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>; -CH<sub>3</sub>. Помимо этого, во втором образце содержится большое количество полициклических ароматических соединений и следовые количества органических примесей, имеющих в своей структуре карбоксильную группу -COOH.

Уширенные сигналы в ЯМР-спектрах свидетельствуют о большом разнообразии схожих по структуре соединений и о возможном протекании динамических процессов между ними.

#### Выводы

В данном исследовании методами ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения и методом ЯМР были изучены образцы рабочих растворов абсорбентов, обеспечивающих и необеспечивающих должную степень осушки природного газа. При обработке результатов было установлено, что:

1) в каждом из образцов содержится сопоставимое количество алифатических примесей, имеющих

#### Список литературы:

1. Вяхирев Р.И, Гриценко А.И., Тер-Саркисов Р.М. Разработка и эксплуатация газовых месторождений. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. 800 с.

2. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технология обработки газа и конденсата. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. 596 с.

3. Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка углеводородных газов. М.: Химия, 1984. 200 с.

4. Усачев М.Н., Ефимова Ю.А., Мануйлова Т.В. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 4. С. 64–69.

5. Усачев М.Н., Ефимова Ю.А., Зайцев Н.К. // НефтеГазоХимия. 2015. № 4. С. 35–39.

6. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. 345 с.

7. Экман Р., Зильберинг Е., Вестман-Бринкмальм Э., Край А. Масс-спектрометрия: аппаратура, толкование и положения. М.: Техносфера, 2013. 368 с.

8. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.

9. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М.: Техносфера, 2013. 632 с.

10. Елистратов А.В. // Подготовка, переработка и использование газа. 1997. № 2. С. 26–35.

11. Елистратов А.В., Тимашев А.П., Туревский Е.Н., Борисов А.В. Термическая стабильность глико-

в своей структуре функциональные группы -OH, =CH-CH<sub>2</sub>-, -C≡C-, и т.д.;

2) в образце абсорбента, изъятом из установки осушки газа при недостаточной степени осушки сырья помимо алифатических соединений содержится большое количество полициклических ненасыщенных примесей, имеющих в своей структуре гидрокси- и аминогруппы, а также следовые количества органических соединений, имеющих карбоксильные группы -COOH.

Поскольку результаты двух используемых методов сходятся, то можно утверждать, что к числу примесей, оказывающих отрицательное влияние на абсорбционную способность триэтиленгликоля, относятся, главным образом, полициклические ненасыщенные соединения, содержащие в своей структуре гидрокси- и аминогруппы.

Данное заключение не противоречит ранее проведенным исследованиям [10–12], что подтверждает адекватность полученных результатов и указывает на целесообразность использования описанного подхода для мониторинга за ухудшением качества триэтиленгликоля в установках осушки природного газа в течение производственного процесса.

#### **References:**

1. Vyakhirev R.I., Gritsenko A.I., Ter-Sarkisov R.M. Razrabotka i ekspluatatsiya gazovykh mestorozhdeniy [Development and Exploitation of Gas Fields]. M.: Nedra-Biznestsentr Publ., 2002. 800 p. (in Russ.)

2. Bekirov T.M., Lanchakov G.A. Tekhnologiya obrabotki gaza i kondensata [The Methods for Gas and Condensate Processing]. M.: Nedra-Biznestsentr Publ., 1999. 596 p. (in Russ.)

3. Zhdanova N.V., Khalif A.L. Osushka uglevodorodnykh gazov [Drying hydrocarbon gases]. M.: Khimiya Publ., 1984. 200 p. (in Russ.)

4. Usachev M.N., Efimova Yu.A., Manuylova T.V. // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemicals Technologies). 2015. № 1. P. 64–69. (in Russ.)

5. Usachev M.N., Efimova Yu.A., Zaytsev N.K. // NefteGazoKhimiya (Oil & Gas Chemistry). 2015. № 4. P. 35–39. (in Russ.)

6. Lebedev A.T. Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii [Mass spectrometry in organic chemistry]. M.: Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2003. 345 p. (in Russ.)

7. Ekman R., Zil'bering E., Vestman-Brinkmal'm E., Kray A. Mass Spectrometry: Instrumentation, interpretation, and applications. A Jon Wiley & Sons Inc., 2009. 383 p. (Russ. ed.: Ekman R., Zil'bering E., Vestman-Brinkmal'm E., Kray A. Mass-spektrometriya: apparatura, tolkovanie i polozheniya. M.: Tekhnosfera Publ., 2013. 368 p.).

8. Vul'fson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. Mass-

лей // Подготовка и переработка газа и газового конденсата. М.: ИРЦ Газпром, 1998. 31 с.

12. Барков И.И., Шаронов К.Г., Рожнов А.М. [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 1976. № 9. С. 35–36. spektrometriya organicheskikh soedineniy [Mass spectrometry of organic compounds]. M.: Khimiya Publ., 1986. 312 p. (in Russ.)

9. Lebedev A.T. Mass-spektrometriya dlya analiza ob"ektov okruzhayushchey sredy [Mass spectrometry for the analysis of environmental objects]. M.: Tekhnosfera Publ., 2013. 632 p. (in Russ.)

10. Elistratov A.V. // Podgotovka, pererabotka i ispol'zovanie gaza (Preparation, Processing and Using of Gas]. 1997. № 2. P. 26–35. (in Russ.)

11. Elistratov A.V., Timashev A.P., Turevskiy E.N., Borisov A.V. Thermal stability of glycols // Podgotovka i pererabotka gaza i gazovogo kondensata [Preparation and processing of gas and gas condensate]. M.: IRTs Gazprom Publ., 1998. 31 p. (in Russ.)

12. Barkov I.I., Sharonov K.G., Rozhnov A.M. // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel (Chemistry and Technology of Fuels and Oils). 1976. № 9. P. 35–36. (in Russ.) УДК 541.49+[546. 654]:143:13++[546. 657]:13+[546. 665]:13+[546. 666]:13 +547.23

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДОВ И БРОМИДОВ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНИДОВ С АЦЕТАМИДОМ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

# Λ.Ю. Аликберова<sup>1,@</sup>, доцент, Д.В. Альбов<sup>2</sup>, научный сотрудник, П.С. Кибальников<sup>1</sup>, студент, М.И. Вергелес<sup>1</sup>, студент, Г.А. Федорова<sup>1</sup>, заведующий лабораторией, Е.В. Волчкова<sup>1</sup>, доцент

<sup>1</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия <sup>2</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119234 Россия <sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: alikberovalyu@mail.ru

Представлены данные по синтезу и исследованию (ИКС, РСА, ДТГ) строения ранее не описанных комплексных соединений хлорида и бромида лантана, хлоридов неодима, гольмия и эрбия с ацетамидом (АА) состава  $[Ln(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 H_2O$  (Ln = La, Nd, Ho, Er) и  $[La(AA)_4(H_2O)_4]Br_3 H_2O$ . Методом ИК-спектроскопии показано, что в кристаллах комплексов координация лигандов (вода или ацетамид) металлом осуществляется через атомы кислорода (КЧ 8). Для всех комплексов форма координационного полиэдра промежуточная между додекаэдром и тригонально-призматической с двумя дополнительными вершинами над центрами двух прямоугольных граней. Галогенид-ионы не участвуют в образовании внутренней координационной сферы комплексов; в кристаллах присутствует дополнительно внешнесферная молекула воды. Рассмотрены особенности структуры кристаллических ацетамидных производных галогенидов редкоземельных элементов и характер их термического разложения.

**Ключевые слова:** лантан, неодим, гольмий, эрбий, хлорид, бромид, ацетамид, комплексы, структура.

### ACETAMIDE COMPLEXES FOR CHLORIDES AND BROMIDES OF SOME LANTHANIDES: SYNTHESIS AND PROPERTIES

# L.Yu. Alikberova<sup>1,@</sup>, D.V. Albov<sup>2</sup>, P.S. Kibalnikov<sup>1</sup>, M.I. Vergeles<sup>1</sup>, G.A. Fedorova<sup>1</sup>, E.V. Volchkova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia <sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119234 Russia <sup>®</sup>Corresponding author e-mail: alikberovalyu@mail.ru

The aim of the this work is the synthesis and study (IR, single crystal XRD, DTG) of complex compounds of chlorides and bromides of lanthanum, neodymium, holmium, and erbium with acetamide  $[Ln(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 H_2O$  (Ln = La, Nd, Ho, Er ) and  $[La(AA)_4(H_2O)_4]Br_3 H_2O$ . Ligands (Ln) coordination occurs through the oxygen atoms, and the coordination polyhedra of the Ln atoms are distorted tetragonal antiprisms or two-capped trigonal prisms (CN = 8). All the studied complexes are characterized by a developed system of hydrogen bonds with the bromide or chloride ions (and outer-sphere water molecules) in the cavities of the structure formed by the complex cations. The features of the complexes thermal decomposition are discussed.

*Keywords:* tlanthanum, neodymium, holmium, erbium, chloride, bromide, acetamide, complexes, structure.

Кислородсодержащие амидные соединения известны своей способностью образовывать многочисленные водородные связи, объединяющие их молекулы в супрамолекулярные ансамбли, структуры туннельного или клатратного типа. В ряде случаев такие особенности свойственны и комплексам амидных соединений с различными солями. Поэтому объекты такого рода привлекает внимание многих исследователей. В частности, активно изучаются комплексные производные одного из простейших амидов – ацетамида CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub> (AA), который в большинстве случаев координируется атомами *s*-, *p*- или *d*-элементов через атом кислорода [1], хотя существуют примеры координации через атом азота амидной группы [2].

Взаимодействие солей РЗЭ с АА пока изучено недостаточно. Так, имеются сведения о соединениях Ce(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·3AA·H<sub>2</sub>O [3], LaCl<sub>3</sub>·5AA·5H<sub>2</sub>O [4], YCl<sub>3</sub>·4AA·5H<sub>2</sub>O [5], но их структуры не изучены. Выделены комплексные соединения иодидов РЗЭ состава [Ln(AA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]I<sub>3</sub> (Ln=La, Gd, Er [6], Nd, Eu, Dy, Ho, Y [7] и Ce, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb, Lu [8]). По данным PCA, структура этих соединений однотипна и включает комплексные катионы [Ln(AA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>3+"</sup> (КЧ 8, координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма), и внешнесферные иодид-ионы. Анализ стереохимических характеристик катионов позволил авторам [8] сделать вывод о высокой степени ионности связи металл–лиганд (AA). При этом они воспользовались критериями, предложенными в [9, 10].

Установлено, что бромиды эрбия и лютеция дают с ацетамидом комплексы состава [Ln(AA), (H2O), ]Cl3 [11], по составу и строению аналогичные производным иодидов РЗЭ, а у ацетамидных комплексных соединений бромида неодима, бромида и хлорида самария в кристаллической структуре появляется дополнительная внешнесферная молекула воды: [Nd(AA),(H<sub>2</sub>O),]Br,·H<sub>2</sub>O, [Sm(AA),(H<sub>2</sub>O),]Br,·H<sub>2</sub>O и [Sm(AA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O [12, 13]. Форма координационных полиэдров переходная между тетрагональной антипризмой и додекаэдром, КЧ 8. Нами также синтезирован и изучен комплекс хлорида иттрия состава [Y(AA)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> [14]; установлено, что хлорид-ионы не входят в состав внутренней сферы комплекса, а координация ацетамида в комплексном катионе осуществляется через атомы кислорода; координационный полиэдр представляют собой искаженную пентагональную бипирамиду (КЧ 7). Сведения о комплексных соединениях других хлоридов и бромидов РЗЭ с ацетамидом в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – синтез и исследование строения ацетамидных комплексов хлорида и бромида лантана, хлоридов неодима, гольмия и эрбия.

#### Экспериментальная часть

Для получения комплексных соединений хлорида и бромида лантана, хлоридов неодима, гольмия и эрбия использовали ацетамид  $CH_3CONH_2$  квалификации «хч» и препараты  $LaBr_3 \cdot 7H_2O$  и  $LnCl_3 \cdot 7H_2O$ (Ln = La, Nd, Ho, Er), синтезированные из соответствующих оксидов или карбонатов лантанидов (TУ 6-09-4770-79) по реакции с бромоводородной кислотой («чда»), либо хлороводородной кислотой «хч», взятыми в 35–40%-ном избытке. Полученные растворы галогенидов выпаривали при нагревании до начала выделения кристаллов, охлаждали, отделяли кристаллы от маточного раствора вакуумным фильтрованием на пористом стеклянном фильтре и выдерживали в эксикаторе над гидроксидом калия до постоянной массы.

Синтез ацетамидных комплексных соединений вели, смешивая гептагидраты галогенидов лантанидов и ацетамид в мольных соотношениях 1:4 и 1:6. Для гомогенизации раствора добавляли несколько капель воды. Из полученных прозрачных растворов через 2–3 недели выпадают кристаллы, форма которых отвечает комбинации призмы и пинакоида: бесцветные (La), сиреневого (Nd), розового (Ег) или светло-желтого (Ho) цвета. Кристаллы гигроскопичны и расплываются во влажном воздухе. Однако длительное выдерживание их в эксикаторе над оксидом фосфора(V) приводит к выветриванию и в дальнейшем – к потере части воды.

Содержание металла в кристаллогидратах соответствующих галогенидов контролировали трилонометрическим методом [15]; содержание азота, углерода и водорода определяли на элементном анализаторе CHNS Flash EA1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия). Ошибка определения составляла 0.2–0.3% для С, H, N. Состав соединений, полученных при обоих соотношениях исходных реагентов, оказался одинаковым, молярное отношение LnX<sub>1</sub>: AA (X – Cl, Br) равно 1:4.

Полученные соединения отвечают формулам, приведенным в табл. 1, а именно:  $[La(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O$  (I),  $[Nd(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O$  (II),  $[Ho(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O$  (III),  $[Er(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O$  (IV),  $[La(AA)_4(H_2O)_4]Br_3 \cdot H_2O$  (V).

Отклонения в содержании Ln, N, C, H, возможно, обусловлены высокой гигроскопичностью веществ.

ИК-спектры поглощения синтезированных комплексов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55, «Bruker» (Германия).

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получали при комнатной температуре на дифрактометре CAD-4 [16], AgK<sub>a</sub>-( $\lambda$ =0.56087 Å) или MoK<sub>a</sub>-излучение ( $\lambda$ =0.71072 Å), графитовый монохроматор,  $\omega/\theta$ -сканирование. Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов  $\theta$  = 11–12°. Поправка на поглощение сделана методом  $\Psi$ -сканирования отдельных рефлексов.

Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [17]. Все последующие расчеты выполняли в рамках комплекса программ SHELX97 [18]. Кристаллическую

			w <sub>i</sub> (рассчитано)% / w <sub>i</sub> (найдено)%					
Соединение	Соединение Эмпирическая формула		С	Н	Ν	Ln		
I	$\mathrm{C_8H_{30}Cl_3LaN_4O_9}$	571.62	<u>16.80</u> 18.0	<u>5.25</u> 4.70	<u>9.80</u> 10.2	<u>24.31</u> 24.3		
II	$C_8H_{30}Cl_3N_4NdO_9$	576.95	<u>16.65</u> 17.1	<u>5.20</u> 5.18	$\frac{9.71}{10.0}$	<u>25.01</u> 24.2		
III	$C_8H_{30}Cl_3HoN_4O_9$	597.64	<u>16.07</u> 16.3	<u>5.02</u> 4.98	<u>9.38</u> 9.62	<u>27.67</u> 27.2		
IV	$C_8H_{30}Cl_3ErN_4O_9$	599.97	<u>16.01</u> 15.7	$\frac{5.00}{4.80}$	<u>9.34</u> 9.76	<u>27.89</u> 28.1		
V	$C_8H_{30}Br_3LaN_4O_9$	705.00	<u>13.62</u> 14.4	<u>4.26</u> 3.48	<u>7.95</u> 8.30	<u>19.71</u> 19.5		

Габлица	1. Результаты	химического	анализа	[La(AA)	4(H,O)]]Cl	,·H,O (I	I), [Nd(AA	$(H_{2}O)_{4}(H_{2}O)_{4}$	Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> C	) (II),
	[Ho(A	$(\mathrm{H}_2\mathrm{O})_4$ $[\mathrm{Cl}_3]$	$\cdot H_2O(III)$	, [Er(AA	$\tilde{J}_4(\tilde{H}_2O)_4]C$	$\hat{l}_3 \cdot \hat{H}_2 O($	<b>IV</b> ), [La(A	$\vec{A}_4(\tilde{H}_2O)$	₄]Br <sub>3</sub> ·Ĥ <sub>2</sub>	0 (V)

структуру определяли прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода в молекулах ацетамида вводили в вычисленные позиции и включали в уточнение методом наездника. Водородные атомы воды из остаточной электронной плотности обнаружить не удалось, их корректный расчёет невозможен. Все последующие расчеты выполняли в рамках программы SHELXTL PLUS 5.0 [19]. Визуализацию структур соединений выполняли с помощью программы Mercury [20]. Кристаллографические характеристики представлены в табл. 2.

Кривые ДТГ снимали на дериватографе Q-D1500 в интервале температур 20–500°С при скорости нагревания около 5°С /мин. Разложение соединений начинается при температуре 62–85°С, и проходит в несколько трудноразделимых этапов. В конечном итоге это приводит к образованию аморфных смесей оксидов и оксогалогенидов соответствующих лантанидов.

#### Результаты и их обсуждение

Как видно из представленных данных, впервые синтезированные нами комплексы I–V в основном сходны с изученными ранее ацетамидными комплексами галогенидов других лантанидов аналогичного состава.

ИК-спектры исследуемых комплексов I –V оказались в основном однотипными (табл. 3).

Характер ИК-спектров позволяет сделать предварительные выводы о типе координации лиганда. Так, смещение полос поглощения при 1606 и 1672 см<sup>-1</sup>, включающих валентные колебания связей СО и деформационные колебания NH<sub>2</sub>, в сторону более низких частот (соответственно, 1597–1600 и 1652–1661 см<sup>-1</sup>), можно объяснить ослаблением связи СО в результате образования связи лиганда с металлом через атом кислорода [1, 6].

Отсюда следует вывод о координации ацетамида атомами РЗЭ через атом кислорода карбонильной группы.

РСА кристаллов показал, что в структуре I–V присутствуют комплексные катионы  $[Ln(H_2O)_4(AA)_4]^{3+}$ , КЧ равно 8 (рис. 1 и 2). Ацетамид координируется через атом кислорода, галогенид-ионы не входят во внутреннюю сферу комплекса и удерживаются в структуре водородными связями; в кристаллах присутствует дополнительно внешнесферная молекула воды.



Рис. 1. Структура  $[Ho(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O.$ 



**Рис. 2.** Элементарная ячейка  $[Ho(AA)_4(H_2O)_4] Cl_3 H_2O.$ 

Известно [21], что из всех возможных полиэдров для комплекса состава [М(монодентатный лиганд А)<sub>4</sub>(монодентатный лиганд В)<sub>4</sub>] наиболее устойчивы квадратная антипризма, двухшапочная тригональная призма и додекаэдр. Чтобы определить форму координационного полиэдра, можно использовать известный критерий

Π			Значение		
Параметр	Ι	II	III	IV	V
Эмпирич. формула	C <sub>8</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> LaN <sub>4</sub> O <sub>9</sub> '	C <sub>8</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NdO <sub>9</sub> '	C <sub>8</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> HoN <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> ErN <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>3</sub> LaN <sub>4</sub> O <sub>9</sub> '
Мол. масса	571.62	576.95	597.64	599.97	705.00
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Простр. группа	$P 2_{l/n}$	$P 2_{l/n}$	$P 2_{l/n}$	$P 2_{l/n}$	$P 2_{l/n}$
<i>a</i> , Å	10.398(3)	10.3241(18)	10.2136(3)	10.2052(5)	10.582(2)
<i>b</i> , Å	14.597(5)	14.5674(17)	14.5671(4)	14.5671(5)	15.086(4)
<i>c</i> , Å	15.328(5)	15.2525(19)	15.1730(6)	15.1460(8)	15.595(4)
α, град.	90	90	90	90	90
β, град.	99.86(3)	99.636(12)	99.242(3)	99.171(4)	99.31(3)
ү, град.	90	90	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2292.0(12)	2261.5(6)	2228.17(13)	2222.82(18)	2456.7(11)
<i>Т</i> , К	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Z	4	4	4	4	4
ρ <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.657	1.695	1.782	1.793	1.906
Излучение	AgK <sub>α</sub>	$AgK_{\alpha}$	MoK <sub>α</sub>	MoK <sub>α</sub>	$AgK_{\alpha}$
μ(К <sub>α</sub> ), мм <sup>-1</sup>	1.187	1.424	3.952	4.178	3.554
Область углов θ, град.	1.531-21.968	1.536-20.969	3.901-30.709	3.903-30.673	1.492-19.976
Область индексов	<i>−</i> 13≤ <i>h</i> ≤ 13;	<i>−</i> 13≤ <i>h</i> ≤ 12;	<i>−</i> 12 <i>≤h≤</i> 14;	<i>−</i> 14 <i>≤h≤</i> 5;	$-12 \le h \le 12;$
h, k, l	$-17 \le k \le 19;$	$0 \le k \le 18;$	$-13 \le k \le 20;$	$-20 \le k \le 20;$	$-18 \le k \le 18;$
	$-18 \le l \le 20$	$0 \le l \le 19$	$\frac{-21 \ge l \ge 21}{0.25 \times 0.22 \times 0.20}$	$-6 \le l \le 21$	$\frac{0 \le l \le 18}{0.20 \times 0.20 \times 0.20}$
Размеры кристалла, мм	0.30×0.30×0.30	0.30×0.30×0.30	0.23×0.22×0.20	0.21×0.19×0.17	0.30×0.30×0.30
Израдионни странаций	3092	4908	0794	2812	4049
пезависимых отражении	4807	4137	4234	3812	3807
кол-во отражении с $I \ge 2\sigma(I)$	4807	4137	4234	3812	3807
Кол-во отражений в МНК/кол-во уточняемых параметров	5692/271	4908/271	6794/271	6634/271	4649/261
GooF	1.075	1.068	0.817	0.800	1.024
R-фактор [ $I \ge 2\sigma(I)$ ], R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub>	0.0452/0.0362	0.0428/0.0325	0.0715/0.0413	0.0898/0.0488	0.0464/0.0339
$\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min}$ , $3 / Å^3$	1.305/-1.163	1.149/-1.205	3.796/-2.926	3.676/-3.319	1.172/-0.699

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, детали рентгендифракционного эксперимента и уточнения структуры комплексов I–V

# Таблица 3. Частоты (см<sup>-1</sup>) максимумов основных полос поглощения в ИК-спектрах ацетамида АА и комплексных соединений I–V

AA	Ι	II	III	IV	V	Отнесение основных полос поглощения
1048	1048	1048	1048	1048	1048	v <sub>s</sub> (CN)
1150	1148	1150	1138	1142	1138	$\rho(\mathrm{NH}_2)$
1396	1399	1401	1401	1397	1401	v(CN)
1450	1471	1469	1468	1466	1468	$\delta(CH_3)$
1606	1600	1605	1600	1597	1600	$\delta(\text{NH}_2)+v(\text{CO})$
1672	1659	1661	1657	1652	1657	$v(CO) + \delta(NH_2) + \delta(HOH)$
2820	2786 2851 2920	2798 2923	2778	2787 2853 2924	2778	v(CH)
3202	3211	3209	3193	3212	3193	v(OH) + v(NH)
33/4	3351	3351	5555	3366	3355	

[22], основанный на измерении двугранных углов между гранями, пересекающимися по ребрам типа b;  $\delta$ -критерий позволяет установить образование додеказдра, квадратной антипризмы либо тригональной призмы с двумя дополнительными вершинами над центрами двух прямоугольных граней. В додеказдре в вершинах типа Aсходятся по 4, а в вершинах типа B – по 5 ребер; ребра b связывают вершины типа B. Соответствующие углы между гранями в идеальных полиздрах должны иметь значения, приведенные в табл. 4.

Результаты измерения двугранных углов для изученных нами комплексов I–V, приведенные в табл. 5, указывают на сложную форму координационных полиэдров, промежуточную между додекаэдром и двухшапочной тригональной призмой.

Структурные характеристики комплексного ка-

Таблица 4. Значения углов δ (град.) идеальных полиэдров

Вид полиэдра	δ1	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$
Идеальный додекаэдр	29.5	29.5	29.5	29.5
Тригональная призма	0	21.7	48.2	48.2
Антипризма	0	0	52.5	52.5

Таблица 5. Значения углов б (град.) исследуемых соединений

Соединение	δ1	$\delta_2$	δ3	$\delta_4$
$[La(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O (I)$	18.75	23.39	42.17	44.16
$[Nd(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O (II)$	18.27	21.93	43.10	44.16
$[Ho(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O$ (III)	17,95.	24.56	35.41	38.45
$[Er(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O (IV)$	22.13	25.98	34.84	35.77
$[La(AA)_4(H_2O)_4]Br_3 \cdot H_2O(V)$	22.69	27.05	39.00	41.50

Таблица 6. Значения некоторых длин связей d, Å для комплексов I–V

			Значение, Å		
Связь	Ι	II	III	IV	V
Ln(1) - O(1)	2.53(8)	2.46(2)	2.31(8)	2.30(3)	2.518(4)
Ln(1) - O(2)	2.50(4)	2.46(3)	2.32(2)	2.31(6)	2.504(4)
Ln(1) - O(3)	2.51(8)	2.49(2)	2.34(1)	2.33(3)	2.519(4)
Ln(1) - O(4)	2.51(4)	2.43(3)	2.32(2)	2.31(8)	2.507(3)
Ln(1) - O(5)	2.44(1)	2.40(2)	2.36(9)	2.35(5)	2.440(3)
Ln(1) - O(6)	2.46(1)	2.40(2)	2.35(8)	2.35(1)	2.447(3)
Ln(1) - O(7)	2.44(3)	2.38(2)	2.37(1)	2.35(9)	2.455(4)
Ln(1) - O(8)	2.43(4)	2.37(2)	2.35(6)	2.34(5)	2.437(4)
N(5) - C(51)	1.29(9)	1.33(9)	1.30(2)	1.28(6)	1.309(7)
C(51) – C(52)	1.48(1)	1.35(8)	1.49(4)	1.54(4)	1.466(8)
N(6) - C(61)	1.30(4)	1.32(2)	1.30(6)	1.32(4)	1.308(6)
C(61) – C(62)	1.48(3)	1.38(5)	1.50(2)	1.50(1)	1.463(8)
N(7) - C(71)	1.29(8)	1.25(5)	1.31(1)	1.30(9)	1.292(6)
C(71) – C(72)	1.49(1)	1.480	1.47(2)	1.47(1)	1.483(7)
N(8) – C(81)	1.30(6)	1.28(2)	1.31(5)	1.32(3)	1.292(7)
C(81) – C(82)	1.48(7)	1.50(9)	1.49(1)	1.46(8)	1.503(8)

тиона можно использовать для оценки характера химической связи металл–ацетамид [9, 10]. Так, в случае чисто ковалентной связи перекрывание электронных облаков между металлом и *sp*<sup>2</sup>-гибридизованной орбиталью кислорода будет оптимальным, если угол М–О–С близок к 120°, и при этом катион металла лежит в плоскости амидного лиганда (метильная группа ацетамида не рассматривается). Если связь чисто ионная, то оптимальное взаимодействие отвечает расположению атома металла на векторе дипольного момента лиганда, а именно, когда угол М–О–С равен 154° и расстояние между атомами металла и кислорода близко к 2.50 Å. Сравнивая результаты определения углов Ln–O–C в структуре ацетамидных комплексов иодидов лантанидов с этими предельными значениями для М–О–С, авторы [8] указывают на преимущественно ионный

Vaca			Значение (град.)		
УТОЛ	I	II	III	IV	V
Ln(1) - O(5) - C(51)	154.5(3)	156.3(4)	169.5(4)	168.9(1)	156.0(9)
Ln(1) - O(6) - C(61)	155.1(7)	150.4(8)	156.1(1)	156.2(1)	158.0(9)
Ln(1) - O(7) - C(71)	155.5(3)	174.7(1)	155.5(1)	155.2(7)	156.3(6)
Ln(1) - O(8) - C(81)	173.3(2)	154. 7(9)	154.6(7)	153.9(8)	170.1(8)

**Таблица 7.** Отдельные валентные углы (град.) в структуре комплексов I–V

характер химической связи лантанид – ацетамид в комплексных катионах  $[Ln(AA)_4(H_2O)_4]^{3+}$ .

Анализируя данные по длинам связей Ln – O (табл. 6) и значениям углов Ln–O–C (табл. 7) для изученных нами комплексов I–V, мы сделали вывод, что эти объекты исследования тоже могут быть рассмотрены с помощью перечисленных выше критериев.

Установлено, что для комплексов I–V углы Ln–O–C принимают значения от 154 до 173° (табл. 7). Очевидно, в синтезированных нами соединениях, так же как в комплексе  $[Ln(AA)_4(H_2O)_4]$  I<sub>3</sub> [7, 8], связь металл–лиганд обладает существенной степенью ионности.

Таким образом, ацетамидные комплексы хлоридов и бромидов лантана, неодима, гольмия и эрбия имеют большое сходство с аналогичными комплексами иодидов этих элементов, но отличаются наличием дополнительной внешнесферной молекулы воды. Не исключено, что это обусловлено стерическим фактором (меньшими размерами хлорид- и бромид-ионов, по сравнению с иодид-ионом).

Соединения I–V характеризуются большим числом водородных связей в структуре, длина которых составляет 2.10–2.66 Å.

Термическое разложение соединений начинается при температуре 62–85°С и проходит в несколько трудноразделимых этапов. По результатам исследования разложения соединений при нагревании нами сделан вывод о постепенном отщеплении воды (сначала внешнесферной, а затем части внутрисферной) с одновременным отщеплением и последующим разложением АА. Этот процесс, очевидно, сопровождается высокотемпературным гидролизом, приводящим к отщеплению хлороводорода (или бромоводорода) и образованию основной соли. Последующее нагревание ведет к отщеплению конституционной воды и переходу

#### Список литературы:

1. Clement O., Rapko B.M., Hay B.P. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 170. P. 203–243. doi:10.1016/ S0010-8545(98)00066-6.

