

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Вестник МИТХТ

4/2011

август

Научно-технический
журнал

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

Учредитель
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

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

Редакционная коллегия:
доц. Биглов Р.Р.
проф. Дробот Д.В.
проф. Корнюшко В.Ф.
акад. РАН Кузнецов Н.Т.
акад. РАН Мирошников А.И.
проф. Мирошников Ю.П.
чл.- корр. РАН Озерин А.Н.
проф. Серафимов Л.А.
проф. Сухорукова С.М.
проф. Тверской В.А.
акад. РАН Цивадзе А.Ю.
акад. РАМН Швец В.И.
доц. Юловская В.Д.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Городский С. Н. Концентрационные автоколебания в процессах окислительного карбонилирования непредельных соединений. 3
1. Процессы окислительного карбонилирования ацетилена и фенилацетилена Раева В. М., Сазонова А.Ю., Себякин А. Ю., Кудрявцева Д.Ю. Критерий выбора потенциальных разделяющих агентов экстрактивной ректификации Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимофеев В.С., Тациевская Г.И., Матюшенкова Ю.В. Энергосбережение в ректификации с использованием комплексов со связанными потоками Христич Э.А., Мицихина Е.А., Хлебников В.К., Каплун А.П., Попенко В.И., Буслаева Т.М., Богуславский Л.И. Система двух смешивающихся жидкостей как генератор наночастиц. Синтез наночастиц BaSO₄ при контакте растворов прекурсоров в воде и тетрагидрофуране Челюскина Т.В., Митюшкина И.А., Чернышова М.А., Фролкова А.К. Математическое моделирование эволюции биазетропии в системе изобутилацетат–уксусная кислота Яштулов Н.А., Большакова А.Н., Флид В.Р., Ревина А.А. Каталитическая активность и стабильность металлополимерных электрокатализаторов платины Яштулов Н.А., Большакова А.Н., Флид В.Р., Ревина А.А. Металлополимерные электрокатализаторы на основе наночастиц палладия 51

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- Князев С.П., Костюкович А.Ю. Термодинамическая стабильность изомеров моно и дианионов дикарба-нидо-ундекаборатов Кочетков П.П., Егорова В.В., Глубоков Ю.М., Крылов А.В. Исследование отдельных стадий процесса экстракции In³⁺ методом квантово-химического моделирования: стадия инициирования Мецерыков Г.В., Комиссаров Ю.А. Конверсия природного газа для совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак Мецерыков Г.В., Комиссаров Ю.А. Совместные производства в химической промышленности Плетнев М.Ю., Соловьева Т.С., Блинов Д.А. Коллоидно-химические свойства водной дисперсии прополиса, полученной методом замены растворителя 82

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- Жаченков С.В., Грицкова И.А., Левачев С.М., Хаддаж М. Особенности гетерогенной полимеризации стирола в статических условиях в присутствии эмульгаторов и со-ПАВ 85
- Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Хомяков А.К. Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении Солодухина Н.М., Мягкова М.А., Абраменко Т.В., Грицкова И.А. Анализ наркотических веществ в физиологических жидкостях человека методом латексной агглютинации Хаддаж М., Жаченков С.В., Грицкова И.А. Влияние способа получения эмульсии на кинетические характеристики эмульсионной полимеризации стирола 97

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Карташов Э.М., Нагаева И.А. Термоупругая реакция двухслойного кругового диска с центральным круговым вырезом Корнюшко В.Ф., Кулыгина М.М., Норица В.М., Чижевская Ю.Ю. Управленческий учет в информационной поддержке реформирования рынка образовательных услуг высшего профессионального образования Чаадаев А.Б. Об одной особенности численного решения уравнения Пуассона 111

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

- Бондаренко В.И., Ерёмченко О.В., Третьякова Ю.В. Алгоритм выбора наилучшей доступной технологии Мандыч И.А., Люкманов В.Б. Дополнительные возможности оптимизационного метода расчета сетевых планов Самбурский Г.А. Анализ технико-экологических проблем удаления бора из природной воды 118

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Куликов С.П., Королева Е.В., Шарай Д.В., Гаврилова А.В. Научно-техническое творчество молодежи, как необходимая форма вовлечения молодежи в социально-значимую деятельность 126

Review MITHT

4/2011

Редакция:

Агаянц И.М.

Наумова Ю.А.

Семерня Л.Г.

Середина Г.Д.

Адрес редакции:

119571, г. Москва,

пр. Вернадского, 86,

к. Л-119

телефон: (495) 936-82-88

e-mail: vestnik@mitht.ru

Подписано в печать

16.08.2011 г. Формат 60х90/8.

Бумага офсетная.

Гарнитура Times.

Печать офсетная.

Уч. изд. листов 8,4.

Заказ №325.

Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS**THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

- Gorodsky S. N. Self-oscillations of unsaturated compounds concentrations in the oxidative carbonylation processes. 1. Processes of acetylene and phenylacetylene oxidative carbonylation 3
- Raeva V.M., Sazonova A.Y., Sebyakin A.Y., Kudryavceva D.Y. Criterion of choosing potential entrainers for extractive distillation 20
- Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Rudakov D.G., Tatsievskaya G.I., Matyushenkova Yu.V. Power saving in distillation using complexes with coupled flows 28
- Khristich E.A., Mishchikhina E.A., Khlebnikov V.K., Kaplun A.P., Popenko V.I., Buslaeva T.M., Boguslavsky L.I. The system of two miscible liquids as a generator of nanoparticles. The synthesis of BaSO₄ nanoparticles upon contact of precursor solutions in water and tetrahydrofuran 40
- Chelyuskina T.V., Mityushkina I.A., Chernyshova M.A., Frolkova A.K. Mathematical simulation of the evolution of biazeotropy in the system isobutyl acetate – acetic acid 47
- Yashtulov N.A., Bolshakova A.N., Flid V.R., Revina A.A. Catalytic activity and utilization of platinum nanoelectrocatalysts on polymeric films 51
- Yashtulov N.A., Bolshakova A.N., Flid V.R., Revina A.A. Palladium nanoparticles in polymer as electrocatalysts 54

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- Knyazev S.P., Kostiokovitch A.Yu. Thermodynamic stability of isomers of mono- and dianions of dicarba-nido-undecaborates 59
- Kochetkov P.P., Yegorova V.V., Glubokov Yu.M., Krylov A.V. Study of separate stages of In³⁺ extraction using quantum chemical modeling method: an initiation stage 66
- Meshcheryakov G.V., Komissarov Yu.A. Conversion of natural gas for coproduction of methanol-hydrogen and methanol-ammonia 72
- Meshcheryakov G.V., Komissarov Yu.A. Coproductions in the chemical industry 77
- Pletnev M.Yu., Solovyeva T.S., Blinov D.A. Colloid-chemical properties of aqueous propolis dispersion prepared by the solvent diffusion method 82

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- Zhachenkov S.V., Gritskova I.A., Levachev S.M., Khaddazh M. Features of styrene heterogeneous polymerisation under statistic conditions in the presence of emulsifiers and co-surfactants 85
- Simonov-Yemelyanov I.D., Apeksimov N.V., Trofimov A.N., Surikov P.V., Homyakov A.K. Influence of the molecular weight of industrial epoxy oligomers on contraction kinetics upon solidification 89
- Solodukhina N.M., Abramenko T.V., Myagkova M.A., Gritskova I.A. Drugs analysis using latex agglutination tests 93
- Khaddazh M., Zhachenkov S.V., Gritskova I.A. Effect of the method of emulsion preparation on the kinetic characteristics of styrene emulsion polymerization 97

INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS

- Kartashov E.M., Nagaeva I.A. Thermoelastic reaction of a two-layer circular disk with a central circular indentation 102
- Kornyushko V.F., Kulygina M.M., Noritsa V.M., Chizhevskaya Yu.Yu. Management accounting-based information support of reforms at the market of educational services of higher professional education 105
- Chaadaev A.B. About one especial feature of numerical solution of the Poisson equation 111

ECOLOGICAL AND ECONOMIC PROBLEMS OF CHEMICAL TECHNOLOGIES

- Bondarenko V.I., Eremenko O.V., Tretyakova Yu.V. Algorithm for choosing the best available technology 113
- Mandych I.A., Lyukmanov V.B. Additional possibilities of optimization method for network plans calculation 116
- Samburskiy G.A. Analysis of technological and ecological aspects of removing boron from natural water 118

SHORT COMMUNICATION

- Kulikov S.P., Koroleva E.V., SharaIy D.V., Gavrilova A.V. Scientific and technical creativity of youth, as the necessary form of involving of youth in socially-significant activity 126

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ АВТОКОЛЕБАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА И ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

С.Н. Городский, старший научный сотрудник, *К. Новакович, доцент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза,

Центр коллективного пользования, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Школа химического инжиниринга и современных материалов

университета Ньюкасла, Великобритания

e-mail: Gorodsky@yandex.ru

Данный обзор посвящен результатам изучения феномена концентрационных колебаний в реакциях окислительного карбонилирования непредельных соединений, протекающих в условиях гомогенного металлокомплексного катализа. Описана история изучения колебательных процессов, подчеркнуто их значение для теории и практики, дано развернутое описание процессов, изучаемых на кафедре ХТООС МИТХТ в последние годы. Первая часть обзора посвящена описанию процессов окислительного карбонилирования ацетилена и фенилацетилена.

This review is devoted to the results of concentrations oscillations phenomena study observed in the unsaturated compounds oxidative carbonylation reactions. These homogeneous reactions are catalyzed by metal complexes. The history of oscillations processes study is described, there theoretical and practical significance underlined. The wide description of the processes studying at the Department of chemical technology of basic organic synthesis in last years is brought. The first part of review is devoted to acetylene and phenylacetylene oxidative carbonylation processes describing.

Ключевые слова: колебательные реакции, металлокомплексный катализ, реакции окислительного карбонилирования, алкины и алкинолы.

Key words: oscillation reactions, catalysis by metal complexes, oxidative carbonylation reactions, alkynes and alkynoles.

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Распространенность колебательных процессов в природе

Колебательные химические реакции представляют собой процессы, в ходе которых наблюдаются колебания концентраций двух или нескольких промежуточных веществ; могут наблюдаться и колебания скорости реакции. Периоды колебаний в большинстве колебательных реакций составляют от долей секунды до десятков минут.

Колебательные процессы играют существенную роль в самых разных сферах нашей жизни. В настоящее время колебания и связанные с ними явления зафиксированы и исследуются в различных физических, химических, биологических, а также экономических, социальных и многих других процессах. Вся наша жизнь пронизана колебаниями. Наши сердца бьются; легкие колеблются при дыхании; мы можем слышать благодаря колебаниям наших барабанных перепонки и разговаривать, используя колебания голосовых связок. Световые волны, которые позволяют нам видеть окружающий нас мир, имеют колебательную природу. Колеблются даже атомы, из которых состоят материальные объекты. Если шире трактовать термин «колебания», то становится очевидным, что многие явления природы обладают циклическостью. Мир, в котором мы живем, удивительно склонен к колебаниям.

Примеры колебательных процессов в физике хорошо известны – это различные электромагнитные волны, без которых невозможно представить себе современную технику и нашу жизнь. Печально известны разрушительные воздействия механических волн – землетрясения, резонансное разрушение инженерных конструкций, явление флаттера. Колебательные реакции лежат в основе важнейших биологических процессов – генерации нервных импульсов и биоритмов, мышечных сокращений. Колебательные процессы играют существенную роль в жизнедеятельности различных организмов, определяя основной механизм многих явлений биологической подвижности – работу летательных мышц насекомых, биение сердца, перистальтику кишечника. Автоволновые процессы – причина аритмии и фибрилляции сердечной мышцы. Колебательными реакциями сопровождается гликолиз, важнейший для живых организмов путь добывания энергии в условиях недостатка или отсутствия кислорода. Колебательные стадии обнаружены в еще одном жизненно важном процессе – делении оплодотворенных яйцеклеток. Стадиями этого процесса управляет обратная связь, организуемая с помощью белков, концентрации которых колеблются.

Интересные данные получены в Кардиологическом центре г. Владивостока при исследованиях биологических ритмов человеческого организма [1]. Судя по этим данным физиоло-

гическое состояние организма меняется в течение суток многократно, а вместе с ним меняется и работоспособность, и сопротивляемость болезням, и даже восприимчивость к тем или иным лекарствам. В начале XVIII века появилась гипотеза о существовании в природе биологических часов – в связи с наблюдением за движением листьев и цветов некоторых растений. Затем обнаружили биологические часы и у животных, в том числе – высших. Но лишь в последние десятилетия человек стал понимать принцип действия этих часов, который связан с колебательными химическими реакциями внутри клеток. Для самых разных клеток и тканей оказались характерными колебания концентрации ионов кальция с периодами порядка от нескольких секунд до нескольких минут. Эти исследования особенно интересны потому, что именно ионы кальция являются универсальными регуляторами внутриклеточных процессов.

Колебания, происходящие на молекулярном уровне, порождают другие – на уровне организмов и целых популяций. Культуры бактерий развиваются неравномерно, в колебательном режиме. В экологии хорошо известна модель Лотки-Вольтерра, которая описывает периодические изменения численности «жертвы» и «хищника» в биологических системах [2]. Результатом таких колебаний оказываются, в частности, периодически повторяющиеся вспышки некоторых болезней. Так, установлено, что заболеваемость малярией достигает максимума каждые три года.

Многие процессы в природе протекают по нелинейным механизмам; можно даже предположить, что таких процессов – подавляющее большинство. Не является в этом смысле исключением и химия. Химические колебания – частный случай пространственно-временной самоорганизации неравновесных систем. Нелинейные эффекты наблюдаются во многих процессах. К таким процессам принадлежат некоторые цепные реакции; реакции, протекающие в полифункциональных каталитических системах; процессы, сопровождающиеся автокатализом (такие процессы чрезвычайно распространены в биохимии); процессы, имеющие полистационарные состояния и проявляющие бистабильность, гистерезис, явления хаотического характера.

В настоящее время известно несколько десятков химических систем, в которых наблюдаются автоколебания концентраций веществ в гомогенных и гетерогенных условиях [3]. Гомогенные колебательные реакции, как правило – это реакции окисления органических и неорганических субстратов сильными окислителями в присутствии ионов металлов переменной валентности.

Из теории колебаний известно, что для возникновения незатухающих колебаний необхо-

димы три условия: приток энергии или вещества извне, нелинейность протекающих в системе процессов и существование в ней обратных связей. Если у системы имеется хотя бы одно из этих свойств, она может проявлять нелинейное поведение. Всем вышеперечисленным условиям удовлетворяют химические открытые системы, которые обмениваются с окружающей средой веществом и энергией, имеют обратные связи и нелинейности. К таким системам относятся все агрегаты и процессы непрерывной химической технологии – основы современной промышленной химии. В их работе возможно появление химических ритмов, автоколебаний, хаоса.

1.2. Возможности использования колебательных реакций

Подавляющее большинство использующихся в промышленности химических процессов является каталитическими. На сегодняшний день каталитические реакции – основной путь получения химических продуктов в промышленном органическом и нефтехимическом синтезе. В течение последних 70 лет особенно интенсивно развивалась область катализа, связанная с использованием комплексов металлов в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов. В промышленности реализовано более 50 процессов на базе металлокомплексных катализаторов. Повышение интереса к таким катализаторам связано с высокой скоростью и селективностью вызываемых ими превращений, а также возможностью осуществлять новые реакции, которые трудно реализовать другими методами.

Среди многочисленных реакций, катализируемых комплексами металлов, важное место занимают реакции карбонилирования ненасыщенных соединений. Эти реакции являются многомаршрутными многосубстратными процессами, позволяющими получать из простого сырья ценные продукты с хорошими показателями в мягких условиях при малом числе технологических стадий.

Процессы карбонилирования алкинов представляют практический интерес для получения ряда продуктов основного и тонкого органического синтеза: ненасыщенных моно- и дикислот (акриловой, малеиновой, фумаровой, муконовой, гидромуконовой, метакриловой, цитраконовой, мезаконовой, янтарной), их эфиров, ангидридов и других производных. Достоинством этих процессов является малостадийность синтеза из относительно дешевого и доступного сырья, а монооксид углерода, кроме того, является побочным продуктом многих производств [4]. Синтезы могут быть интересны для создания технологий производства лекарственных веществ, парфюмерных препаратов,

пластификаторов, растворителей [4].

Учет нелинейных стадий в химических процессах позволяет избежать многих нештатных ситуаций на промышленных объектах.

Теоретически показано, что автоколебания режима химического реактора в некоторых случаях дают повышение его производительности, приводит к существенным выгодам как экономического, так и технологического порядка. Однако для реализации этих и других возможностей химических ритмов нужны серьезные промышленные и теоретические исследования. В решении этой задачи изучение процессов, протекающих в колебательном режиме, могут оказать неоценимую помощь.

Интерес к нестационарным и нелинейным явлениям в химической кинетике связан с тем, что появление критических явлений может служить важным критерием при дискриминации гипотез о механизмах сложных реакций. В условиях появления бистабильности или колебательных режимов меняются активность катализатора и селективность каталитического процесса. Нелинейные эффекты являются также важным аспектом при исследовании химических реакторов на устойчивость режимов их работы – например, в ряде случаев возникновение колебаний сопровождается скачками рН.

Исследование колебаний может оказаться весьма полезным для решения проблем автоматизации производства. Проведение реакций в режиме автоколебаний упрощает автоматизацию и в ряде случаев улучшает производственные показатели, например, улучшает качество продукта (в некоторых процессах полимеризации) или увеличивает скорость процесса (в каталитическом окислении SO_2 над V_2O_5). Учет нелинейных стадий в химических процессах позволяет избежать многих нештатных ситуаций на промышленных объектах. Говорят даже о создании самоорганизующихся технологических процессов, в которых оптимальный режим работы будет поддерживаться сам собой, без постороннего вмешательства.