2. Erxleben A., Mutikainen I., Lippert B. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994. V. 24. P. 3667–3675. doi: 10.1039/DT9940003667.

3. Жолалиева З.М., Сулайманкулов К.С., Ногоев К.Н// Журн. неорг. химии. 1976. Т. 21. № 8. С. 2290–2293.



гидроксопроизводных в оксопроизводные. В конечном итоге при 500–520°С образуются смеси оксидов и оксохлоридов (оксобромидов) соответствующих лантанидов, имеющие аморфную структуру.

Таким образом, мы можем предложить общую схему разложения исследованных ацетамидных комплексов хлоридов и бромидов РЗЭ.

Термогравиметрические данные подтверждают наличие внешнесферной воды, слабо связанной в кристаллической структуре комплексных соединений.

#### Выводы

Синтезированы и изучены пять ранее не описанных комплексных соединений РЗЭ, установлен их состав и строение. Обнаружено присутствие в кристаллах дополнительной внешнесферной молекулы воды. Обсуждены особенности структуры кристаллических ацетамидных производных галогенидов редкоземельных элементов и характер их термического разложения.

#### **References:**

1. Clement O., Rapko B.M., Hay B.P // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 170. P. 203–243. doi:10.1016/ S0010-8545(98)00066-6.

2. Erxleben A., Mutikainen I., Lippert B. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994. V. 24. P. 3667–3675. doi: 10.1039/DT9940003667.

3. Zholalieva Z.M., Sulajmankulov K.S., Nogoev K.N. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1976

4. Айтимбетов К., Сулайманкулов К., Батюк А.Г., Исмаилов М // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 3153–3155.

5. Ашимкулова Г.А., Ногоев К.Н., Сулайманкулов К.С. // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. № 9. С. 2588–2590.

6. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Малиновская Г.О., Голубев Д.В., Кравченко В.В., Рукк Н.С. // Коорд. хим. 2009. Т. 35. № 7. С. 556–560.

7. Голубев Д.В., Альбов Д.В., Кравченко В.В., Аликберова Л.Ю., Рукк Н.С. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. С. 820–827.

8. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 21. P. 3758–3766.

9. Hay B.P., Hancock R.D. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 212. P. 61–68.

10. Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5887–5894.

11. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Зайцева М.Г. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 83–88.

12. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Вергелес М.И., Федорова Г.А., Кравченко В.В. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 5. С. 5–12.

13. Аликберова Л.Ю., Д.В. Альбов, А.С. Бушмелева, Г.А. Федорова, В.В. Кравченко // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 64–68.

14. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Зайцева М.Г., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. // Коорд. химия. 2012. Т. 38. № 4. С. 251–255.

15. Patrovsky V. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.

16. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Vertion 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius. 1989.

17. Farrugia L.J // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.

18. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen. 1997; Acta Crystallogr. Sect. A 64 (2008) 112.

19. SHELXL-2013, Acta Crystallogr. Sect. C 71 (2015) 3.

20. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Macrae C.F., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., Van De Streek J. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–457.

21. Киперт Д. Неорганическая стереохимия: пер с англ. М.: Мир, 1985. 280 с.

22. Порай-Кощиц М.А., Асланов Л.А. // Журн. структ. химии. 1972. Т. 13. № 2. С. 266–271.

V. 21. № 8. P. 2290–2293.

4. Ajtimbetov K., Sulajmankulov K., Batyuk A.G., Ismailov M. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. V. 19. № 9. P. 2588–2590.

5. Ashimkulova G.A., Nogoev K.N., Sulajmankulov K.S. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1974. V. 19. № 9. P. 2588–2590.

6. Alikberova L.Yu., Al'bov D.V., Malinovskaya G.O., Golubev D.V., Kravchenko V.V., Rukk N.S. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2009. V. 35. № 7. P. 556–560.

7. Golubev D.V., Al'bov D.V., Kravchenko V.V, Alikberova L.Yu., Rukk N.S. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2010. V. 36. P. 820–827.

8. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 21. 3758–3766.

9. Hay B.P., Hancock R.D. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 212. P. 61–68.

10. Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5887–5894.

11. Alikberova L.YU., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Fedorova G.A., Zajceva M.G. // Vestnik MITKHT. 2013. V. 8. № 5. P. 83–88.

12. Alikberova L.YU., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Vergeles M.I., Fedorova G.A., Kravchenko V.V. // Fine Chem. Tech. 2015. V. 10.  $N_{\odot}$  5. P. 5–12.

13. Alikberova L.YU., D.V. Al'bov, A.S. Bushmeleva, G.A. Fedorova, V.V. Kravchenko // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2013. V. 8. № 2. P. 64-68.

14. Alikberova L.YU., Al'bov D.V., Kibal'nikov
P.S., Zajceva M.G., Kravchenko V.V, Fedorova G.A.,
Rukk N.S. // Russian Journal of Coordination Chemistry.
2012. V.38. № 4. P. 251–255.

15. Patrovsky V. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305-3308.

16. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Vertion 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius. 1989.

17. Farrugia L.J // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.

18. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97.

Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen. 1997; Acta Crystallogr. Sect. A 64 (2008) 112.

19. SHELXL-2013, Acta Crystallogr. Sect. C 71 (2015) 3.

20. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Macrae C.F., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., Van De Streek J. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–457.

21. Kipert D. Neorganicheskaya stereokhimiya (Inorganic stereochemistry) (trans. by Eng.). M.: Mir, 1985. 280 p.

22. Poraj-Koshchic M.A., Aslanov L.A. // Journal of structural chemistry. 1972. V. 13. № 2. P. 266–271.

УДК 544.02; 54-31

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ТИТАНА

# В.В. Новопашин<sup>1</sup>, начальник лаборатории, Л.А. Скворцов<sup>1,@</sup>, главный научный сотрудник, М.И. Скворцова<sup>2</sup>, заведующий кафедрой

<sup>1</sup>АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха», Москва, 117342 Россия; <sup>2</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия <sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: lskvortsov@amail.com

Показано, что при напылении пленок диоксида титана методом реактивного термоиспарения использование ионизированного кислорода существенно влияет на величину коэффициента поглощения в них лазерного излучения, который измерялся с помощью метода фототермической радиометрии. С целью получения пленок с минимальным коэффициентом поглощения особое внимание уделяется оптимизации параметров метода. Показано, что с ростом степени ионизации кислорода наряду со снижением коэффициента поглощения происходит его стабилизация. Экспериментально установлено, что отклонение состава материала пленок от стехиометрического оказывает различное влияние на поглощение в них излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазона спектра. Обсуждаются возможные механизмы поглощения на различных длинах волн излучения из указанного спектрального диапазона.

**Ключевые слова:** диоксид титана, реактивное термоиспарение, активированное реактивное термоиспарение, электронно-лучевое испарение, поглощение, стехиометрия состава, фототермическая радиометрия.

# STUDY OF MECHANISMS OF LIGHT ABSORPTION IN TITANIUM DIOXIDE FILMS

# V.V. Novopashin<sup>1</sup>, L.A. Skvortsov<sup>1,@</sup>, M.I. Skvortsova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>M.F. Stelmakh Research Institute «Polus», Moscow, 117342 Russia <sup>2</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia <sup>®</sup>Corresponding author e-mail: lskvortsov@gmail.com

This work is devoted to comparison of optical absorption value of titanium dioxide coatings obtained by means of reactive thermal evaporation (RTE) and its activated species (ARTE), as well as to study on the dependence of the absorption coefficient of the coatings on the process parameters. Special attention is paid to the study of the influence of the films nonstoichiometry on absorption in the visible and near-infrared ranges of the spectrum. The results allow concluding that the dominant mechanism responsible for absorption in titanium dioxide films in the near-infrared range of the spectrum is the deviation from the stoichiometric composition. This deviation is caused by the presence of defects in the coating structure such as oxygen vacancies (ions  $Ti^{3+}$ ), which are seen as electron traps. As oxygen pressure and ionic current increase, the absorption of titanium dioxide films is reduced, and films with a composition closer to stoichiometric are obtained. In turn, the absorption of titanium dioxide in the visible spectrum (at wavelengths of 532 nm and 670 nm) has less to do with defects in stoichiometry, in contrast to contaminating impurities contained in the starting material, in the vacuum chamber and in the jet gas.

*Keywords:* titanium dioxide, reactive thermal evaporation, activated reactive thermal evaporation, electron beam evaporation, absorption, stoichiometry, photothermal radiometry.

#### Введение

Пленки диоксида титана TiO<sub>2</sub> широко применяются для получения различных типов интерференционных покрытий в оптическом приборостроении и квантовой электронике [1-3]. Покрытия на основе ТіО, отличаются высокой механической прочностью, химической устойчивостью, обладают повышенной адгезией к подложке. Наиболее распространенным и простым методом нанесения тонкопленочных покрытий из диоксида титана является метод реактивного термоиспарения (РТИ). Однако оптическое качество получаемых с помощью метода РТИ покрытий заметно уступает качеству покрытий диоксида титана, получаемых с помощью других методов например, методом электронно-лучевого испарения (ЭЛИ), методами распыления мишени ионным пучком или магнетронным распылением. Перечисленные методы, основанные на распылении материала мишени ионами, позволяют получать пленки с поликристаллической структурой, обладающие более высокой стабильностью и меньшими оптическими потерями. Однако эти методы являются менее производительными, более сложными и экономически более затратными. чем РТИ.

Известно [1], что эффективность процесса осаждения испаренных веществ значительно возрастает при повышении реакционной способности частиц пара. Один из возможных способов повышения реакционной способности заключается в том, что ионы одного из взаимодействующих компонентов (кислорода) создают с помощью тлеющего разряда, через который проходят частицы других компонентов (молекулы исходного материала покрытия, например, TiO). Такой метод называется активированным реактивным термоиспарением (АРТИ) [4-6]. С его помощью можно получать тонкопленочные покрытия из диоксида титана, близкие по величине оптических потерь к пленкам, полученным с помощью методов ЭЛИ или ионного распыления, особенно в ближнем инфракрасном диапазоне спектра.

Следует подчеркнуть, что в литературе, посвященной получению качественных оптических пленок на основе диоксида титана, отсутствуют систематизированные сравнительные данные о поглощении в тонкопленочных покрытиях в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра и факторах, влияющих на него. Сравнительное исследование спектральной зависимости поглощения тонкопленочных покрытий диоксида титана, полученных с помощью методов РТИ и АРТИ, позволит, на наш взгляд, установить факторы, определяющие механизм поглощения в покрытиях диоксида титана.

Целью настоящей работы является сравнение величин оптического поглощения в покрытиях диоксида титана, полученных методами РТИ и АРТИ, а также выявление его зависимости от параметров технологического процесса. Особое внимание уделено установлению влияния нестехиометрии состава пленок на поглощение в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра. Так как поглощение в пленках TiO<sub>2</sub> в значительной степени определяет лазерную прочность многослойных покрытий на их основе [7], то актуальность настоящей работы несомненна.

#### Экспериментальная часть

Исследуемые пленки диоксида титана напыляли на плоские полированные подложки из плавленого кварца. Исходным материалом для получения пленок служили таблетки монооксида титана TiO, полученные различными способами.

Измерение поглощения в однослойных пленках  $TiO_2$  осуществляли на четырех длинах волн излучения (1340, 1064, 670 и 532 нм). Чтобы исключить влияние распределения электрического поля внутри пленки на результат измерений, на стеклянные подложки наносили покрытия одинаковой оптической толщины для каждой из указанных выше длин волн излучения (оптическая толщина  $\lambda/4$ ).

Источниками излучения с длинами волн генерации 1340 и 1064 нм служили лазер на ортоалюминате иттрия с неодимом (YAlO<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup>) и лазер на алюмоиттриевом гранате с неодимом (YAG:Nd<sup>3+</sup>), соответственно. Лазеры работали в режиме акустооптической модуляции добротности резонатора, частота повторения импульсов во всех случаях составляла 10 кГц. Средняя мощность излучения на основной длине волны генерации ~ 60 Вт. Излучение с длинами волн генерации 670 и 532 нм получали путем внутрирезонаторного преобразовании во вторую гармонику основного излучения YAlO<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup> и YAG:Nd<sup>3+</sup> лазеров, средняя мощность излучения второй гармоники ~ 5 Вт. Преобразование частоты основного излучения во вторую гармонику осуществляли путем размещения внутри резонаторов лазеров стандартного кристалла КТіОРО<sub>4</sub> (КТР). Во всех случаях лазеры работали в режиме одной поперечной ТЕМоомоды. При этом специальные меры по оптимизации коэффициента преобразования во вторую гармонику с целью его увеличения не предпринимались.

Потери на поглощение в исследуемых покрытиях измеряли с помощью метода лазерной фототермической радиометрии (ЛФТР) [8–11].

Для увеличения эффективности сбора теплового излучения на приемной площадке фотоприемника, в качестве которого использовали охлаждаемый одноэлементный ИК-фотоприемник на основе тройного твердого раствора CdHgTe, в схеме измерений применяли два внеосевых параболических зеркала, как это сделано в [12] (см. рис. 1). Калибровку регистрируемого фототермического сигнала в единицах коэффициента поглощения производили в соответствии с методикой, описанной в [11].

#### Результаты и их обсуждение

Метод лазерной фототермической радиометрии (ЛФТР) [8–11], с помощью которого измерялись потери на поглощение в исследуемых покрытиях, представляет собой альтернативу традиционным методам абсорбционной спектроскопии при измерении малых поглощений. Принципиальное отличие метода ЛФТР от пассивной радиометрии заключается в том, что в этом методе регистрируется производная потока теплового излучения по температуре, а не сама величина потока. Суть метода заключается в следующем. В процессе измерений исследуемый образец подвергается воздействию периодически следующих импульсов лазерного излучения. Вследствие частичного поглощения лазерного излучения и выделения при этом тепла имеет место модуляция температуры поверхности и регистрируемого теплового сигнала на частоте повторения лазерных импульсов. При этом регистрируемый сигнал теплового излучения зависит от квазипериодической флуктуации температуры, линейно связанной с величиной поглощения. Метод обладает существенно большей чувствительностью, чем спектрофотометрические методы, основанные на измерении пропускания, поскольку он связан с непосредственным измерением поглощенного тепла, а не с измерением малых изменений сигнала на фоне большой величины. Так, в работе [11] отмечается, что метод ЛФТР позволяет измерять потери на поглощение в покрытиях, составляющие ~ 0.001% и менее.

Схема экспериментальной установки для измерения малых поглощений в оптических покрытиях с помощью метода ЛФТР показана на рис. 1.

В работе исследованы зависимости коэффициентов поглощения от парциального давления кислорода  $p_{0_2}$ , плотности ионного тока *j* при работе с ионизированным кислородом, скорости осаждения пленки *v*, температуры подложки *T*. На рис. 2 представлены зависимости коэффициента поглощения  $\alpha$ от плотности ионного тока *j*.