Колебательные процессы могут успешно применяться в важных промышленных процессах. Так, исследователями из Санкт-Петербургского государственного технологического института показали, что использование жидко-жидкостной экстракции, управляемой колебательной реакцией Белоусова-Жаботинского дает возможность разделять близкие по своим химическим свойствам элементы, благодаря использованию многократного повторения экстракции/реэкстракции. Было осуществлено экспериментальное разделение пары Nd/Pr в двух экстракторах, соединенных сплошной жидкой мембраной (0.5 М ТБФ в тетрадекане) [5].

Делая краткий вывод, можно сказать, что изучение концентрационных автоколебаний мо-

жет быть использовано для:

- 1) разработки кинетических моделей каталитических и некаталитических колебательных процессов;
- 2) дискриминации предлагаемых гипотетических механизмов сложных реакций;
- 3) анализа проблем стабильности работы химических реакторов;
- 4) определения концентраций ионов металлов в исследуемых растворах;
- 5) улучшения таких технологических характеристик процессов, как активность каталитической системы и селективность целевых продуктов.

1.3. Научный интерес изучения колебаний и математическое моделирование нелинейных процессов

Изучение колебательных и других нелинейных процессов представляет большой научный интерес. Во-первых, как было отмечено, эти процессы принадлежат к классу принципиально нелинейных объектов, способы описания которых еще далеко не полны. Изучение таких объектов, во-первых, даст фактическую информацию, которая поможет в разработке теории нелинейных процессов в химии и химической технологии. Во-вторых, учет нелинейности является могучим инструментом дискриминации гипотез о возможности реализации того или иного механизма изучаемой реакции. В-третьих, небезынтересно рассмотреть аспекты практического применения колебательных реакций в технике и технологии.

Изучение кинетических закономерностей и механизма реакции окислительного карбонилирования алкинов и алкенов, протекающей в колебательном режиме представляет несомненный интерес для исследователей, работающих в области металлокомплексного катализа [6], и в частности, при изучении процессов, протекающих в присутствии комплексов палладия. Повышенный интерес к комплексам палладия в значительной мере связан с тем, что эти соединения участвуют в стехиометрических и каталитических реакциях в качестве катализаторов и интермедиатов или входят в состав продуктов реакции. Соединения палладия могут существовать в водных и неводных средах при различных условиях, в том числе при высоких температурах и в присутствии окислителей (кислород, *n*-бензохинон, пероксид водорода и др.).

Информация о механизме каталитических реакций (состояние катализатора, структура реакционного центра, последовательность взаимодействия субстратов с реакционным центром, структура и реакционная способность интермедиатов) чрезвычайно важна для разработки эффективной технологии и создания теоретически обоснованной математической модели ка-

талитического процесса, обладающей высокими предсказательными свойствами и позволяющей успешно решать задачи оптимизации, проектирования и управления технологическим процессом. Углубление представлений о механизме реакций окислительного карбонилирования ненасыщенных соединений помогает лучше узнать механизмы металлокомплексного катализа, как одного из видов каталитических процессов.

Большинство таких процессов обладают нелинейной динамикой и входят в число так называемых «критических явлений». Свойства нелинейных систем зависят от их состояния. Поведение таких систем описывается нелинейными уравнениями, содержащими некоторое число управляющих параметров. Большую трудность при изучении нелинейных систем представляет собой их математическое моделирование. В связи с наличием нелинейной динамики (прямых и обратных связей по интермедиатам, стадий автокатализа) описание таких систем требует определенных математических подходов. В рамках математического моделирования строятся и анализируются соответствующие кинетические модели, представляющие собой системы нелинейных дифференциальных уравнений, что входит в область исследования химической физики и математической химии.

В заключение нельзя не отметить удивительную универсальность математического аппарата, используемого при описании процессов в химии, биологии, вирусологии, социологии, экономике, политике для описания соответствующих явлений. Так, например, поведение толпы как самоорганизующейся системы, описывается теми же уравнениями, что и распространение вируса гриппа, фронта лесного пожара или изменение популяции особей в системе хищник – жертва. Это может свидетельствовать об универсальности законов, управляющих поведением объектов самой разной природы.

1.4. Краткая история изучения колебаний и других нелинейных явлений

Понимание химической реакции как динамической системы восходит еще к Вант-Гоффу. В последние годы в мире наблюдается возрождение интереса к нестационарным и нелинейным явлениям в химической кинетике. Особый интерес представляют множественность стационарных состояний динамических систем, явление хаоса, а также автоколебания концентраций входящих в систему интермедиатов.

Реакции, в которых обнаруживаются нелинейные явления в гомогенных изотермических условиях (например, Белоусова - Жаботинского, Бриггса - Раушера, Брея - Либавски), в основном относятся к процессам окисления органических субстратов сильными окислителями

(KBrO_3 , KIO_3 , H_2O_2 , O_2), катализируемым ионами металлов переменной валентности (Ce(IV)/Ce(III) , Mn(III)/Mn(II) , Fe(III)/Fe(II) , Co(III)/Co(II) и другими), и к неорганическим реакциям с участием H_2O_2 [7]. Автоколебания обнаружены и в типичной реакции жидкофазного окисления бензальдегида кислородом в присутствии комплексов Co(II) [8].

Впервые, по ныне имеющимся данным, колебательную химическую реакцию, проявляющуюся в виде периодических вспышек свечения при окислении паров фосфора, наблюдал Роберт Бойль в конце XVII века. Эти повторяющиеся вспышки затем неоднократно описывали многие исследователи [9]. В XIX веке были обнаружены колебания в ходе химических реакций окисления углеводородов, CO и других веществ (впервые газофазная колебательная реакция была открыта в 1828 году). В XIX веке были обнаружены и другие колебательные реакции. Однако они не привлекли особого внимания, поскольку химическая кинетика как наука еще не существовала, и никто не имел представления о том, как должна идти химическая реакция. Сложное поведение некоторых неорганических систем наталкивало на аналогии с процессами в живых организмах. Например, процесс растворения железной проволоки в азотной кислоте («железный нерв») внешне напоминал процесс нервного возбуждения, реакция разложения H_2O_2 на поверхности металлической ртути («ртутное сердце») напоминала картину сердечных сокращений. При взаимодействии между бихроматом калия и раствором азотнокислого серебра в застывшем желатине распространяются так называемые «кольца Лизеганга», концентрические окружности, очень похожие на годовые кольца, что видны на срезе дерева [9].

Возможность концентрационных колебаний в чисто гомогенных системах была сначала предсказана теоретически. В 1910 году А. Лотка предложил математическую модель, из которой следовала такая возможность. В ее основу положен закон действующих масс. В 1921 году У. Брей [10] опубликовал статью, в которой была достаточно подробно описана первая колебательная жидкофазная реакция разложения пероксида водорода, катализируемая иодатом. Эксперимент осложнялся выделением кислорода, и долгое время считался процессом гетерогенным. В гетерогенных системах колебания происходят из-за процессов переноса. Механизм колебаний в подобных системах объясняли примерно так: реакция идет, затем тормозится своими продуктами, которые удаляются в другую фазу, и реакция идет снова. В гомогенных же системах никаких макроскопических перемещений не наблюдается.

Поэтому работа Брея не вызывала широкого

интереса в течение примерно 40 лет. Одна из причин такого безразличия – довольно низкий уровень развития методов исследования механизмов сложных химических реакций. Другой причиной было широко распространенное мнение, что второй закон термодинамики запрещает такие колебания даже вдали от равновесия.

Примиришь термодинамику с существованием устойчивых неравновесных структур сумел лауреат Нобелевской премии Илья Пригожин. Он показал [11, 12], что колебания в закрытой гомогенной химической системе возможны вдали от точки химического равновесия. Тем самым была подтверждена возможность возникновения колебаний только благодаря сложному, нелинейному, чисто химическому механизму реакции без обязательного влияния межфазных переходов.

Стартом к росту числа экспериментальных и теоретических работ послужили исследования Белоусова (1958 год) и Жаботинского (1964 год), касающиеся реакции окисления малоновой кислоты в растворах бромата калия, катализируемой ионами церия. В результате трудоемкой 15-летней работы ученым удалось предложить хорошо обоснованный механизм этой колебательной реакции. В дальнейшем реакции окисления броматом различных субстратов, катализируемые соединениями переходных металлов, были детально изучены А. М. Жаботинским [13, 14]. Класс реакций, относящихся к так называемым «броматным осцилляторам», или реакциям Белоусова – Жаботинского (реакциям БЖ) в настоящее время изучен наиболее детально.

В шестидесятых годах XX века начинаются поиски новых колебательных реакций. В 1967 году окончательно подтверждено наличие колебаний в реакции диспропорционирования пероксида водорода, катализируемой парой иодат – иод, открытой Бреем [10].

При добавлении в кислый раствор, содержащий иодат калия и пероксид водорода, малоновой кислоты и сульфата марганца наблюдается четко выраженные колебания концентрации иодида и иода. Эта реакция, открытая в 1973 году и представляющая собой своеобразный гибрид реакций Брея и БЖ, получила название «иодных часов» или реакции Бриггса-Раушера [15]. В 1982 году была предложена математическая модель этой реакции, хорошо описывающая реальный эксперимент. В 1957 году обнаружены колебания в гликолитической системе при превращении глюкозы в глицеральдегидфосфат [16]. Эта реакция привлекает внимание биохимиков и биофизиков, так как она протекает в живых организмах с участием нескольких ферментов. В 1952 году появилась статья А. М. Тьюринга «Химические основы морфогенеза», в которой он показал, что

сочетание химических колебаний с диффузией молекул может приводить к появлению устойчивых пространственных структур, где области высоких и низких концентраций веществ чередуются [17].

Использование проточных реакторов с постоянным перемешиванием позволило обнаружить новую большую группу колебательных систем – хлоритные осцилляторы, более детально изучить реакции БЖ и другие колебательные системы [3].

В гетерогенных каталитических реакциях критические явления в кинетической области нетепловой природы были обнаружены Г. К. Боресковым и М. Г. Слинько. Например, еще в начале 50-х годов ими было обнаружено, что кинетика реакции окисления водорода на никелевом катализаторе отличается критическим эффектом [18]. В. В. Барелко и Ю. Е. Володин [19], разработав специальный электро-термографический метод, показали, что существуют критические явления чисто кинетического происхождения. Аналогичные эффекты имеют место и в процессах горения в присутствии катализаторов, где значительная роль гетерогенной составляющей уже вполне доказана (например, в работах В. В. Азатяна и сотрудников) [20].

В. И. Быков в своей монографии условно разбил историю исследования критических явлений на следующие этапы [21]:

Первый или начальный этап охватывает временной интервал с 80 гг. 19 в. по 20-е гг. 20 в., и ассоциируется с именем Вант-Гоффа. Именно Вант-Гофф стал изучать скорости превращения в системах, ставших позднее классическими объектами для исследования критических явлений. В первую очередь такие явления представляют особый интерес в реакции окисления водорода («влажная гремучая смесь»). Следует отметить, что развитию химической кинетики предшествовало открытие катализа – резкого изменения скорости превращения под действием особых веществ – катализаторов (И. В. Деберейнер, Г. Деви). Понимание катализа как специфического феномена, несомненно, способствовало повышению внимания к критическим явлениям.

Второй этап изучения критических явлений можно разделить на два периода. Первый период можно назвать «цепным» (20 – 40-е гг.), он связан с развитием теории горения. Модельными системами, которые детально изучались в это время, были гомогенные реакции окисления водорода, монооксида углерода, фосфора, а также ряда органических соединений. Второй период (40 – 50-е гг.) – «инженерный», связан с осмыслением критических явлений, полученных в практике инженерной химии.

Третий этап – «каталитический». Он начался в 50-е гг. и охарактеризовался большим количеством

данных по критическим эффектам, открытым в различных каталитических системах.

История изучения колебательных процессов на кафедре основного органического синтеза МИТХТ насчитывает четверть века. Вначале эти исследования носили достаточно эпизодический характер. В 1985 году появилось сообщение о том, что в типичной для металлокомплексного катализа реакции окислительного карбонилирования ацетилена в системе $\text{PdBr}_2 - \text{HBr} - \text{PPh}_3 - \text{ROH} - \text{DMCO}$ имеют место автоколебания [22]. Этот факт имел большое значение для понимания механизма каталитических реакций в металлокомплексном катализе. До недавнего времени в гомогенном металлокомплексном катализе практически отсутствовала информация о колебательных реакциях, связанных со сложным механизмом, в которых происходит синтез сложной органической молекулы из относительно простых реагентов (гидрирование, циклизация, гидроформилирование, карбонилирование, полимеризация, метатезис, окислительное сочетание и др.).

В 1994 году среди процессов окислительного карбонилирования был обнаружен еще один осциллятор: реакция окислительного карбонилирования фенилацетилена в каталитической системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{MeOH}$ в метиловые эфиры фенилмалеиновой и фенилфумаровой кислот [23]. При исследовании этой реакции было показано, что при замене фенилацетилена на метилацетилен реакция также идет в режиме автоколебаний. В ходе реакции наблюдались синхронные колебания pH, потенциала платинового электрода и скорости окислительного карбонилирования алкинов. В последующие годы были открыты и исследованы колебательные режимы в нескольких гомогенных каталитических системах окислительного карбонилирования алкинов и алкинолов. Кроме того, при проведении окислительного карбонилирования ацетилена в малеиновый ангидрид в $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{CH}_3\text{CN}$ и $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{CH}_3\text{CN}$ удалось показать наличие двух стационарных состояний, зависящих от P_{O_2} систем [24]. Авторы указывают на резкое изменение селективности и скорости образования малеинового ангидрида (максимальная скорость образования малеинового ангидрида примерно в два раза выше максимальной скорости образования янтарного ангидрида) при незначительном изменении парциального давления кислорода в системе. Эта особенность системы может быть важным фактором при реализации данного процесса в промышленности. Для управления селективностью каталитических процессов очень важно установить причины критических явлений, а для этого необходимо изучить кинетику и механизм процесса.

Интересные результаты были описаны груп-

пой английских исследователей из университета города Ньюкасла [25–29], изучавших влияние возникновения колебаний на селективность процесса окислительного карбонилирования фенилацетилена в каталитической системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{O}_2 - \text{NaOAc}$. В частности, в ходе экспериментов было установлено, что в момент начала колебаний в системе резко увеличивается селективность и скорость образования продукта окислительного карбонилирования фенилацетилена.

Цель данного обзора заключается в ознакомлении читателей с основными результатами исследований концентрационных колебаний в реакциях окислительного карбонилирования алкинов и алкинолов, протекающих в условиях гомогенного металлокомплексного катализа.

2. СПЕЦИФИКА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Чем отличаются колебательные процессы от всех прочих «нормально» протекающих реакций? Рассмотрим пример хорошо известный из учебников по формальной кинетике. Возьмем простейшую последовательную реакцию, протекающую в две стадии (1). В первой стадии этого процесса образуется интермедиат В, концентрация которого постепенно растет по мере превращения в него исходного реагента А (рис. 1). В дальнейшем концентрация В, пройдя через максимум, начнет уменьшаться: вещество В будет превращаться в продукт С. Все кривые на рис. 1 изменяются монотонно, за исключением, разве что, кривой изменения концентрации вещества В, монотонность изменения которой нарушается лишь однажды – в точке максимума.

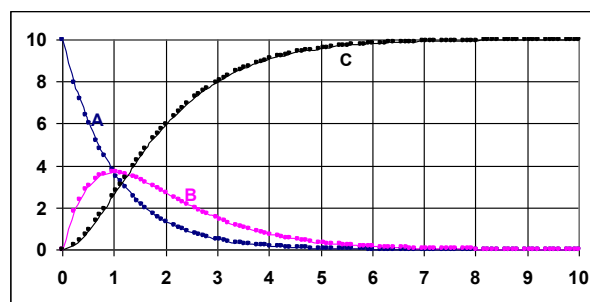


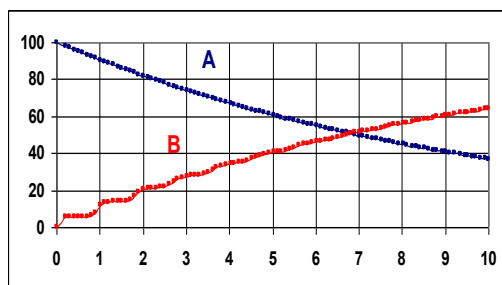
Рис. 1. Кривые изменения концентраций реагентов в модельной реакции (1). $[\text{A}]_0 = 10$; $[\text{B}]_0 = 0$; $[\text{C}]_0 = 0$; $k_1 = 1$; $k_2 = 1$.

Совсем иначе ведет себя колебательная реакция [30]. В ходе такой реакции концентрация одного или нескольких интермедиатов изменяется немонотонно, то возрастая, то уменьшаясь. В качестве примера рассмотрим простейшую модель колебательного процесса, предложенного А. Лоткой еще в 1910 году (2).

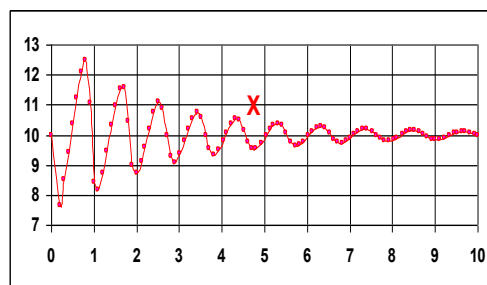


Процесс протекает с участием двух интермедиатов – X и Y; концентрация последнего увеличивается с нарастающей скоростью из-за явления автокатализа – ускорения протекания стадии продуктом этой же стадии. Скорость процесса увеличивается до тех пор, пока не исчерпается запас вещества X. После этого происходит уменьшение концентрации Y из-за его

превращения в конечный продукт реакции B. В отсутствие Y начинает работать первая стадия, поставляя в систему вещество X. По мере роста его концентрации начинается ускорение второй стадии, снова включается автокатализ, концентрация Y начинает расти, концентрация X – падать. В результате подобных изменений режима протекания реакции в системе будут наблюдаться нелинейные явления: колебательное изменение концентрации интермедиатов X и Y, а также ступенчатое изменение концентрации продукта B (рис.2).