Ионный ток измеряли путем помещения в поток ионизированного кислорода специального зонда. В процессе напыления расстояние от испарителя до зонда равнялось расстоянию от испарителя до подложек. Из приведенных на рис. 2 кривых видно, что зависимость  $\alpha(j)$  более резко выражена для поглощения, измеренного на длине волны 1064 нм, чем в видимом диапазоне. При этом на всех длинах волн с увеличением плотности тока *j* наблюдается ожидаемое снижение коэффициента поглощения  $\alpha$ . Начи-



- **Рис. 1.** Схема установки для измерения малых поглощений в покрытиях методом ЛФТР:
- лазер; 2 поляризатор; 3 акустооптический модулятор; 4, 5, 6 – поворотные зеркала;
   7, 8 – внеосевые параболические зеркала;
- 9 тепловое излучение; 10 фотоприемник HgCdTe; 11 – образец; 12 – предусилитель;

13 – синхронный детектор; 14 – компьютер [12].



Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$ в пленках TiO<sub>2</sub>, измеренного на длинах волн излучения 1064 (1) и 532 (2) нм, от плотности *j* ионного тока (сплошная кривая –  $p_{0_2} = 1.5 \cdot 10^4$  мбар, штриховая кривая –  $p_{0_2} = 3.0 \cdot 10^4$  мбар; температура подложки  $T = 200^{\circ}$ С, скорость осаждения пленок v = 0.45 нм/с<sup>2</sup>).

ная с j = 25.0 мА/см<sup>2</sup>, величина  $\alpha$  стабилизируется, и дальнейший рост плотности тока не приводит к ее заметному снижению при прочих неизменных параметрах.

Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что при плотности тока, превышающей значение  $j = 25.0 \text{ мA/см}^2$ , достигается максимальная сте-

пень окисления пленок диоксида титана, при которой минимальные величины поглощения в ближнем ИК- и в видимом диапазоне спектра существенно отличаются друг от друга. Это может быть только в том случае, если основные механизмы поглощения в указанных спектральных интервалах различны. Обращает на себя внимание и тот факт, что давление кислорода оказывает заметно большее влияние на поглощение в ближнем ИК-, чем в видимом диапазоне спектра, что также подтверждает высказанную точку зрения.

Из рис. 2 также следует, что коэффициент поглощения  $\alpha(\lambda)$  слабо зависит от  $p_{0_2}$  при работе с ионизированным кислородом при j > (20.0-25.0) мА/см<sup>2</sup>. При этом основные экспериментальные результаты получены при  $p_{0_2} = (1.5-2.0) \cdot 10^4$  мбар, так как в этом диапазоне давлений получаются пленки, имеющие достаточно высокий показатель преломления (2.35–2.45).

На рис. 3 представлены зависимости коэффициента поглощения от скорости осаждения пленок.



Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения пленок  $TiO_2$  на длинах волн 1064 (1), 670 (2) и 532 (3) нм от скорости v осаждения пленок:  $p_{0,2} = 1.5 \cdot 10^{-4}$  мбар, j = 25.0 мА/см<sup>2</sup>,  $T = 200^{\circ}$ С.

Видно, что представленные кривые имеют достаточно выраженный минимум, соответствующий скорости осаждения примерно 0.45 нм/с, при которой достигается наименьшее значение коэффициента поглощения. Полученные зависимости можно объяснить, если учесть, что с увеличением скорости роста пленки будет уменьшаться скорость процесса окисления молекул монооксида титана. В то же время при малых скоростях осаждения исходного материала молекулы кислорода успевают десорбироваться с поверхности подложки, прежде чем они вступят в реакцию окисления с исходными молекулами осаждаемого материала.

Следует подчеркнуть, что с уменьшением длины волны «провал» на кривых становится менее выраженным, и это обстоятельство однозначно свидетельствует в пользу предположения о влиянии стехиометрии состава пленки на коэффициент поглощения на разных длинах волн излучения. Вероятнее всего, в ближнем ИК-диапазоне спектра преобладающий вклад в коэффициент поглощения вносит отклонение состава пленки от стехиометрического. В видимом же диапазоне основной вклад в поглощение обусловлен содержащимися в исходном сырье посторонними включениями и примесями из инородного материала переменной валентности, например, Cr<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Кроме того, примеси могут быть связаны с загрязнениями, имеющимися в камере либо вносимыми при подаче реактивного газа.

Из приведенных на рис. 4 зависимостей коэффициента поглощения от температуры подложки следует, что при относительно невысокой плотности ионного тока коэффициент поглощения  $\alpha$  в пленках заметно увеличивается с ростом температуры. При увеличении *j* зависимость становится слабее и, начиная с *j* = 25.0 мА/см<sup>2</sup>, коэффициент поглощения  $\alpha$ практически не зависит от температуры при ее изменении от комнатной до 350°С.



Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения пленок  $\text{TiO}_2$  ( $\lambda = 1064 \text{ нм}$ ) от температуры подложки при разных значениях плотности ионного тока:  $p_{0,2} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ мбар}, v = 0.45 \text{ нм/c}^2.$ 

Как видно, при большой реакционной способности кислорода ( $j = 25 \text{ мA/см}^2$ ) даже при относительно небольших температурах подложки достигается минимальный коэффициент поглощения, причем состав пленок диоксида титана наиболее близок к стехиометрическому. При малой реакционной способности кислорода имеет место рост коэффициента поглощения при увеличении температуры подложки. По нашему мнению, рост коэффициента поглощения в пленках обусловлен увеличением скорости десорбции молекул кислорода при возрастании температуры подложки.

Спектральные зависимости усредненного коэффициента поглощения пленок диоксида титана, полученных методом РТИ, при наличии в камере нейтрального или ионизированного кислорода приведены на рис. 5.

В таблице приведены измеренные на рассматриваемых длинах волн излучения величины поглощения *A* и коэффициента поглощения α. В случае малых потерь на поглощение (A << 1) данные величины связаны друг с другом простым соотношением:

$$A = \alpha \cdot d = \alpha \cdot \lambda / 4n,$$

где *d* – геометрическая толщина пленки, *n* – показатель преломления.

При этом измеренные значения показателя преломления пленок имеют следующие значения:  $n_{(\lambda = 532 \text{ нм})} = 2.35; n_{(\lambda = 670 \text{ нм})} = 2.33; n_{(\lambda = 1064 \text{ нм})} = n_{(\lambda = 1340 \text{ нм})} = 2.30.$ 

Как видно из таблицы (третья строка), применение ионизованного кислорода в камере при нанесении пленок методом реактивного термоиспарения существенно уменьшает коэффициент поглощения



**Рис. 5.** Спектральная зависимость коэффициента поглощения в пленках TiO<sub>2</sub>

при  $p_{0_2} = 1.5 \cdot 10^{-4}$  мбар, v = 0.45 нм/с<sup>2</sup> и T = 200 °C.

Параметры поглощения пленок TiO<sub>2</sub>

Исхолный	Метод	n	Ионизация	$\lambda = 13$	40 нм	$\lambda = 1$	064 нм	$\lambda = 6$	70 нм	$\lambda = 53$	2 нм
материал	напыления	${{P}_{{0}_2}}$ , 10 <sup>-4</sup> мбар	кислорода	<i>A</i> , %	α, cm <sup>-1</sup>	<i>A</i> , %	α, cm <sup>-1</sup>	<i>A</i> , %	α, cm <sup>-1</sup>	<i>A</i> , %	α,см-1
TiO	РТИ	3	Нет	0.025	28.1	0.024	30.0	0.015	18.0	0.048	60.0
TiO	РТИ	1.5	Нет	0.040	45.0	0.040	48.0	0.05	62.0	0.055	69.0
TiO	РТИ	1.5	Есть	0.005	5.5	0.005	6.0	0.008	10.0	0.020	25.0
TiO <sub>2</sub>	ЭЛИ	1.5	Нет	0.004	5.0	0.004	5.6	0.007	9.2	0.018	22.0

в пленках  $TiO_2$ , приближая его значение к величине, характерной для электронно-лучевого напыления (последняя строка таблицы). Заметим, что относительная погрешность измерения не превышает  $\pm 10\%$  при доверительной вероятности 95%.

Существенно, что пленки диоксида титана с низким значением коэффициента поглощения могут быть получены на более простом и доступном оборудовании. При этом величина плотности ионного тока является дополнительным параметром, позволяющим целенаправленно влиять на оптические характеристики покрытий.

#### Выводы

Результаты работы позволяют сделать вывод, что доминирующим фактором, ответственным за поглощение пленок диоксида титана в ближнем ИК-ди-

#### Список литературы:

1. Maissel L.I., Glang R. Handbook of thin film technology. New York: McGraw-Hill, 1970. 800 p.

2. Rao K.N. // Opt. Eng. 2002. V. 41. P. 2357-2364.

3. Зверев Г.М., Левчук Е.А., Скворцов Л.А.// Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 2. С. 413–416.

4. Колодный Г.Я., Левчук Е.А., Мосиевский В.А., Новопашин В.В., Скворцов Л.А., Полетаев В.Н. // Электронная техника. Сер. 11. Лазерная техника и электроника. 1988. Т. 48. № 4. С. 100–105.

5. Narasimha K.R. // Proc. SPIE. 1989. V. 1019.

апазоне спектра, является отклонение их состава от стехиометрического, т.е. наличием в структуре пленок дефектов в виде кислородных вакансий (ионы  $Ti^{3+}$ ), которые рассматриваются как электронные ловушки [13, 14]. Сделанный вывод подтверждается тем, что при увеличении параметров  $P_{0_2}$  и *j* поглощение в пленках диоксида титана снижается, т. е. получаются пленки с составом, более близким к стехиометрическому. Полученный результат подтверждает высказанное в работах [15, 16] предположение о влиянии нестехиометрического состава пленок  $TiO_2$  на величину поглощения в них излучения.

В свою очередь, поглощение диоксида титана в видимом диапазоне спектра (на длинах волн 532 и 670 нм) связано как с дефектами стехиометрии, так и с загрязняющими примесями, вклад которых в общее поглощение возрастает с уменьшением длины волны.

#### References

1. Maissel L.I., Glang R. Handbook of thin film technology. New York: McGraw-Hill, 1970. 800 p.

2. Rao K.N. // Opt. Eng. 2002. V. 41. P. 2357-2364.

3. Zverev G.M., Levchuk E.A., Skvortsov L.A. // Kvantovaya elektronika (Quantum Electronics). 1977. V. 4. № 2. P. 413–416. (in Russ.)

4. Kolodny G.Ya., Levchuk E.A., Mosievsky V.A., Novopashin V.V., Skvortsov L.A., Poletaev V.N. // Elektronnaya tekhnika (Electronics Technic). Ser. 11. Lazernaya tekhnika i elektronika (Laser Technics and Thin Film Technologies III. P. 49-55.

- 6. Ebert J. // Thin Solid Films. 1980. V. 1. P. 43-47.
- 7. Зверев Г.М., Кудрявцева А.П., Михайлова

Т.Н., Наумов В.С., Пашков В.А., Скворцов Л.А. // Электронная техника. Сер. 11. Лазерная техника и электроника. 1979. Т. 2. С. 82–86.

8. Nordal P.E., Kanstad S. O. // Phys. Scr. 1979. V. 20. P. 659–663.

9. Зверев Г.М., Скворцов Л.А. // Известия АН СССР. Серия физическая. 1981. Т. 45. С. 644–646.

10. Santos R., Miranda L.C.M. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 4194-4199.

11. Лопаткин В.Н., Сидорюк О.Е., Скворцов Л.А. // Квантовая электроника. 1985. Т. 12. С. 339–346.

12. Mandelis A., Riopel Y. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2000. V. 18. № 2. P. 705–708.

13. Emeline A., Salinaro A., Ryabchuk V., Serpone N. // Int. J. Photoenergy. 2001. V. 3. P. 1–16.

14. Hoffmann M., Martin S., Choi W., Bahnemann D. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 69–96.

15. Зверев Г.М., Колядин С.А., Левчук Е.А., Скворцов Л.А.// Квантовая электроника. 1977. Т. 12. № 2. С.1882–1888.

16. Skvortsov L.A. // Quantum Electronics. 2010. V. 40. P. 59–63. Electronics). 1988. V. 48. Nº 4. P. 100–105. (in Russ.)

5. Narasimha K.R. // Proc. SPIE. 1989. V. 1019. Thin Film Technologies III. P. 49–55.

 Ebert J. // Thin Solid Films. 1980. V. 1. P. 43–47.
 Zverev G.M., Kudryavceva A.P., Mikhailova T.N., Naumov V.S., Pashkov V.A., Skvortsov L.A. // Elektronnaya tekhnika (Electronics Technic). Ser. 11. Lazernaya tekhnika I elektronika (Laser Technics and

8. Nordal P.E., Kanstad S. O. // Phys. Scr. 1979. V. 20. P. 659–663.

Electronics). 1979. V. 2. P. 82–86. (in Russ.)

9. Zverev G.M., Skvortsov L.A. // Izvestiya AN SSSR (Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics). 1981. V. 45. P. 644–646. (in Russ.)

10. Santos R., Miranda L.C.M. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 4194–4199.

11. Lopatkin V.N., Sidoryk O.E., Skvortsov L.A. // Kvantovaya elektronika (Quantum Electronics). 1985. V. 12. P. 339–346. (in Russ.)

12. Mandelis A., Riopel Y. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2000. V. 18. № 2. P. 705–708.

13. Emeline A., Salinaro A., Ryabchuk V., Serpone N. // Int. J. Photoenergy. 2001. V. 3. P. 1–16.

14. Hoffmann M., Martin S., Choi W., Bahnemann D. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 69–96.

15. Zverev G.M., Kolyadin S.A., Levchuk E.A., Skvortsov L.A. // Kvantovaya elektronika (Quantum

Electronics). 1985. V. 12. № 2. P. 1882–1888. (in Russ.)
16. Skvortsov L.A. // Quantum Electronics. 2010.
V. 40. P. 59–63.

УДК 678.6:539.4

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

### А.Б. Баранов<sup>1,@</sup>, аспирант, О.Е. Пексимов<sup>2</sup>, начальник лаборатории, Т.Н. Прудскова<sup>2</sup>, директор, Т.И. Андреева<sup>2</sup>, первый зам. генерального директора, И.Д. Симонов-Емельянов<sup>1</sup>, зав. кафедрой, Н.Л. Шембель<sup>1</sup>, старший научный сотрудник

<sup>1</sup>Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571, Россия <sup>2</sup>АО «Институт пластмасс», Москва, 111024, Россия

<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: qsefdesx@gmail.com

Исследованы реологические характеристики расплава полисульфонов отечественной марки ПСФ-190 и зарубежной Р-1700 в температурном интервале от 290 до 360°С. Впервые получены кривые термостабильности в широком диапазоне температур и предложены температурные режимы переработки исследованных полисульфонов. Дилатометрическим методом получены зависимости удельного объема и плотности в интервале температур от 23 до 320°С, рассчитаны константы уравнения состояния.

Ключевые слова: термопласты, полисульфоны, реологические характеристики.

# STUDY ON TECHNOLOGY CHARACTERISTICS MATERIALS BASED ON POLYSULFONE

# A.B. Baranov<sup>1,@</sup>, O.E. Peksimov<sup>2</sup>, T.N. Prudskova<sup>2</sup>, T.A. Andreeva<sup>2</sup>, I.D. Simonov-Emelyanov<sup>1</sup>, N.L. Shembel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia <sup>2</sup>JSC «Research Institute of Plastics», Moscow, 111024 Russia @Corresponding author e-mail: qsefdesx@gmail.com

The research covers rheological characteristics of melts of polysulfones of domestic brand PSF-190 and foreign P-1700 at temperatures ranging from 290 °C to 360 °C. For the first time curves of thermal stability over a wide temperature range were obtained, and temperature modes of processing the studied polysulfones were suggested. The dependencies of density and volume in the temperature range from 23 to 320 °C were obtained by the dilatometric method. Constants and coefficients of the state equation of linear thermal expansion were calculated.