а



б

Рис. 2. Изменение концентрации реагента А, конечного продукта В (а) и интермедиата Х (б) в ходе колебательной реакции (2); $[A]_0 = 100$; $[X]_0 = 10$; $[Y]_0 = 1$; $[B]_0 = 0$; $k_1 = 0,1$; $k_2 = 7$; $k_3 = 70$.

Подобное поведение колебательных реакций долгое время оставалось интригующей загадкой для непосвященных. Вековой опыт химиков свидетельствовал: количество вещества, вступающего в реакцию, может либо плавно убывать до полного исчезновения, либо оставаться постоянным, равновесным. Но не колебаться, то возрастая, то падая! Яркую иллюстрацию ошибочности подобных взглядов представил на суд научного сообщества Борис Павлович Белоусов, автор широко известной теперь гомогенной реакции окисления малоновой кислоты бромат-ионами, протекающей в присутствии солей церия. В этой реакции раствор, содержащий определенные компоненты, аккуратно, словно по часам, окрашивался то в синий, то в красный цвет, что явно говорило о циклических колебаниях концентрации одного из веществ, входящих в систему. Так эту реакцию и прозвали «химические часы» [9].

За последующие 60 лет исследование реакции Белоусова-Жаботинского переросло в целое направление исследований колебательных процессов. Появились многочисленные разновидности этой реакции, исследовались различные субстраты, пробовались разные условия проведения опытов. Математическое описание механизма процесса, компьютерные модели развивались, дополняя друг друга. Были открыты новые колебательные системы (см. главу «Краткая история изучения колебаний и других нелинейных явлений» в данном обзоре). Но даже самая интересная и важная реакция не может служить единственным источником получения новых знаний. Исследования продолжаются,

ученые ищут новые колебательные реакции, новые подходы к их изучению. Поиски нового привели исследователей кафедры ХТООС МИТХТ к обнаружению колебательных эффектов в реакциях карбонилирования. Чем интересны реакции карбонилирования вообще, и чем они привлекательны для исследователей нелинейных феноменов?

3. ПРОЦЕССЫ КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ

В каталитической химии непредельных соединений и монооксида углерода различают реакции окислительного, восстановительного и так называемого простого, или аддитивного карбонилирования. Реакции окислительного (восстановительного) карбонилирования могут осуществляться каталитически только с участием окислителя (восстановителя), или за счет сопряжения с реакциями противоположного типа [4].

Направление процесса карбонилирования алкинов и алкенов определяется прежде всего составом каталитической системы (металлом, лигандами, растворителями), природой заместителей в ацетиленовом соединении и, в меньшей степени, условиями проведения синтеза.

Активность в реакциях карбонилирования алкинов и алкенов проявляют соединения металлов VIII группы таблицы Д. И. Менделеева, а также соединения хрома, молибдена и вольфрама [31–35]. В качестве добавочных компонентов катализаторов используются соединения германия и олова и редкоземельных элементов [4]. Подавляющее большинство работ посвящено применению в качестве катализаторов

соединений никеля, кобальта, палладия и родия.

Продуктами карбонилирования алкинов и алкенов являются органические соединения различных классов: насыщенные и ненасыщенные моно- и дикарбоновые кислоты с различной длиной углеводородной цепи, их ангидриды и галоидангидриды, лактоны, хиноны, гидрохиноны, альдегиды, кетоны и др.

Свойства металла в значительной степени определяют окислительно-восстановительный характер протекающих реакций. Соединения Ni (0) и Rh (0, I) активно участвуют в процессах простого карбонилирования, соединения палладия склонны к одновременному и сопряженному проведению реакций всех возможных типов, кобальт занимает промежуточное положение [4].

Изучение аддитивного карбонилирования алкинов началось с работ группы Репе по синтезу акриловой кислоты и акрилатов на карбонилах никеля из ацетилена [31]. Кроме карбонил никеля, активными катализаторами реак-



Примером восстановительного карбонилирования алкенов может служить важная в промышленном отношении реакция гидроформилирования (оксосинтеза) – получение альдегидов из алкенов с использованием в качестве катализатора октакарбонила кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (7) [37]:



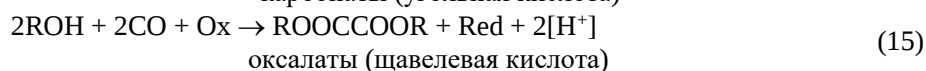
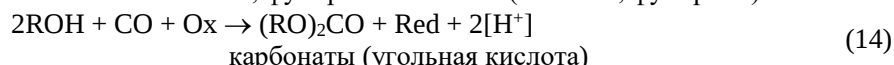
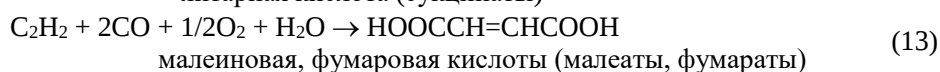
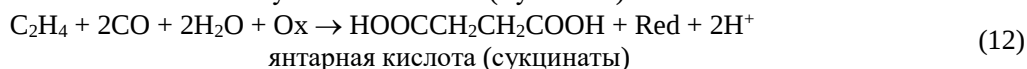
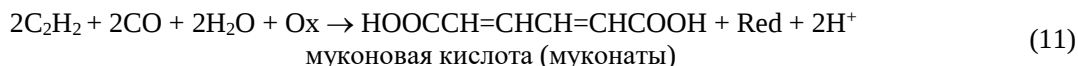
Еще одним характерным примером реакции восстановительного карбонилирования является процесс синтеза пропионовой кислоты из ацетилена, сопровождаемый окислением монооксида углерода в диоксид (9) [36]:



Очень мало информации имеется о реакции гидроформилирования алкинов [31, 34]. В большинстве случаев появляются небольшие количества насыщенных альдегидов в смеси с дру-



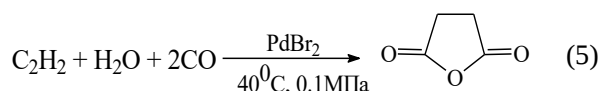
Окислительное карбонилирование алкинов может проходить по тройной связи с обра-



ций карбонилирования могут быть соединения кобальта и палладия, но они менее селективны. Примерами аддитивного карбонилирования могут служить процессы синтеза акриловой кислоты (акрилатов) (3) и янтарной кислоты (или сукцинатов) (4).



При аддитивном карбонилировании ацетиленов в системах $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN(CH}_3\text{C(O)CH}_3\text{)}$ в качестве основного продукта (с селективностью 80%) может быть получен янтарный ангидрид (5) [24].



При использовании фосфитовых лигандов возможно получение с такой же селективностью эфиров гидромуконвой кислоты (6) [36].

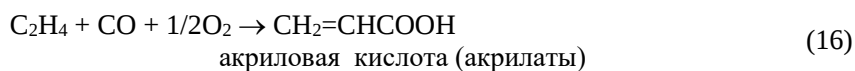


Пентакарбонил железа катализирует карбонилирование пропилена с образованием бутанола (8). Эта реакция, как и реакция (3) лежит в основе крупнотоннажного промышленного процесса получения бутанола [37].

гими продуктами. Так, среди продуктов гидроформилирования гептина – 2 в ацетоновых растворах комплексов Ir(I) образуется 2-метилгепталь наряду с гептаном и смесь ненасыщенных альдегидов [38].

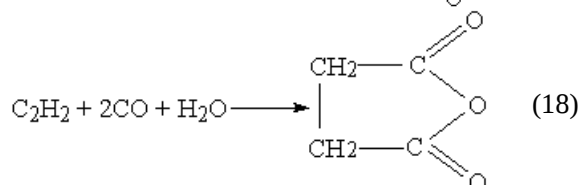
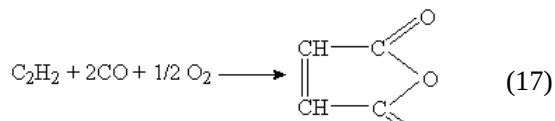
В качестве примера сопряженного процесса карбонилирования ацетилена можно привести реакцию (10), продуктами которой являются малеаты, фумараты (продукты окислительного карбонилирования) и пропионаты (продукты восстановительного карбонилирования):

зованием малеиновой, фумаровой, муконовых кислот или их производных (11 – 16) [4, 36].



В реакциях окислительного карбонилирования обычно используют каталитические системы на основе палладия, хотя эти реакции способны катализировать и другие металлы восьмой группы (Co, Rh, Ru). В качестве окислителя используют соединения железа(III), меди(II), кислород, гетерополикислоты (ГПК), хиноны. Кислород является наиболее экономичным окислителем. Соединения Fe(III), Cu(II) и ГПК часто используют одновременно с кислородом, и тогда эти вещества становятся сокатализаторами, повышающими эффективность действия кислорода. Известно достаточно много примеров использования кислорода без дополнительных окислителей-сокатализаторов. Введение окислителей, как правило, изменяет направление превращения алкина и продукты окислительного карбонилирования становятся основными. Так, введение кислорода в систему

аддитивного карбонилирования ацетилена в янтарный ангидрид $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN}$ (17) приводит к тому, что основным продуктом становится малеиновый ангидрид (18) [24].