#### Keywords: thermoplastics, polysulfone, rheological properties.

Полисульфоны (ПСФ) – теплостойкие термопластичные аморфные полимеры конструкционного назначения с температурой стеклования 190–230°С [1]. В АО «Институт пластмасс» был разработан отечественный полисульфон литьевой марки ПСФ-190, практически не уступающий по комплексу физико-механических, тепло-, и электрофизических характеристик зарубежным аналогам [2].

В настоящей статье приводятся данные по реологическим свойствам, дилатометрическим харак-

теристикам и термостабильности полисульфонов разных марок отечественного и зарубежного производства в широком интервале температур переработки и производства изделий различного назначения.

#### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны отечественный ПСФ марки ПСФ-190 (АО «Институт пластмасс») и бельгийский ПСФ марки Udel P-1700 (фирма Solvay Advanced Polymers, Бельгия). Отечественный ПСФ и его зарубежный аналог имеют практически одинаковое строение главной полимерной цепи. В табл. 1 приведены основные характеристики литьевых материалов на основе ПСФ.

Из данных табл. 1 следует, что Мw ПСФ марки Udel P-1700 больше приблизительно на 6000, чем у ПСФ-190. Вследствие более высокой молекулярной массы показатель текучести расплава (ПТР) для зарубежной марки в 1.5 раза ниже (6.8 г/10 мин), чем у российского аналога (10.2 г/10 мин). Физико-механические, тепло-, и электрофизические характеристики ПСФ Udel P-1700 и отечественного ПСФ-190 практически не различаются [3].

Таблица 1. Основные характеристики материалов на основе ПСФ

	Полисуль	фон марки
характеристики	Udel P-1700	ПСФ-190
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1.2301	1.2327
Средняя молекулярная масса (Мw)	67500	61500
Температура стеклования (Tc),°С	190	190
Показатель текучести расплава (ПТР) при температуре 340°С и нагрузке 2.16 кг, г/10 мин	6.8	10.2
Модуль упругости при растяжении, МПа (23°С / 130°С)	2570/2210	2720 / 2230
Предел текучести при растяжении, МПа	73	76.6
Относительная деформация при разрушении, %	115	55
Температура изгиба под нагрузкой при напряжении 1.8 МПа,°С	164	160
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом см	2.9×1016	1.9×1016
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц	0.0057	0.0062
Электрическая прочность, кВ/мм	24.4	24.2

Реологические свойства ПФС-190 и Udel P-1700 изучали на капиллярном вискозиметре «ИИРТ-АМ» при постоянном напряжении сдвига в изотермических условиях в широком интервале температур. Материалы предварительно сушили при температуре около 145°С в течение 4 ч под вакуумом до остаточной влажности 0.05%.

ПТР определяли при температуре 340°С и нагрузке 2.16 кг (21.2 H).

Дилатометрические кривые для ПФС-190 и Udel P-1700 получали на модернизированном приборе «ИИРТ-АМ» в режиме охлаждения при начальной температуре 320°С и нагрузке 20 кг (196.1 H) [4].

Полную кривую термостабильности для расплавов ПФС в области температур переработки от 290 до 360°С получали на капиллярном модифицированном вискозиметре «ИИРТ-АМ» по методике [5]. За время термостабильности (ттс) полимера при заданной температуре принимали время, при котором изменение массы (вязкости) экструдата не превышало ~10%.

#### Результаты и их обсуждение

Одними из основных характеристик, влияющих на переработку полимеров, являются их вязкость расплава и энергия активации вязкого течения.

На рис. 1 приведены зависимости вязкости расплава от температуры для ПСФ марок Udel P-1700 и ПСФ-190 в широком температурном диапазоне.

Вязкость расплава для ПСФ марки ПСФ-190 в



**Рис. 2.** Кривые термостабильности расплавов Udel P-1700 (1) и ПСФ-190 (2).

диапазоне температур от 300 до 330°С примерно в 2 раза ниже, чем для Udel P-1700. Более низкая вязкость полимера позволяет получать тонкостенные литьевые изделия сложной конфигурации [6, 7]. Энергия активации вязкого течения в интервале температур от 290 до 300°С для отечественного ПСФ-190 составляет 22 кДж/моль, а для зарубежного аналога 29 кДж/моль.

Как следует из реологических данных по вязкости, полисульфон марки ПСФ-190 должен достаточно хорошо перерабатываться в области температур 305–330°С, а полисульфон марки Udel P-1700 – в диапазоне температур 320–340°С.

Время термостабильности расплава ( $\tau_{\rm rc}$ ) является одной из основных технологических характе-

ристик полимеров, которая позволяет обоснованно выбрать температурный интервал их переработки в изделия без термодеструкции. Метод для определения термостабильности по изменению вязкости расплава наиболее адекватно отражает условия технологического процесса литья под давлением и экструзии. На рис. 2 представлены кривые термостабильности для отечественного и зарубежного ПСФ в широком интервале температур расплавов.



**Рис. 2.** Кривые термостабильности расплавов Udel P-1700 (1) и ПСФ-190 (2).



Термостабильность расплава полисульфона марки Udel P-1700 в интервале температур от 300 до 330°С примерно в 2 раза выше, чем у ПСФ-190. Это позволяет перерабатывать ПСФ марки Udel P-1700 в изделия при более высоких температурах, чем отечественный аналог.

Зависимость времени термостабильности расплава ПСФ-190 в интервале температур от 290 до 330°С и Udel P-1700 от 300 до 340°С можно описать как: для ПСФ-190

$$\tau_{rc} = (2 \cdot 10^6) \cdot \exp(-0.04 \cdot T)$$
  
для Udel P-1700  
 $\tau_{rc} = (2 \cdot 10^6) \cdot \exp(-0.035 \cdot T)$ 

Таким образом, для ПСФ марки Udel P-1700 температурный интервал переработки с учетом оптимальных вязкости и термостабильности составляет от 310 до 320оС, а для ПСФ марки ПСФ-190 – от 295 до 305°С. Более низкие температуры переработки отечественного ПСФ позволяют сократить энергозатраты при производстве из него изделий.

Для исследования зависимости изменения объема ПСФ от температуры был выбран дилатометрический метод. На рис. 3 приведены зависимости изменения удельного объема ПСФ от температуры.



Рис. 3. Зависимость удельного объема (а) и плотности расплава (б) для ПСФ-190 (1) и Udel P-1700 (2) от температуры.

Анализ дилатометрических зависимостей позволил определить температуры стеклования (Тст) ПСФ. Установлено, что температура стеклования ПСФ марки Udel P-1700 совпадает с Т<sub>ст</sub> отечественного аналога и составляет 190°С. Дополнительно были рассчитаны значения констант уравнения состояния расплава ПСФ марки ПСФ-190 и Udel P-1700. Рассчитанные характеристики представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики ПСФ разных марок

Характеристики	ПСФ-190	Udel P-1700
T <sub>cr</sub> , °C	190	190
Константы: внутреннего давления (π), МПа	370	390
удельного объема (ш), см <sup>3</sup> /г	0.68	0.75

#### Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что в интервале температур от

290 до 330°С вязкость ПСФ марки ПСФ-190 ниже (1200–350 Па·с), чем у Udel P-1700 (2200–600 Па·с), что способствует лучшей его переработке в изделия методом литья под давлением.

2. Получены полные кривые термостабильно-

сти в широком интервале температур для ПСФ марки Udel P-1700 и ПСФ-190, которые можно использовать для оптимизации температуры переработки ПСФ исследованных марок.

3. На основании дилатометрических исследований в интервале температур от 23 до 320°С для ПСФ марок Udel P-1700 и ПСФ-190 определены

#### Список литературы:

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. С. 240–277.

2. Пексимов О.Е., Балабанов В.А., Динзбург И.Л., Сазиков С.И. // Пластические массы. 2013. № 11. С. 20–21.

3. Radel PPSU. Veradel PESU & Acudel modified PPSU Design Guide. Solvay Corporation. 2012.

4. Замышляева О.Г. Методы исследования современных полимерных материалов: учебно-метод. пособие. Н. Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 63 с.

5. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. // В сб. Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов. М.: МИТХТ, 2014. С. 75.

6. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения: пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.

7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с. значения Тст и рассчитаны константы уравнения состояния расплавов (удельного объема и внутреннего давления).

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 2014/144 Минобрнауки Российской Федерации, код проекта № 1984.

#### **Reference:**

1. Mikhajlin Yr.A. Termoustojchivye polimery i polimernye materialy (Heat resistant polymers and polymeric materials). SPb.: Professiya, 2006. P. 240–277.

2. Peksimov O.E., Balabanov V.A., Dinzburg I.L., Sazikov S.I. // Plasticheskie massy. 2013. № 11. P. 20–21.

3. Radel PPSU. Veradel PESU & Acudel modified PPSU Design Guide. Solvay Corporation. 2012.

4. Zamyshlyaeva O.G. Metody issledovaniya sovremennykh polimernykh materialov (Methods of modern polymeric materials): textbook. N. Novgorod: Nizhegorodskij gosuniversitet, 2012. 63 p.

5. Simonov-Emel'yanov I.D., Shembel' N.L., Prokopov N.I., Ushakova O.B., Gerval'd A.Yu., Surikov P.V., Markov A.V., Pashkin I.I. // In the book: Metody opredeleniya tekhnologicheskikh svojstv napolnitelej i polimernykh materialov (Methods for determination of technological properties of fillers and polymer materials). M.: MITHT, 2014. P. 75.

6. Malkin A.Ya., Isaev A.I. Reologiya: koncepcii, metody, prilozheniya (Rheology: concepts, methods, and applications): trans. by Eng. SPb.: Professiya, 2007. 560 p.

7. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. Reologiya polimerov (Rheology of polymers). M.: Khimiya, 1977. 440 p.

УДК 678.686

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА МАРКИ DER-330 И БЕЛОЙ САЖИ МАРКИ БС-50

# А.А. Пыхтин<sup>®</sup>, аспирант, И.Д. Симонов-Емельянов, профессор

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Москва, 119571 Россия @Автор для переписки, e-mail: nanocntpolimer@gmail.ru

Рассматривается влияние наночастиц диоксида кремния в виде белой сажи марки БС-50 на реологические свойства, усадку и усадочные остаточные напряжения при отверждении эпоксидного олигомера. Показано, что при введении наночастиц БС-50 в оптимальной концентрации в эпоксидный олигомер марки DER-330 наблюдается их агломерация, которая сопровождается аномальным поведением дисперсной системы со снижением вязкости на ~25%, конечной усадки на ~15% и уровня остаточных напряжений – примерно в 4-10 раз. Снижение вязкости, усадки и остаточных напряжений (при 70°С) наблюдается при введении 0.05% об. белой сажи.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, наночастицы, белая сажа, нанокомпозит.

# TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF NANODISPERSIONS BASED ON DER-330 EPOXY RESIN AND BS-50 FUMED SILICA

# A.A. Pykhtin<sup>®</sup>, I.D. Simonov-Emelyanov

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia @Corresponding author e-mail: nanocntpolimer@gmail.ru

The influence of silica dioxide nanoparticles in the form of fumed silica BS-50 on the rheological properties, residual shrinkage and shrinkage stresses upon curing an epoxy resin is considered. It is shown that the introduction of BS-50 in the optimum concentration of nanoparticles into DER-330 epoxy resin results in agglomeration, which is accompanied by an abnormal behavior of the disperse system with a decrease in viscosity by ~ 25%, ultimate shrinkage by ~ 15% and the level of residual stresses by a factor of ~ 4–10. These properties are manifested when the concentration of fumed silica is 0.05 vol. % The introduction of fumed silica slows the rise of residual stresses and increases the induction period from 2 to 4 hours. Depending on the mode of curing the minimum residual stress is observed at different concentrations of BS-50. At temperatures of 30°C and 50°C concentration was 0.5 vol. %, and at 70°C – 0.05 vol. %. Curing at 30°C and 50°C result in a fall of residual stress by a factor of 12 and 4, respectively, at 70°C, by a factor of 4.

Keywords: epoxy resin, nanoparticles, fumed silica, nanocomposite.

Введение нанонаполнителей позволяет регулировать физико-механические характеристики дисперсно-наполненных нанокомпозиционных материалов (ДННКМ), а также радиопрозрачность, электрофизические, мембранные и другие специальные характеристики [1–4]. В качестве нанонаполни-

телей широко используют различные виды углеродных нанотрубок, фуллеренов, графенов, астраленов, технических углеродов, а также диоксиды титана и кремния, алмазную шихту и т. д. [5, 6].

В данной работе приведены результаты исследования влияния концентрации белой сажи марки БС-

50 на реологические свойства эпоксидного олигомера, его усадку и усадочные остаточные напряжения при отверждении.

#### Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы был выбран низковязкий эпоксидиановый олигомер марки DER-330 фирмы Dow Chemicals (вязкость 7–10 Па·с, плотность 1.15–1.17 г/см<sup>3</sup>, массовая доля эпоксидных групп 23.2–24.4%, трехфракционный состав с содержанием первой низкомолекулярной фракции 92% и ассоциатов – не более 5% об.), который практически не обладает начальной гетерогенностью.

Для отверждения эпоксинаносистем использовали триэтилентетрамин (ТЭТА) фирмы Dow Chemicals (вязкость 30 мПа·с, плотность 0.995 г/см<sup>3</sup>, эквивалентная масса аминогрупп 24 г/экв.), характеризующийся стабильными свойствами. Количество отвердителя для отверждения DER-330 рассчитывали из стехиометрического равенства эпоксидных и аминных эквивалентов.

В качестве нанонаполнителя была выбрана белая сажа (диоксид кремния) марки БС-50 (ГОСТ 18307-78, компания «БСК», Россия), диаметр частиц которой составляет ~45 нм, удельная поверхность 50 м<sup>2</sup>/г, насыпная плотность 0.23 г/см<sup>3</sup>, истинная плотность 2.3 г/см<sup>3</sup>, параметр  $\phi_{max}$  (упаковка частиц, максимальная доля наполнителя) ~0.2 об. д.

О распределении наночастиц БС-50 и их размерах в жидком эпоксидном олигомере DER-330 судили по спектрам мутности и кривой Геллера с помощью колориметра КФК-2 [7–9].

Исследование влияния концентрации БС-50 на реологические свойства связующего на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 проводили на ротационном вискозиметре Брукфильда (Brookfield R/S Rheometer).

Усадку нанокомпозитов определяли (режим отверждения 24 ч при 20°С) по дилатометрической методике, разработанной на кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Московского технологического университета (Институт тонких химических технологий) [10].

Изучение кинетики нарастания остаточных напряжений проводили консольным методом (метод А.Т. Санжаровского) на стеклянной подложке при температурах 30, 50 и 70°С [11].

#### Результаты и их обсуждение

Одной из проблем введения наночастиц в вязкие полимерные связующие является их агломерация и неравномерное распределение по объему дисперсионной среды в зависимости от концентрации.

Для обеспечения равномерного распределения наночастиц по объему эпоксидианового олигомера (без отвердителя) использовали метод дробного введения. С этой целью последовательно проводили следующие операции: готовили 1%-ную дисперсию наночастиц в эпоксидном олигомере, затем разбавлением получали заданную концентрацию наночастиц, после этого композицию смешивали в смесителе при 80°С в течение 20 мин, затем дисперсию охлаждали до 10°С и при данной температуре проводили смешение в течение 30 мин. Отвердитель вводили в систему после распределения наночастиц в объеме жидкого олигомера.

На рис. 1 приведена зависимость диаметра светорассеивающих частиц БС-50 в DER-330 от их содержания.



**Рис. 1.** Зависимость размера светорассеивающих частиц в системе DER-330 + БС-50 от концентрации нанонаполнителя.

Для всех исследованных дисперсий показано, что путем дробного метода смешения и получения нанодисперсий в эпоксидном олигомере удается распределить наночастицы БС-50 до размера 80–100 нм (то есть на нанометровом уровне) при концентрациях, не превышающих 0.005–0.01% об.

Введение высокодисперсных частиц нанонаполнителей в эпоксидные олигомеры приводит, как правило, к повышению вязкости и их загущению, что следует учитывать при получении полимерных связующих для пропитки волокнистых армирующих наполнителей.

Были исследованы реологические свойства дисперсий наночастиц БС-50 в эпоксидном олигомере марки DER-330 с разным их содержанием.

На рис. 2 приведена зависимость относительной вязкости системы DER-330 + БС-50 от концентрации наночастиц.

Показано, что при введении белой сажи от 0.01 до 0.15% об. происходит снижение вязкости (примерно на 25%), и минимум вязкости наблюдается при концентрации 0.05% об. Такое аномальное поведение наносистемы связано с процессами структурообразования, формированием рыхлого межфазного слоя и агломерацией наночастиц.



**Рис. 2.** Зависимость относительной вязкости системы DER-330 + БС-50 от концентрации нанонаполнителя.

Снижение вязкости дисперсной системы на основе эпоксидного олигомера DER-330, содержащей до 0.15% об. наночастиц БС-50, связано с высокой удельной поверхностью белой сажи, адсорбцией и образованием рыхлых межфазных слоев.

В работах Тростянской Е.Б. с сотр. было показано, что адсорбция эпоксидных олигомеров на диоксиде кремния сопровождается разрыхлением структуры и образованием рыхлых межфазных слоев толщиной до 300 нм [12, 13].



Как следует из кривой Геллера, с увеличением концентрации наночастиц БС-50 происходит их агломерация. Снижение вязкости в этом случае может быть также связано с «вязкоупругим фазовым разделением в мягких средах», возникающим при динамическом воздействии на систему, состоящую из двух компонентов, скорости релаксации которых значительно различаются [14]. В малых концентрациях (до 0.005% об.) наночастицы БС-50 находятся в состоянии динамического равновесия. Существует большое количество наночастиц, которые растворяются в эпоксидном олигомере. В концентрационном интервале примерно от 0.005 до 0.05% об. происходит агломерация частиц до определенного размера, с последующим выделением агломератов в отдельную «квазифазу». В данном случае, агломерацию наночастиц БС-50 можно рассматривать как процесс фазового разделения с выделением новой фазы, который, по сути, является процессом перестройки структуры, приводящим к снижению вязкости, по аналогии со смесями полимеров [15].

При течении таких систем происходит образование слоистой структуры со слоями, резко различающимися по вязкости, и возникает послойное сдвиговое течение. Явление структурообразования и возникновение послойного течения в дисперсиях, содержащих наночастицы, достаточно подробно описаны в работе [16].

Формирование трехмерной структуры эпоксиполимера при отверждении олигомеров сопровождается уплотнением и усадочными процессами [10, 17, 18].

Результаты исследования процессов усадки наносистем при отверждении приведены на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость усадки наносистем при отверждении: а) от времени отверждения эпоксинанокомпозита: 1 – DER-330 + ТЭТА; 2 – DER-330 + 0.05% об. БС-50 + ТЭТА; б) от концентрации нанонаполнителя: система DER-330 + БС-50 + ТЭТА.

Как показано на рис. За и Зб, введение наночастиц БС-50 в количестве 0.005–0.2% об. приводит к снижению усадки нанокомпозита, и при концентрации 0.05% об. наблюдается минимум усадки (снижение на ~15-20%). Это связано с адсорбцией на поверхности наночастиц эпоксидного олигомера, формированием разрыхленной структуры межфазных слоев и влиянием агрегации наночастиц в структуре нанокомпозита. Наночастицы БС-50 также способствуют лучшей диссипации тепла, выделяющегося в процессе отверждения эпоксидного олигомера, и снижают перегрев отверждающейся системы, тем самым замедляя кинетику реакции, что оказывает влияние на процессы усадки.

Химическая реакция образования трехмерной структуры при отверждении олигомеров сопровождается усадкой, в результате которой возникают остаточные напряжения, снижающие физико-механические характеристики композиционных материалов.

Замедление кинетики усадочных процессов при отверждении наносистем на основе DER-330 может привести к более полной релаксации и изменению кинетики нарастания (рис. 4), а также уровня остаточных напряжений (рис. 5).

Кинетические кривые нарастания остаточных напряжений (рис. 4) имеют S-образную форму, где можно выделить три характерных области: область 1 – индукционный период (до 2 ч), область 2 – нарастания остаточных напряжений (от 2 до 6 ч) и область 3 – постоянный уровень остаточных напряжений (от 6 до 10 ч).

Введение наночастиц снижает скорость нарастания





**Рис. 4.** Кинетика нарастания остаточных напряжений при 30°C в DER-330 (1) и в системе DER-330 + 0.5% об. БС-50 (2) при отверждении.

и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидного олигомера (приблизительно в 12 раз), при этом индукционный период возрастает с 2 до 4 ч.

На рис. 5 приведены зависимости остаточных напряжений наносистем при разных температурах отверждения от концентрации наночастиц.



**Рис. 5.** Зависимость усадочных остаточных напряжений при отверждении нанокомпозитов на основе системы DER-330 + БС-50 при 30°С (1а), 50°С (2а), 70°С (б) от содержания нанонаполнителя.

В этом случае в области малых содержаний наночастиц (до 0.25-1.0% об.) также наблюдается аномальное поведение наносистем и резкое снижение уровня напряжений (аналогично вязкости и усадке). Показано, что при введении 0.05-0.5% об. наночастиц БС-50 в эпоксидный олигомер марки DER-330 остаточные напряжения снижаются в 3.5-12 раз,что существенно зависит от температуры отверждения. С повышением температуры отверждения (от 30 до 70°С) уровень остаточных напряжений возрастает с 12 до 40 МПа, при этом эффективность действия наночастиц снижается. Так, при температуре отверждения, равной 30°С, остаточные напряжения снижаются с 12.5 до 1 МПа (в ~12 раз), при 50°С – с 21 до 6.2 МПа (в ~3.5 раза) и при 70°С – с 39 до 10 МПа (в ~4 раза). Отметим, что при 70°С минимум остаточных напряжений достигается уже при введении 0.05% об. наночастиц БС-50, а при 30 и 50°С требуется введение ~0.5% об.

Такое поведение наносистем связано, с одной стороны, со снижением вязкости при повышении температуры, а с другой, с агломерацией наночастиц в среде с переменной вязкостью с ростом их содержания.

В общем случае формирование рыхлых межфазных слоев и агломерация наночастиц определяют как кинетику, так и уровень остаточных напряжений в наносистеме.

#### Заключение

В работе впервые приведены данные по аномальному поведению наносистем на основе эпоксидных олигомеров и наночастиц БС-50 в области малых (оптимальных) концентраций. Предложено теоретическое объяснение этого факта с позиций формирования рыхлых межфазных слоев на границе раздела фаз, агломерации частиц и процессов выделения агрегатов из раствора наночастиц в олигомере,

#### Список литературы:

1. Полимерные нанокомпозиты / под ред. Ю. Винг Май, Ю. Жонг-Жен. М.: Техносфера, 2011. 688 с.

2. Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V. Nanocomposite Science and Technology. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003. 230 p.

3. Юдович В.М., Морозова С.Е., Юдович М.Е., Тойкка А.М., Пономарёв А.Н. // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2010. Вып. 3. С. 36–44.

4. Картаман Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М. Арзуманова Н.Б. // Пластические массы. 2016. № 1-2. С. 49–57.

5. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. // Успехи химии. 2010. Т. 79 (11). С. 1027–1064.

6. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3-4. С. 28–46.

7. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1977. 177 с.

8. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учебник для университетов и химико-технологических ВУЗов. М.: Химия, 2004. 445 с.

9. Апексимов Н.В., Трофимов А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. // Пластические массы. 2013. № 10. С. 13–19.

10. Санжаровский А.Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М.: Наука, 1974. 274 с.

11. Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А. Коллоидная химия: лабораторный практикум. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2006. 48 с.

12. Тростянская Е.Б., Головкин Г.С. // Пластические массы. 1976. № 11. С. 11–17.

13. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Принципы создания композиционных материалов. М.: МИТХТ, 1987. 76 с.

14. Tanaka H., Araki T. // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 2108–2141.

15. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1978. 216 с. Нашла 2 книги: Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. М.: НОТ, 2013. 216 с.; Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.

16. Куличихин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Ріскеп S.J. // Высокомолек. соед. 2009. Т. 51. № 11. С. 2044–2053.

17. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В.,

аналогично расслаиванию полимер-полимерных систем при переходе через спинодаль (спинодальный распад).

Работа выполнена в рамках хоздоговора № 2Б-85-365.

#### **References:**

1. The world of materials and technologies. Polymer nanocomposites / Ed. Wing May Yu, Zhong-Zhen Yu. M: Technosphere, 2011. 688 p. (in Russ.)

2. Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V. Nanocomposite Science and Technology. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003. 230 p.

3. Yudovich V.M., Morozov S.E., Yudovich M.E., Toikka A.M., Ponomarev A.N. // Vestnik of St. Petersburg State University. 2010. Ser. 4. V. 3. P. 36–44. (in Russ.)

4. Kartaman N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S., Mammadli U.M., Arzumanova N.B. // Plasticheskie massy (Plastjournal). 2016. № 1-2. P. 49–57. (in Russ.)

5. Badamshina E.R., Gafurov M.P., Estrin J.I. // Uspekhi khimii (Russian Chemical Reviews). 2010. V. 79 (11). P. 1027–1064. (in Russ.)

6. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Jurkov G.Y. // Russian Nanotechnologies. 2013. V. 8. № 3-4. P. 28–46. (in Russ.)

7. Klenin V.I, Shchegolev S.Y., lavrushin V.I. Characteristic functions of light scattering disperse systems. Saratov: Publishing House of Saratov University, 1977. 177 p. (in Russ.)

8. Shchukin E.D., Colloidal chemistry: textbook for universities and chemical-technological universities / Shchukin E.D. [et al.]. M.: Khimiya, 2004. 445 p. (in Russ.)

9. Apeksimov N.V., Trofimov A.N., Simonov-Emelyanov I.D. // Plasticheskie massy (Plastjournal). 2013. № 10. P. 13–19. (in Russ.)

10. Sanzharov A.T. Methods for determining the mechanical and adhesion properties of polymer coatings. M.: Nauka, 1974. 274 p. (in Russ.)

11. Kudryashov S.Y., Onuchak L.A. Colloid chemistry: Laboratory workshop. Samara: Ed. «Universgroups», 2006. 48 p. (in Russ.)

12. Trostyansky E.B., Golovkin G.S. // Plasticheskie massy (Plastjournal). 1976. № 11. P. 11–17. (in Russ.)

13. Simonov-Emelyanov I.D., Kuleznev V.N. Principles of creation of composite materials. M.: MITHT, 1987. 76 p. (in Russ.)

14. Tanaka H., Araki T. // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 2108–2141.

15. Kuleznev V.N. Mixtures of the polymers. M.: Khimiya, 1978. 216 p. (in Russ.)

16. Kulichikhin V.G., Semakov A.V., Karbushev V.V., Plate N.A., Picken S.J. // Vysokomolekulyarnye

Трофимов А.Н., Суриков П.В., Хомяков А.К. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 89–92.

18. Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кандырин Л.Б., Зарубина А.Ю., Апексимов Н.В. // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 12. С. 6–10.

soedineniya (Macromolecular compounds). 2009. V. 51. № 11. P. 2044–2053. (in Russ.)

17. Simonov-Emelyanov I.D., Apeksimov N.V., Trofimov A.N., Surikov P.V., Homjakov A.K. // Vestnik MITHT. 2011. V. 6. № 4. P. 89–92. (in Russ.)

18. Simonov-Emelyanov I.D., Surikov P.V., Trofimov A.N., Kandyrin L.B., Zarubin A.J., Apeksimov N.V. // Klei. Hermetiki. Tekhnologii (Adhesives. Sealants. Technology). 2012. № 12. P. 6–10. (in Russ.)

# МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 004.94

# ПРОГНОСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ЭФФЕКТА ТАРГЕТНЫХ ПРЕПАРАТОВ ИММУНОТЕРАПИИ

# В.В. Бурляев<sup>1,@</sup>, профессор, А.А. Давыденко<sup>1</sup>, аспирант, О.М. Николаева<sup>1</sup>, аспирант, Л.И. Руссу<sup>2</sup>, научный сотрудник, И.А. Суетина<sup>2</sup>, ведущий научный сотрудник, М.В. Мезенцева<sup>2</sup>, руководитель лаборатории

<sup>1</sup>Кафедра информационных систем в химической технологии, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия <sup>2</sup>Лаборатория культур тканей, Федеральный научно-исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени Н.Ф. Гамалеи Минздрава России, Москва, 123098 Россия

<sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: burliaevv@yandex.ru

На основе использования методов индуктивного вывода предложена прогностическая модель построения гипотез о взаимосвязи комбинации цитокинов с пролиферативной активностью раковых клеток. Модель учитывает синергическое взаимодействие цитокинов и использует последовательное построение логических формул для отбора групп цитокинов, статистический анализ таблиц сопряженности и логическую интеграцию полученных оценок. Реализация предложенной модели в рамках информационной системы прогнозирования противоопухолевого эффекта таргетных препаратов иммунотерапии позволит существенно ускорить научные исследования в этой области.

**Ключевые слова:** информационная система, таблица сопряженности, таргетные препараты, иммунотерапия, комбинация цитокинов, раковая клетка.

# THE PROGNOSTIC MODEL OF ANTITUMOR EFFECT OF TARGETED DRUGS IN IMMUNOTHERAPY

# V.V. Burlyaev<sup>1</sup>, A.A. Davydenko<sup>1</sup>, O.M. Nikolaeva<sup>1</sup>, L.I. Russu<sup>2</sup>, I.A. Suetina<sup>2</sup>, M.V. Mezentseva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia <sup>2</sup>Gamaleya Federal Research Center of Epidemiology and Microbiology of the Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, 123098, Russia <sup>@</sup>Corresponding author e-mail: burliaevv@yandex.ru

A prognostic model for constructing hypotheses about the relationship of combinations of cytokines with the proliferative activity of cancer cells is proposed. The model is based on the use of inductive inference methods. The methodology takes into account the synergistic interaction of cytokines and uses sequential construction of logical formulas for selecting groups of cytokines, a statistical analysis of contingency tables and logical integration of the obtained estimates. Implementation of the proposed method in the information system of forecasting the effect of targeted anticancer drugs in immunotherapy will greatly accelerate research in this area.