Образование галоидзамещенных алкениловых кислот (19) также относится к этой группе реакций [36]:



Реакции карбонилирования интересны как с точки зрения получения важных полупродуктов органического синтеза, так и при изучении механизмов сложных многосубстратных каталитических систем. Реакции карбонилирования являются зачастую сложными многомаршрутными процессами с нелинейным взаимодействием промежуточных веществ. А это, в свою очередь, является необходимым условием для возникновения колебаний в системе. Поэтому мы сосредоточили свои усилия на реакциях карбонилирования непредельных соединений, и, в первую очередь, на процессах окислительного карбонилирования алкинов в растворах комплексов палладия. Высокая активность алкинов в этих реакциях наряду с потенциальной возможностью пребывания катализатора в растворе в разных степенях окисления (II, I, 0) дает нам надежду на весьма высокую перспективность поиска концентрационных колебаний в этих процессах.

4. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ

Эксперименты по окислительному карбонилированию алкинов в закрытой системе проводили в стеклянном термостатированном при 40°C реакторе объемом 200 мл, имеющем обратный холодильник, пробоотборник и штуцеры для мешалки, стеклянного и платинового электродов, электролитического мостика и для присоединения градуированной газовой бюретки [30]. Газовую и жидкую фазы перемешивали эффективной тефлоновой мешалкой. Число оборотов эксцентрика, задающего движение вала мешалки, регулировалось напряжением, подаваемым на двигатель с помощью лабораторного

автотрансформатора, в пределах 100 – 900 об/мин и контролировалось строботачетом СТ - МЭИ.

Исходную газовую смесь монооксида углерода, азота и кислорода готовили в газометре. Этой смесью продували реактор и наполняли градуированную газовую бюретку, использующуюся для волюмометрического определения объема поглощенного газа. Состав исходного и реакционного газа определяли методом газоадсорбционной хроматографии (насадка – активированный уголь AP - 3; t° разделения – 160°C) – определяли содержание воздуха, CO, CO₂; (молекулярные сита 13 X; t° разделения – 40°C) – определяли содержание O₂, N₂, CO; детектор – катарометр, газ - носитель – аргон. Концентрации в контактном растворе фенилacetилена и продуктов карбонилирования определяли методом ГЖХ (насадка – «порапак – Р» и 10 % апиезона L на инертоне, соответственно). Условия разделения были одинаковы: детектор – катарометр, газ - носитель – гелий, температура разделения 230°C. Процесс вели под атмосферным давлением смеси CO - O₂ (3:2 по объему). Часть монооксида углерода в ходе реакции окисляется в CO₂.

В ходе экспериментов контролировали разности потенциалов стеклянного (pH) и платинового электродов (E_{Pt}), погруженных в каталитический раствор, по отношению к стандартному хлорсеребряному электроду, находящемуся в насыщенном растворе KCl. Термостатированная при 40°C ячейка с насыщенным раствором KCl соединялась с реактором электролитическим мостиком, заполненным коллоидным раствором (агар - агар) KI в метаноле. Для измерения pH и E_{Pt} использовали милливольтметры pH -

121 и рН - 673, соответственно. Экспериментальная установка для проведения экспериментов

по окислительному карбонилированию алкинов показана на рис. 3.



Рис. 3. Экспериментальная установка для проведения экспериментов по окислительному карбонилированию алкинов в закрытой системе.

Общая методика эксперимента заключалась в следующем. В сухой термостатированный реактор с установленными электродами загружали навеску KI и 8 мл. метанола, перемешивали 10 мин, затем загружали навеску PdI_2 , доводили число оборотов вала двигателя до требуемой величины и перемешивали раствор еще 30 мин для растворения соли палладия. Реактор продували газовой смесью CO , N_2 и O_2 (объем продуваемого газа не менее 500 мл., состав газа в реакторе контролировали хроматографически) и затем присоединяли к бюретке, заполненной тем же газом. Еще 10 мин перемешивали раствор, контролируя рН и E_{r} . Затем, не прекращая перемешивания, через пробочник вводили с помощью шприца 2 мл. приготовленного заранее метанольного раствора алкина и этилбензоата (стандарт для ГЖХ), доводя общий объем раствора до 10 мл. Момент ввода алкина считали началом опыта. В ходе опыта непрерывно фиксировали изменения рН и E_{r} с помощью самописцев КСП - 4 и изменение объема газа в реакторе с помощью калиброванной бюретки. Периодически отбирали и анализировали пробы реакционного газа и раствора методом ГЖХ. При идентификации продуктов реакции использовали также иодометрическое титрование, элементный анализ, ЯМР – спектроскопию и хром – масс – спектрометрию.

Эксперименты по карбонилированию фенилацетилена в проточной системе проводили в реакторе-калориметре большого объема (450 мл) HEL SIMULAR™ [25]. Реактор представлял собой литровый стеклянный сосуд, снабженный рубашкой (рис. 4).

Перемешивание осуществлялось с помощью механической мешалки, система высокоточного температурного контроля включала в себя внешнюю охлаждающую систему и помещенный внутрь реактора электрический на-

греватель. Реактор был оснащен контроллером скорости газов, температурным датчиком ($\text{Pt} 100$) и рН-электродом. Давление смеси газов поддерживалось равным атмосферному.

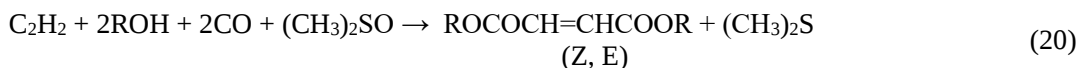


Рис. 4. Экспериментальная установка для проведения экспериментов по окислительному карбонилированию алкинов в открытой системе.

5. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ИЗУЧАЕМЫЕ НА КАФЕДРЕ ХТООС МИТХТ

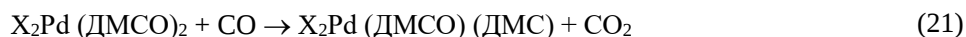
5.1. Реакция окислительного карбонилирования ацетилена до диэфиров в системе $\text{PdBr}_2 - \text{HBr} - \text{PPh}_3 - \text{DMCO} - \text{бутанол}$ [22]

В 1985 году на кафедре ХТООС МИТХТ О.Н. Темкиным и Г. М. Шуляковским при исследовании реакции карбалкокислирования ацетилена в системе $\text{PdBr}_2 - \text{PPh}_3 - \text{HBr} - n\text{-бутанол} - \text{диметилсульфоксид}$ были обнаружены периодические изменения скорости поглощения газовой смеси (CO и C_2H_2) и цвета каталитического раствора от желто - оранжевого до зелено - бурого (20).



Колебания в условиях опыта длятся 9 часов с периодом около 30 минут; амплитуда значений скорости поглощения газа ≈ 0.4 моль. л.час.; амплитуда колебаний значений платинового электрода ≈ 300 мВ. Выходу системы на колебательный режим предшествует индукционный период, продолжительность которого зависит от состава катализатора и условий проведения процесса. Характер изменения скорости поглощения газа в индукционный период различный, а потенциал платинового электрода (E_{Pt}) понижается от 630 - 500 мВ до 560 - 200 мВ в зависимости от условий опыта. По истечении индукционного периода происходит резкое увеличение скорости поглощения смеси СО и C_2H_2 , уменьшение E_{Pt} от 560 - 250 мВ до (+50) - (-50) мВ и изменение цвета раствора. Устойчивые колебания начинаются после определенной раскачки системы, которая выражается в форме нарастающих или затухающих по величине амплитуды и частоте колебаний. При удельной скорости подачи исходной смеси газов $V_{\text{уд}} = 1.1 \text{ мин}^{-1}$ (состав газов $\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_2 = 1$) продолжительность раскачки составляет от 6 до 12 периодов, а частота колебаний уменьшается от 30 - 20 до 6 - 1.5 кол./час. Устойчивые колебания сохраняются в течение опыта. Амплитуда колебаний потенциала платинового электрода на участке устойчивых колебаний от 330 до 12 мВ (рис. 5).

По данным хроматографического анализа контактного газа и каталитического раствора продуктами взаимодействия СО и C_2H_2 в исследуемой системе являются дибутиловые эфиры малеиновой и фумаровой кислот, диоксид углерода и диметилсульфид. Было показано, что колебательные и каталитические характеристики слабо зависят от присутствия в системе трифенилфосфина, поэтому последующих опытах лиганд из состава катализатора был исключен.



где ДМС – диметилсульфид.

Гидридные же комплексы палладия, образование которых возможно при окислительном карбалкокислировании ацетилена по алколятному механизму [39], по-видимому, не окисляются ДМСО, а восстанавливают полиеновые олигомеры ацетилена, что приводит к нелинейной кинетике процесса и возникновению колебаний скорости реакции.

5.2. Окислительное карбонилирование фенилацетилена в системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{CH}_3\text{OH}$ [23, 25–30, 40]

В 1994 году на кафедре ХТООС МИТХТ им. М. В. Ломоносова при исследовании окис-

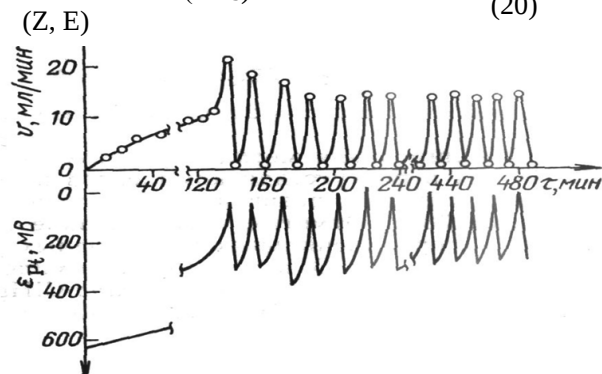
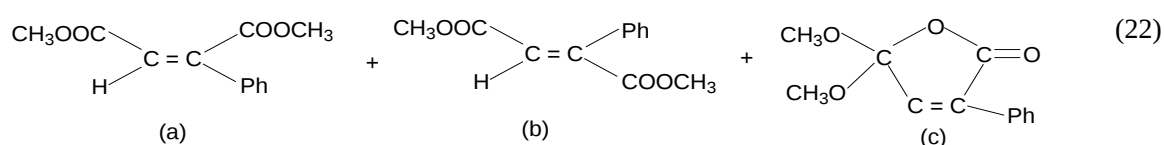
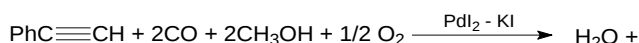


Рис. 5. Кинетические кривые скорости поглощения газа (v) и изменения потенциала платинового электрода (E_{Pt}) в системе $\text{PdBr}_2 - \text{HBr} - \text{PPh}_3 - \text{DMCO} - \text{бутанол}$ $[\text{HBr}]_0 = 0.3 \text{ M}$, $\text{L/Pd} = 1$, $V_{\text{кат}} = 30 \text{ мл}$.

Изучение влияния состава растворителя (ДМСО - ROH) показало, что колебания скорости поглощения газа и E_{Pt} возникают при содержании ДМСО в растворе 35 – 37 % мольных. При этом скорость образования диэфиров практически не зависит от состава растворителя. В системе без спирта (в этом случае использовали *n*-толуолсульфокислоту) колебания скорости поглощения газа отсутствовали, но, в отличие от аналогичной системы с ДМФА [39], газ состава $\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_2 = 1$ поглощался раствором в заметных количествах. Баланс продуктов реакции по *n*-бутанолу во всем диапазоне концентраций ДМСО составляет $100 \pm 10\%$. Между тем баланс по СО уменьшается от 97% до $75 \pm 15\%$, а по ацетилену от 100% до $15 \pm 5\%$. Можно было думать, что при повышении содержания ДМСО в каталитическом растворе наряду с реакцией карбалкокислирования ацетилена и окисления СО появляются новые маршруты взаимодействия СО и C_2H_2 без участия спирта и олигомеризации ацетилена.

В связи с изложенным предполагают, что окисление СО до CO_2 происходит внутрисферно на диметилсульфоксидных комплексах (21):

лительного карбонилирования алкинов по $\equiv\text{C}-\text{H}$ связи было обнаружено [23], что в каталитической системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{CH}_3\text{OH}$ процесс (22) протекает в режиме автоколебаний. Исследование реакции проводили в метаноле при следующих условиях: $t = 40^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ атм.}$, $P_{\text{CO}} = 0.5 \text{ атм.}$, $[\text{PdI}_2]_0/[\text{KI}]_0 = 1/40$. В ходе экспериментов наблюдались периодические изменения значений рН и потенциала платинового электрода по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения, а также периодическое поглощение газовой смеси (СО и O_2) порциями около 1.5 – 2.0 мл.



Система в этих условиях делала 11 – 15 колебаний в течение 2 – 2.5 часов. В дальнейшем колебания затухали (рис. 6).

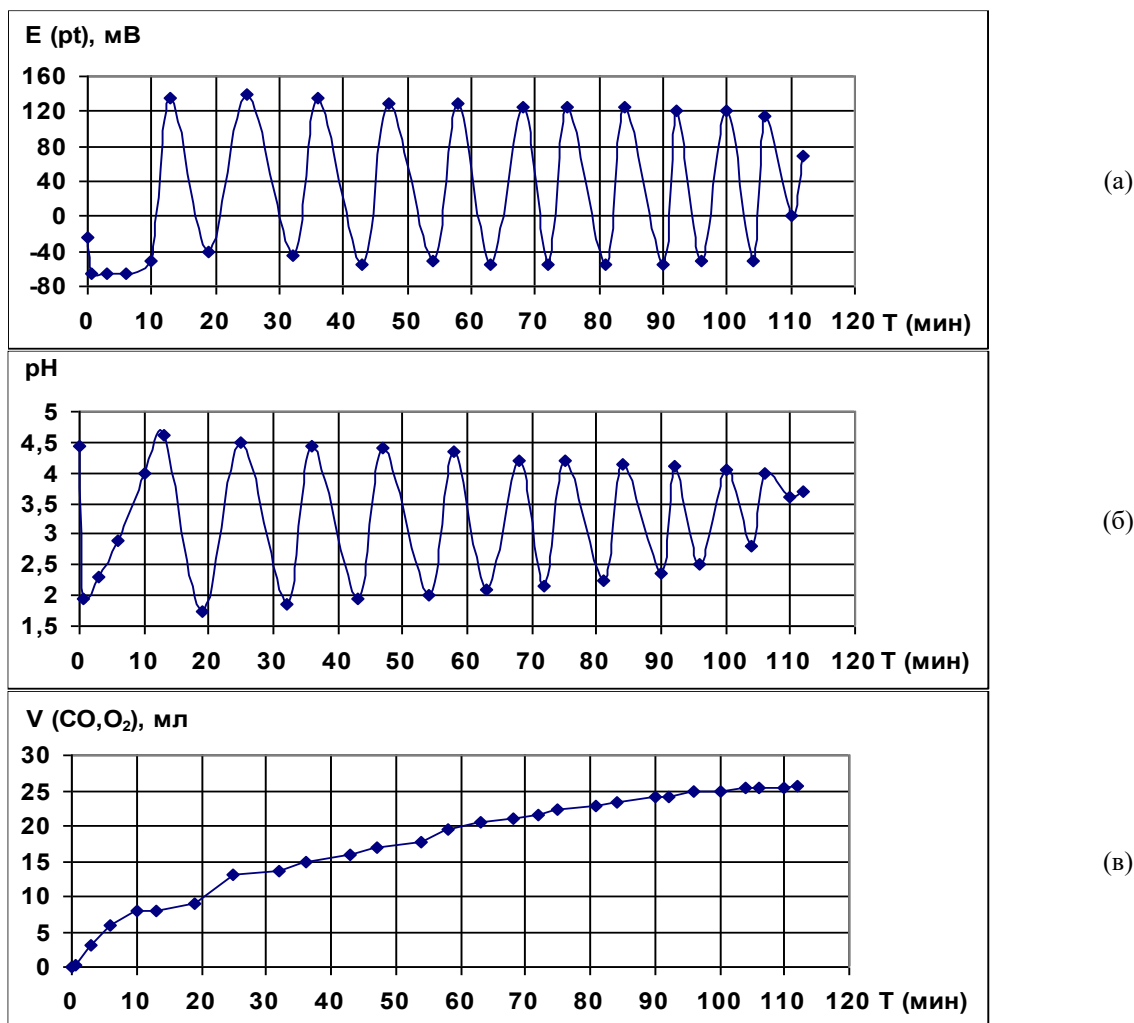


Рис. 6. Изменение E_{Pt} (а), pH (б) и объема поглощенных газов (в) в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена; скорость перемешивания – 700 об/мин; $[KI]_0 = 0.4M$; $[PdI_2]_0 = 0.01M$; $[PhA]_0 = 0.1M$; $[CO]_0$; $[O_2]_0 = 3:2$.