*Keywords:* information system, contingency table, targeted drugs, immunotherapy, combination of cytokines, cancer cell.

Одним из перспективных направлений лечения онкологических заболеваний является комбинирование традиционных методов с иммунотерапией, направленной на снижение токсичности препаратов химиотерапии. Особое значение иммунотерапия приобретает на поздних стадиях заболевания, в частности, помогая преодолевать резистентность опухолевых клеток к химиотерапии. В тех случаях, когда химиотерапию или лучевую терапию невозможно проводить ввиду тяжелого общего состояния пациента или сопутствующей патологии, самостоятельное применение иммунотерапии позволяет остановить развитие болезни и продлить жизнь, сохранив высокое качество жизни больного [1].

Разработанные в России препараты Рефнот и Ингарон показали эффективность при онкологических заболеваниях различной локации и в настоящее время активно внедряются в клиническую практику [2]. Создание новых препаратов иммунотерапии, в том числе таргетных препаратов, действующих непосредственно на клетку-мишень и минимально воздействующих на здоровые клетки, находится на острие современных исследований.

Прогнозирование противоопухолевого эффекта таргетных препаратов иммунотерапии связано с анализом влияния изменений уровней транскрипции специфических белков-цитокинов на изменение пролиферативной активности раковых клеток [3, 4]. Для прогнозирования целесообразно использование информационной системы, позволяющей анализировать большое количество взаимосвязанных факторов. Данные об уровнях транскрипции цитокинов и биологической активности клеток карциномы легкого были получены в ФГБУ «Федеральный научно-исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи» Министерства здравоохранения Российской Федерации.

#### Биологические эксперименты

Для экспериментов по культивированию из Коллекции культур тканей ФГБУ ФНИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи Минздрава России были выбраны клетки А-549 (карцинома легкого человека). Для культивирования клеток использовали стандартную питательную среду Игла МЕМ-90% с 10% эмбриональной телячьей сывороткой.

Для изучения цитотоксического действия препаратов на культуру клеток применяли МТТ-тест. Механизм и причины изменения функциональной клеточной активности был определен с помощью изучения продукции цитокинов на уровне их транскрипции *in vitro* в клеточных культурах после инкубации клеток с препаратами в течение 24 и 48 ч. Экспрессия генов интерлейкинов ИЛ-1β, ИЛ-2, ИЛ-4, ИЛ-6, ИЛ-8, ИЛ-10, ИЛ-12, ИЛ-17, ИЛ-18, фактора некроза опухолей ФНО-α, интерферонов ИФН-α, ИФН-β, ИФН-γ, ИФН-λ1, ИФН-λ2, ИФН-λ3 оценивалась по активности их мРНК. Определение активности мРНК цитокинов в клетках проводили с использованием методов обратной транскрипции и полимеразной цепной реакции (ОТ-ПЦР) [5].

Изменения уровня транскрипции цитокинов оценивались качественно (или есть, или нет). Изменение пролиферативной активности раковых клеток карциномы легкого также оценивалось качественно (есть ли изменения по сравнению с контрольным образцом).

# Методическая часть, результаты и их обсуждение

Отметим, что многочисленными исследованиями доказан синергизм действия цитокинов на клетки [6]. Многие иммунные реакции обусловлены согласованным действием нескольких цитокинов. При этом одни цитокины способны усиливать или ослаблять продукцию других цитокинов. Поэтому при анализе влияния уровней транскрипции цитокинов на пролиферативную активность раковых клеток необходимо учитывать синергическое взаимодействие цитокинов. Таким образом, первым этапом исследований является отбор групп цитокинов, влияние которых должно анализироваться совместно. Ряд таких комбинаций выявлен и изучен при исследовании механизмов взаимодействия цитокинов с клетками, другие могут быть сформированы в качестве гипотез в процессе анализа экспериментальных данных.

Поскольку все исследуемые величины оцениваются качественно, их можно рассматривать как логические переменные, которые могут принимать одно из значений истинности («истина», «ложь»). Для анализа зависимости между такими переменными удобно использовать методы индуктивного вывода. В частности, изменение пролиферации можно представить как логическую функцию, зависящую от переменных, описывающих изменение уровня транскрипции цитокинов. По существу, исходные данные можно рассматривать как таблицу истинности такой функции. Известно, что всякую логическую функцию можно представить с помощью операций классической логики высказываний (конъюнкции, дизъюнкции и отрицания) в виде дизъюнктивной нормальной формы. На рис. 1 представлен фрагмент базы экспериментальных данных и пример построения логической формулы на его основе.

Анализ полученной логической формулы позволяет выявить комбинации цитокинов, наиболее перспективные для дальнейших исследований. Однако следует учитывать, что классическая логика позволяет устанавливать лишь «строгие» причин-

	Идентификатор	ИЛ-1	ИЛ-6	ИЛ-18	Изменение биологической активности
►	1	~	~	>	V
	2			~	×
	3				
	4	<b>v</b>		~	
	5			~	V

 $F = (ИЛ-1&ИЛ-6&ИЛ-18) \lor (ИЛ-6&ИЛ-18) \lor (ИЛ-6) \lor (ИЛ-1&ИЛ-18) \lor (ИЛ-18)$ 

**Рис. 1.** Пример построения логической формулы по таблице, описывающей изменения уровней транскрипции цитокинов и биологическую активность раковых клеток.

но-следственные связи (событие А всегда влечет за собой событие В), в то время как индуктивный вывод предполагает построение и проверку гипотез о возможных причинно-следственных связях (событие А, как правило, влечет за собой событие В) [7]. Поэтому возможна ситуация, когда логическая функция окажется многозначной (при одних и тех же аргументах значение функции может быть различным). Однако и в этом случае можно формировать термы, представляющие собой наиболее перспективные комбинации цитокинов [8].

Для проверки и количественного анализа взаимосвязей между группами цитокинов и пролиферативной активностью раковых клеток применялся статистический анализ.

В качестве базового объекта статистического анализа использовались таблицы сопряженности [9]. Строки таблицы сопряженности соответствуют комбинации цитокинов (фактору), столбцы – значениям пролиферативной активности (отклику) [10]. Введем следующие обозначения:

 $n_{ij}$  – элементы таблицы сопряженности;  $s_i = \sum_{j=1}^{2} n_{ij}$  – общее количество измерений, в кото-

рых фактор принимает *i*-ое значение;

 $c_j = \sum_{i=1}^{2} n_{ij}$  – общее количество измерений, в ко-

торых отклик принимает *j*-ое значение;

 $N = \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} n_{ij}$  – общее количество измерений.

Общий вид таблицы сопряженности приведен на рис. 2.

		отк		
		есть	нет	
фактор	есть	<b>n</b> <sub>11</sub>	<i>n</i> <sub>12</sub>	<i>s</i> <sub>1</sub>
	нет	<i>n</i> <sub>21</sub>	<i>n</i> <sub>22</sub>	<i>s</i> <sub>2</sub>
		<i>c</i> <sub>1</sub>	$c_2$	N

Рис. 2. Общий вид таблицы сопряженности.

Прежде всего, необходимо выполнить статистическую проверку наличия зависимости активности от каждого фактора. Для проверки требуется рассчитать несколько различных статистических критериев: критерий Пирсона  $\chi^2$ , критерий Пирсона  $\chi^2$  с поправкой Йейтса, расчет отношения правдоподобия Вальда ( $\Lambda \chi^2$ ), точный критерий Фишера.

Если полученное в результате расчетов значение уровня значимости (p) меньше 0.05 при выбранной доверительной вероятности 95%, то фактор влияет на отклик.

Далее рассчитываются статистические коэффициенты, оценивающие силу связи между каждым фактором и активностью: коэффициент Крамера, коэффициент сопряженности Пирсона, коэффициент связи Юла, коэффициент связи по отношениям преобладаний.

Помимо оценки взаимосвязи между фактором и активностью, следует рассчитать два широко распространенных в медицинских исследованиях коэффициента:

• относительный риск 
$$RR = \frac{n_{11}}{n_{21}} \frac{(n_{21} + n_{22})}{(n_{11} + n_{12})}$$
,

• отношение шансов 
$$OR = \frac{n_{11}}{n_{21}} \frac{n_{22}}{n_{12}}$$

Для примера рассмотрим результаты статистических расчетов по 78 экспериментам, выполненным в Федеральном научно-исследовательском центре эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи. Для первоначального исследования были выбраны 6 факторов – комбинаций цитокинов (рис. 3) из публикаций, посвященных цитокинотерапии рака легких, безотносительно к раковым клеткам А-549 [11, 12].

Результаты расчета по таблицам сопряженности для фактора 1 представлены на рис. 4.

Результаты расчетов для всех 6 факторов приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, последняя комбинация (фактор 6) оказалась статистически не значимой для пролиферации клеток А-549.

Разумеется, эти результаты должны быть подтверждены и дополнены при поступлении новых экспериментальных данных.

Таблицы сопряженности, примененные для статистического однофакторного анализа, могут быть использованы для учета совместного влияния выбранных факторов. Для подобного многофакторного анализа применим методику неоднородной последова-

Факторы	Логические формулы
1	(ИНФү&ИЛ-4) & ((¬ИЛ-1) ∨ (ИЛ-6))
2	(ИНФү & ИНФа) & ((¬ИЛ-1) ∨ (ИЛ-12))
3	(ИНФλ ∨ ИНФа) & ((¬ИЛ-1) & (ИЛ-2))
4	(ИНФү∨ИЛ-12) & ((¬ИЛ-10)∨(ИЛ-8))
5	((ИЛ-8) ∨ (ИЛ-6)) & ((ИЛ-10) ∨ (ИЛ-4))
6	((ИЛ-4) & (ИЛ-6) & ((ИЛ-2)& ИНФа))

Рис. 3. Комбинации цитокинов для статистических расчетов.

				результат					
				есть	нет	суммы по	строкам		
	dhau	TOP	есть	28	14 22	42			
	ψa	ктор	нет	14		36			
		суммы по	столбцам	42	36	78			
Вычисл	яемые	стати	стики						
Критерий X-к	вадрат			X <sup>2</sup> =	6.019	Значим!			
Критерий пра	авдоподоб	бия		y <sup>2</sup> =	6,088	Значим!			
Критерий Х-к	вадрат с г	топравкой	Йетса	JX <sup>2</sup> =	4,953	Значим!			
	При р= 0,0	05 при нал	ичии связи	і эти крите	эрии до.	пжны быт	ь больше	3,841	
Точный крите	ерий Фиш	epa		Fet=	0,009	Значим!			
	При налич	нии связи д	должен быг	пь меньше	0,05				
Коэффициент	гсвязи <b>v</b>	Крамера		v=	0,278	Сила взаимосвязи средняя			
Коэффициент	тсвязи <mark>с</mark>	Пирсона		c=	0,268	Сипа взаимосвязи средняя			
Коэффициент	тсвязи Q	Юла		Q=	0,517	Ноль при отсутствии связ			
			нижняя гр	аница ДИ	0,177	Не может	быть отриц	цательной!	
			верхняя г	раница ДИ	0,857				
Коэффициен	т связи по	отношени	ю преобла,	цаний					
				Ln(Psi)=	1,115	Ноль при	отсутсте	зии связи	
Относительн	ый риск			RR=	1,714				
Логарифм от	носительн	юго риска		Ln(RR)=	0,539	Ноль при	отсутсте	зии связи!	
		нижняя гр	аница лога	рифма ДИ	0,077	Не может	быть отриц	цательной!	
		верхняя г	раница лог	арифма ДИ	1,001				
Отношение ц	шансов			OR=	3,143				
Логарифм от	ношения і	шансов		Ln(RR)=	1,145	Ноль при	отсутсте	зии связи!	
		нижняя гр	аница лога	рифма ДИ	0,217	Не может	быть отриг	цательной!	
		верхняя г	раница лог	арифма ДИ	2,073				
				1.00					

Рис. 4. Расчет статистических показателей для фактора 1.

#### Таблица 1. Результаты расчета статистических показателей

Номер фактора	Критерий Х-квадрат	Критерий правдоподобия	Критерий Йейтса	Критерий Фишера точный	Коэффициент Крамера	Коэффициент Пирсона	Коэффициент Юла	Коэффициент преобла- даний	Относительный риск RR	Отношение шансов ОК	Значимость фактора
1	6.01	6.09	4.96	10-3	0.28	0.27	0.52	1.12	1.72	3.14	значим
2	7.12	6.33	5.81	0.008	0.21	0.20	0.53	3.21	2.25	3.23	значим
3	8.3	8.07	7.25	0.003	0.22	0.27	0.48	2.84	2.21	2.88	значим
4	4.64	4.19	3.84	0.022	0.17	0.16	0.45	2.63	1.97	2.62	значим
5	3.42	3.048	2.39	0.046	0.143	0.141	0.445	2.63	1.94	2.60	значим
6	0.71	0.68	0.38	0.12	0.065	0.065	0.18	1.46	1.31	1.43	не значим

тельной процедуры [13]. Эта методика основана на методе последовательного статистического анализа Вальда и позволяет построить прогностическую шкалу баллов путем вычисления специальных прогностических коэффициентов и оценки их информативности.

Разработка прогностической шкалы по этой методике состоит из нескольких этапов.

Сначала вычисляются прогностические коэффициенты (ПК) для каждого значимого фактора. Прогностические коэффициенты для каждого из значимых факторов рассчитываются по формулам:

для первого столбца таблицы сопряжения (см. рис. 2)

$$\Pi K(+) = 3 \cdot \ln \left( \frac{n_{11} / c_1}{n_{12} / c_2} \right)$$

и для второго столбца таблицы сопряжения

$$\Pi K(-) = 3 \cdot \ln \left( \frac{n_{21} / c_1}{n_{22} / c_2} \right)$$

Результаты расчетов по этим формулам округляют до целых значений.

Затем выбираются пороговые значения, определяющие три зоны прогностической шкалы: зона неблагоприятного прогноза (где вероятность пролиферативной активности раковых клеток велика), зона с неясным (иногда его называют сомнительным) прогнозом (где такая вероятность равна 50 на 50) и зона благоприятного прогноза (где эта вероятность мала).

Для этого по номограммам [13] были выбраны верхний (14) и нижний (-9) пороги, разбивающие всю прогностическую шкалу на 3 зоны (рис. 5).



Рис. 5. Прогностическая шкала пролиферативной активности раковых клеток.

Затем при появлении новых экспериментальных данных проверяют в них наличие или отсутствие факторов из табл. 1, после чего вычисляют алгебраическую сумму ПК и выясняют, в какую зону прогноза она попадает.

Ввиду малого объема экспериментальной выборки, оценку прогностических свойств модели было решено провести методом скользящего контроля «выбрасыванием по одному» [14]. Средняя квадратичная ошибка прогноза по этому методу составила 23.6%. Эта ошибка может быть уменьшена при увеличении объема экспериментальных данных и добавлении новых значимых факторов.

Таким образом, с помощью разработанной прогностической шкалы для новых экспериментальных данных можно сделать прогноз пролиферативной активности раковых клеток в зависимости от комбинаций цитокинов.

Основные этапы методики прогнозирования

#### Список литературы:

1. Козлов В.А., Черных Е.Р. // Бюллетень СО РАМН. 2004. Т. 2. С.113–121.

2. Брюзгин В.В., Платинский Л.В. // Современная онкология. 2014. Т. 16. № 11. С. 2–7.

3. Симбирцев А.С. // Медицинский академический журнал. 2013. Т. 13. № 1. С. 7–22.

4. Лопатина О.А., Мезенцева М.В., Бакланова О.В., Подчерняева Р.Я., Егоров В.В. // Вопросы биол., мед. и фарм. химии. 2014. № 7. С. 22–28.

5. Ершов Ф.И., Мезенцева М.В., Васильев А.Н.,

пролиферативной активности раковых клеток в зависимости от комбинаций цитокинов, информация, необходимая для выполнения каждого из этапов, и ее результаты схематично представлены на рис. 6.

#### Выводы

Предложена модель прогнозирования пролиферативной активности раковых клеток на основе гипотез о взаимосвязи комбинации цитокинов. Методика учитывает синергическое взаимодействие цитокинов и использует последовательное построение логических формул для отбора групп цитокинов, статистический анализ таблиц сопряженности и построение прогностической шкалы. Реализация предложенной методики в рамках информационной системы прогнозирования противоопухолевого эффекта таргетных препаратов иммунотерапии позволит существенно ускорить научные исследования в этой области.

#### **References:**

1. Kozlov V.A., Chernyh E.R. // Bulletin SB RAMS. 2004. V. 2. P. 113–121.

2. Bryuzgin V.V., Platinsky L.V. // Modern Oncology. 2014. V.16. № 11. P. 2–7.

3. Simbirtsev A.S. // Medical Academic Journal. 2013. V. 13. № 1. P. 7–22.

4. Lopatina O.A., Mezentseva M.V., Baklanova O.V., Podchernyaeva R.J., Egorov V.V. // Questions of biological, medical and pharmaceutical chemistry. 2014. № 7. P. 22–28.

Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies **2016** том 11  $N_0$  4



**Рис. 6.** Методика прогнозирования пролиферативной активности раковых клеток в зависимости от комбинации цитокинов.

Щербенко В.Э., Наровлянский А.Н. // Ведомости Научного центра экспертизы и государственного контроля лекарственных средств. 2002. № 1 (9). С. 26–29.

6. Телетаева Г.М. // Практическая онкология. 2007. Т. 8. № 4. С. 211–218.

7. Вагин В.Н., Головина Е.Ю., Загорянская А.А., Фомина М.В. М.: Физматлит, 2008. 712 с.

8. Голенков В.В., Степанова М.Д., Самодумкин С.А., Гулякина Н.А. Статистические основы индуктивного вывода. Минск: БГУИР, 2009. 202 с.

9. Аптон Г. Анализ таблиц сопряженности. М.: Финансы и статистика, 1982. 143 с.

10. Бурляев В.В., Давыденко А.А., Суетина И.А., Мезенцева М.В. // Интеграл. 2015. № 1-2. С. 26–27.

11. Гельцер Б.И., Маркелова Е.В., Просекова Е.В., Кочеткова Е.А. // Терапевтический архив. 2002. Т. 74. № 11. С. 94–99.

12. Бережная Н.М. //Аллергология и иммунология. 2004. Т. 5. № 3. С. 368–369.

13. Лапач С.Н., Чубенко А.В., Бабич П.Н. Статистические методы в медико-биологических исследованиях с использованием Excel. Киев: МОРИОН, 2000. 320 с.

14. Воронцов К.В. Комбинаторный подход к оценке качества обучаемых алгоритмов // Математические вопросы кибернетики / под ред. О.Б. Лупанова. М.: Физматлит, 2004. Т. 13. С. 5–36.

5. Ershov F.I., Mezentseva M.V., Vasiliev A.N., Shcherbenko V.E., Narovlyansky A.N. // Bulletin of Scientific Center of Expertise and State Control of Medicines. 2002. № 1 (9). P. 26–29.

6. Teletaeva G.M. // Practical Oncology. 2007. V. 8 № 4. P. 211–218.

7. Vagin V.N., Golovina E.Yu., Zagoryanskaya A.A., Fomina M.V. Reliable and credible conclusion in intelligent systems. M.: FIZMATLIT, 2008. 712 p.

8. Golenkov V.V., Stepanova M.D., Samodumkin S.A., S.A. Gulyakin S.A. Statistical bases of inductive inference. Minsk: BSUIR, 2009. 202 p.

9. Upton G. Analysis of contingency tables. M.: Finance and Statistics, 1982. 143 p.

10. Burlyaev V.V., Davydenko A.A., Suetin I.A., Mezentseva M.V. // Integral. 2015. №1-2. P. 26–27.

11. Geltser B.I., Markelova E.V., Prosekova E.V., Kochetkova E.A. // Therapeutic Archives. 2002. V. 74. № 11. P. 94–99.

12. Бережная Н.М. //Аллергология и иммунология. 2004. Т. 5. № 3. С. 368–369.

13. Lapach S.N., Chubenko A.V., Babich P.N. Statistical methods in biomedical research using Excel. Киев: MORION, 2000. 320 p.

14. Vorontsov K.V. Combinatorial approach to assessing the quality of training algorithm / Ed. K.V. Vorontsov // Mathematical problems of cybernetics. M.: FIZMATLIT, 2004. V. 13. P. 5–36.

### Памяти профессора Ивана Михайловича Агаянца (1937-2016)

# Агаянц Иван Михайлович (1937-2016)

9 июля 2016 года ушел из жизни ведущий профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров МИТХТ им. М.В. Ломоносова, доктор технических наук **Иван Михайлович Агаянц,** 52 года проработавший

в МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Опытный и эрудированный педагог, он являлся одним из ведущих специалистов в России в области моделирования химико-технологических процессов переработки эластомеров. Иван Михайлович Агаянц создал уникальное направление научной и учебно-методической работы — история резиновой промышленности и много лет пропагандировал его на международных конференциях и в периодической печати. Человек огромной эрудиции, энциклопедических знаний, педагог с большой буквы, названный в 80-е годы лучшим лектором высшей школы Москвы, И.М. Агаянц в течение 32 лет являлся ведущим профессором кафедры.

И.М. Агаянц постоянно был в центре общественной жизни университета, много лет являлся членом приемной комиссии, возглавлял редакцию журнала «Вестник МИТ-XT», был членом редколлегии издательства университета. Большой вклад И.М. Агаянц внес в создание Музея МИТХТ им. М.В. Ломоносова.



Иван Михайлович был эталоном педагога, который обладал не только уникальны-

нием увлечь их дисциплиной. Его любили студенты, аспиранты, коллеги.

Коллектив кафедры химии и технологии переработки эластомеров глубоко соболезнует родным и близким Ивана Михайловича и всем, кто его знал.
## ПОЗДРАВЛЯЕМ Людмилу Юрьевну Аликберову

Дирекция, преподаватели, сотрудники, аспиранты и студенты Института тонких химических технологий Московского технологического университета, редколлегия и редакция журнала «Тонкие химические технологии» сердечно поздравляют доцента кафедры неорганической химии **Аюдмилу Юрьевну Аликберову** с юбилеем!

Людмила Юрьевна Аликберова – высококвалифицированный специалист в области неорганической химии редких элементов, автор более 300 публикаций, в том числе 29 изобретений, защищенных авторскими свидетельствами и патентами. Под ее руководством впервые синтезировано и изучено более 100 новых соединений редких элементов и переходных металлов, разработаны принципиально новые способы получения этих соединений.

С 1981 года Л.Ю. Аликберова преподает на кафедре неорганической химии МИТХТ, где она прошла путь от

ассистента до профессора, с 2013 года работает в должности доцента. Она руководит научной работой бакалавров и магистров, аспирантов и стажеров, ведет научно-организационную и просветительскую деятельность как член Международного совета по химии элементов главных групп (ICMGC).

Людмила Юрьевна Аликберова – известный методист-химик. В 2015 году она была признана лучшим лектором МИТХТ. Ею опубликовано около сотни учебно-методических работ (в том числе 28 книг) – это учебные пособия для вузов, учебные и справочные издания. Она разработала ряд электронных пособий по химии для вузов, с 2010 года готовит материалы для Большой Российской энциклопедии, будучи автором около 70 статей и рецензентом редакции издательства «Химия». Является членом группы экспертов Национального фонда подготовки кадров.



Л.Ю. Аликберова подготовила авторские материалы для интерактивного учебника по химии (проект INDEO\_Textbooks3), является разработчиком и ответственным испол-

нителем в естественнонаучном проекте «Наблюдай и исследуй» в рамках программы «Intel – Обучение для будущего». Она активно участвует в работе научных всероссийских и международных конференций с докладами и сообщениями, является постоянным автором журнала «Тонкие химические технологии»/«Вестник МИТХТ».

Желаем Людмиле Юрьевназдоровья, дальнейших творческих успехов и плодотворной работы наблаго нашего вуза!

## ПОЗДРАВЛЯЕМ Ольгу Александровну Вольнякову

Коллектив университета, редколлегия и редакция журнала «Тонкие химические технологии» поздравляют профессора кафедры философии, социологии и политологии Московского технологического университета **Ольгу Александровну Вольнякову** с юбилеем!

Ольга Александровна Вольнякова окончила философский факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, кандидат философских наук, доцент. С 2003 года работала в МИТХТ им. М.В. Ломоносова, в течение 10 лет была деканом Гуманитарного факультета, с 2007 по 2016 гг. – заведующим кафедрой философии МИТХТ, в настоящее время – профессор кафедры философии, социологии и политологии



Московского технологического университета.

За время работы заведующим кафедрой О.А. Вольнякова организовала учебный процесс таким образом, что базовый курс философии на всех образовательных уровнях обеспечивает учащимся фундаментальность знаний, высокий уровень гуманитарной подготовки, формирование культурного и нравственного потенциала личности. При проведении занятий особое внимание уделяется раскрытию мировоззренческой и воспитательной функций философского знания.

Научный интерес О.А. Вольняковой связан с проблемой человека в русской экзистенциальной философии. Она неоднократно принимала участие в научных конференциях, в том числе в качестве докладчика, имеет около 50 научных публикаций. В 2010 году награждена Почетной грамотой Министерства образования и науки РФ.

Будучи деканом Гуманитарного факультета, Ольга Александровна добилась согласования дисциплин гуманитарного цикла, чтобы в процессе их преподавания сохранялась преемственность на всех образовательных уровнях и в результате были сформированы общекультурные компетенции у студентов и аспирантов. Под руководством О.А. Вольняковой Гуманитарный факультет неоднократно выступал инициатором и организатором проведения общеуниверситетских научных конференций, в том числе, посвященных юбилейным датам М.В. Ломоносова и В.И. Вернадского. На Гуманитарном факультете многие годы регулярно проводился Методический семинар по актуальным проблемам гуманитарного и естественнонаучного знания, в котором принимали участие представители различных кафедр вуза.

Вольнякова О.А. проводит большую воспитательную работу со студентами как в аудиторное время, так и вне его. Много мероприятий с привлечением практически всего контингента обучающихся прошло в юбилейный год, посвященный 75-ой годовщине Победы в Великой Отечественной войне. Она принимала активное участие в подготовке торжеств по случаю выдающихся дат развития МИТХТ.

О.А. Вольнякова стояла у истоков создания и была заместителем главного редактора журнала «Вестник МИТХТ. Серия: социально-гуманитарные науки и экология». Она пользуется заслуженным уважением коллег и студентов.

Желаем Ольге Александровне здоровья, неиссякаемого оптимизма и дальнейших творческих успехов в ее плодотворной деятельности!

## ПОЗДРАВЛЯЕМ Михаила Константиновича Захарова

19 августа 2016 года исполнилось 75 лет профессору кафедры «Процессы и аппараты химической технологии им. Н.И. Гельперина» Института тонких химических технологий Московского технологического университета, доктору технических наук **Михаилу Константиновичу Захарову**.

Вся профессиональная деятельность Михаила Константиновича связана с МИТХТ им. М.В. Ломоносова, который он окончил с отличием в 1964 году, и с тех пор работает на кафедре, с 1996 года – в должности профессора, имеет звание «Почетный работник МИТХТ им М.В. Ломоносова».

Профессор М.К. Захаров – один из лучших лекторов и преподавателей университета. Его отличает любовь и уважение к студентам, стремление помочь в учебном процессе и выполнении научно-исследовательской работы. По итогам поэтапного мониторинга мнения студентов он – лучший преподаватель МИТХТ 2012 года, лучший лектор МИТХТ 2013–2015 годов.

Михаил Константинович Захаров – крупный ученый-исследователь в области процессов и аппаратов химической технологии. Он развивает научное направление, связанное с анализом механизма переноса различных субстанций (теплоты, вещества, импульса) в пленочных аппаратах. Еще одним направлением его научной работы является разработка энергосберегающих вариантов проведения энергоемких технологических процессов: выпаривание, дистилляция и ректификация, высушивание влажных материалов и др. Результаты его научных работ и технических разработок опубликованы в журналах «Химическая промышленность», «Теоретические основы химической технологии», «Химическая технология» и др., представлены на многих международных и отечественных конференциях. Профессор М.К. Захаров – постоянный автор журнала «Вестник МИТХТ»/«Тонкие химические технологии». Всего им опубликовано более 200 научных работ, в том числе авторские свидетель-



ства и патенты, а в 2014 году Издательством МИТХТ была выпущена монография «Гидродинамика, тепло- и массоперенос в пленочных аппаратах».

М.К. Захаров – один из авторов и координатор издания учебника «Общий курс процессов и аппаратов химической технологии» под общей редакцией В.Г. Айнштейна. С 2001 года он возглавляет авторский коллектив по переизданию этого учебника. Востребованный учебник пять раз (2002, 2003, 2006, 2014 (электронная версия) и 2015 годы) переиздавался издательствами «Логос», «Высшая школа», «Университетская школа», «Физматкнига», «БИНОМ. Лаборатория знаний», «Теревинф» общим тиражом свыше 8 000 экземпляров. В 2005 году учебник отмечен премией Правительства РФ в области образования.

За многолетний труд Михаил Константинович Захаров награжден медалью «В память 850-летия Москвы», нагрудным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации». Он является лауреатом премии Правительства Российской Федерации в области образования за 2005 год, действительным членом Российской Академии естественных наук по секции нефти и газа, награжден почетной серебряной медалью В.И. Вернадского за высокие достижения и вклад в развитие России, имеет звание «Почетный профессор Московского технологического университета».

Коллектив университета, редколлегия и редакция журнала «Тонкие химические технологии» поздравляют Михаила Константиновича с юбилеем и желают крепкого здоровья, творческого долголетия и новых успехов в научной и педагогической деятельности!

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-64884 от 10 февраля 2016 г.

Подписано в печать 22.08.2016	Формат 60×90/8	Печать цифровая
Учизд. листов 9.75	Тираж 100 экз.	Заказ

Московский технологический университет 119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 700 руб.