С помощью хромато-масс-спектрометрии были установлены основные продукты изучаемой реакции, ими оказались: метиловые эфиры фенилмалеиновой (а), фенилфумаровой (б) кислот и 3-фенил-5,5-диметокси-фуран-2-он (с) (см. 22). Было изучено влияние начальных концентраций PdI_2 , KI , фенилацетилена, парциальных давлений CO и O_2 на характеристики колебаний в процессе окислительного карбонилирования фенилацетилена (рис. 7). Было показано, что устойчивые автоколебания существуют при значениях [30, 40]:

[KI]₀ внутри интервала от 0.1М до 0.5М
([PdI₂]₀ = 0.01М, [PhC≡CH]₀ = 0.1М; CO:O₂=3:2)

[PdI₂]₀ внутри интервала от 0.00005М до 0.015М
([KI]₀ = 0.4М, [PhC≡CH]₀ = 0.1М; CO:O₂=3:2)

[PhC≡CH]₀ в интервале от 0.01М до 0.2М
 ([PdI₂]₀ = 0.01М, [KI]₀ = 0.4М; CO:O₂=3:2)
 при составах газа от 47 % O₂ и 53 % CO до 6 %
 O₂ и 94 % CO
 ([KI]₀ = 0.4М; [PdI₂]₀ = 0.01М; [PhC≡CH]₀ =
 0.1М)

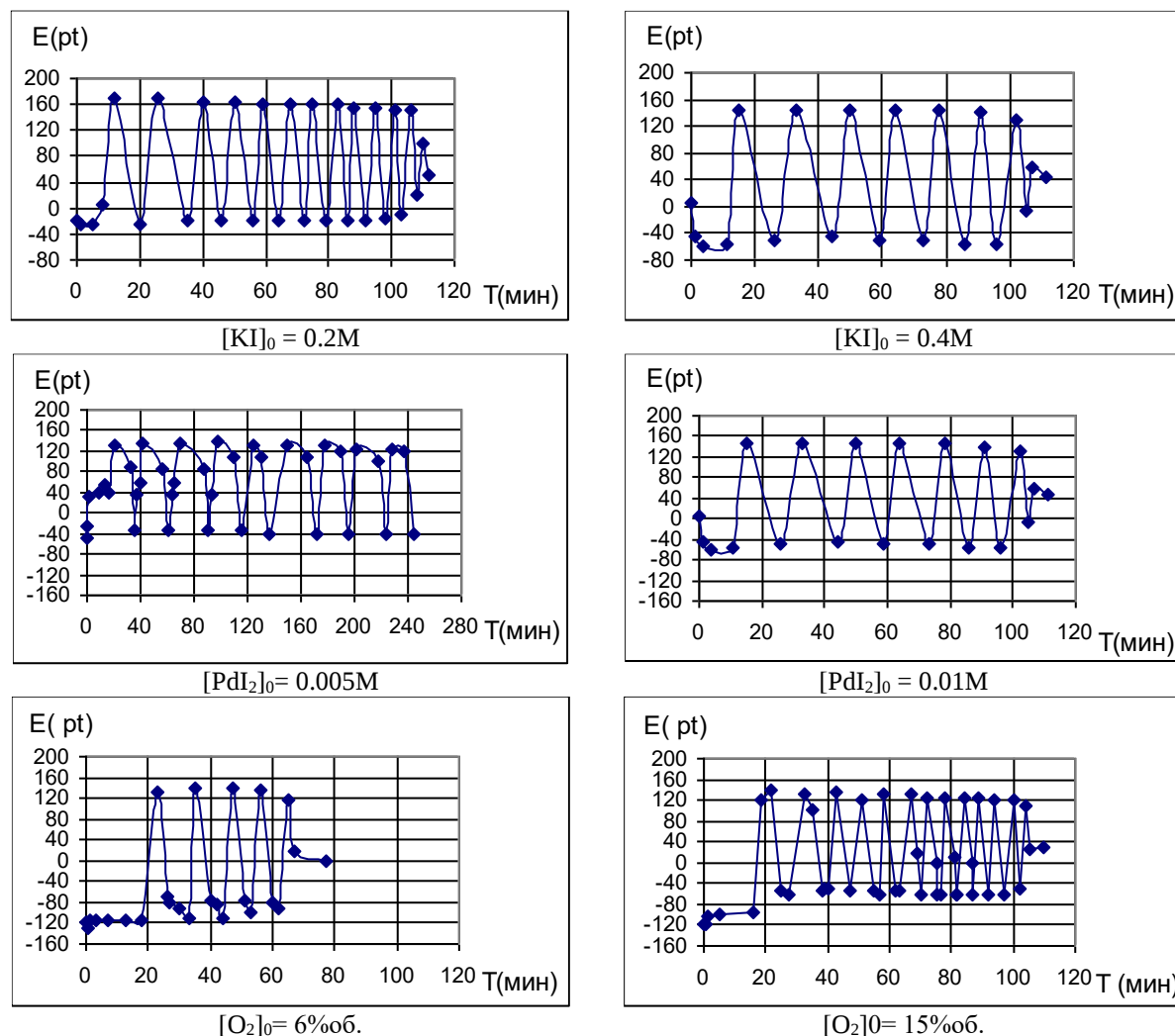


Рис. 7. Влияние начальных концентраций KI, PdI_2 и парциальных давлений CO и O_2 на характеристики колебаний в процессе окислительного карбонилирования фенилацетилена.

Период колебаний возрастает при увеличении $[KI]$, увеличении содержания O_2 в смеси газов и уменьшении $[PdI_2]$. Зависимость величины амплитуды колебаний от перечисленных факторов имеет более сложный характер. Вблизи границ всех концентрационных диапазонов наблюдались похожие явления: уменьшение числа колебаний и их амплитуд, изменение формы колебаний.

При уменьшении $[PdI_2]_0$ от 0.01M до 0.001M период колебаний возрастает с 12 - 15 мин до 50 мин. При этом значительно увеличивается и общее время колебаний (с 1.5 до 10 часов). Уменьшение начальной концентрации фенилацетилена сопровождается уменьшением периода и числа колебаний. При $[PhC\equiv CH]_0 = 0.01M$ наблюдалось всего одно колебание E_{pt} с уменьшенной амплитудой (от 90 до -50 мВ).

Проводились исследования влияния растворителя и иодида на ход колебаний (табл.1).

Из данных табл. 1 можно видеть, что большинство сочетаний иодида и спирта характеризуется более низким, по сравнению со стандартным опытом, значениями pH и отсутствием

колебаний. Каких-либо закономерностей в значениях E_{pt} выявлено не было. Перспективным для дальнейшего изучения является, по-видимому, бутанол: подбор условий проведения опытов, как можно ожидать, даст возможность обогатить класс колебательных реакций бутанольными системами. Было показано, что режим автоколебаний реализуется в ограниченной указанными пределами области концентраций и парциальных давлений. В связи с этим очевидно, что колебания могут затухать не только в связи со значительным уменьшением концентрации фенилацетилена, но и с выходом значений других факторов за границы оптимальной для осцилляций области. В случае экспериментов с «преждевременным» затуханием колебаний удастся добиться возобновления колебаний введением в систему небольших количеств NaOAc или продувкой реактора исходным газом. При высокой степени превращения фенилацетилена введение дополнительного его количества также приводит к режиму автоколебаний без индукционного периода.

Таблица 1. Влияние растворителей и иодидов на режим колебаний в системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{PhC}\equiv\text{CH} - \text{CH}_3\text{OH}$ [30].

Растворитель	Иодид	$E(\text{pH})$ мВ	pH	Наличие колебаний
метанол	KI	$-90 \div +150$	$2.0 \div 4.6$	есть
метанол	CsI	$-50 \div +210$	$0.8 \div 5.0$	есть
пропан-2-ол	KI	$-65 \div -80$	$3.5 \div 4.3$	нет
пропан-2-ол	LiI	$-10 \div +10$	$2.4 \div 2.7$	нет
этанол	KI	$-100 \div -120$	$3.4 \div 3.6$	нет
бутанол	KI	$-20 \div -40$	$3.6 \div 4.1$	+ CH_3ONa
бутанол	LiI	$-110 \div -160$	$1.6 \div 2.7$	нет
бутанол	NH_4I	$+20 \div +40$	$2.6 \div 3.2$	нет
бутанол	RbI	$-40 \div -60$	$2.4 \div 2.6$	+ CH_3ONa

Поскольку изменение интенсивности перемешивания (от 250 до 900 об./мин.) не оказывало влияния на величину, форму и период колебаний, мы полагаем, что диффузия кислорода через границу фаз не является причиной колебаний; колебания имеют чисто химическую природу. Ранее было показано [41–43], что комплексы Pd(I) состава $\text{Pd}_2\text{X}_2(\text{CO})_2^{2-}$ ($\text{X}=\text{Br}^-; \text{I}^-$) являются активными катализаторами карбонилирования алкинов в растворах PdX_2 . Поэтому, изменения E_{pH} мы связывали с переходом $2\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd}_2(\text{I})$. Опыты, в которых PdI_2 был заменен на KPd_4I_5 , синтезированный по известной методике [44], показали колебания, близкие по форме и амплитуде. Было отмечено, что экспериментальным фактам не противоречит металлоциклический механизм окислительного карбонилирования с участием комплексов Pd(I) . Предполагалось, что появление в растворе соединений Pd(I) может вызываться процессом окисления CO до CO_2 на PdI_2 . Общий механизм представляется авторам состоящим из трех основных процессов [30, 40]:

- 1) процесс образования каталитически активной формы Pd(I) ;
- 2) процесс карбонилирования алкина на Pd(I) ;
- 3) процесс окисления Pd(I, 0) до Pd(II) .

Эксперименты по изучению колебаний в открытой системе [25–29] проводились с использованием воздуха вместо кислорода и при несколько иных начальных концентрациях реагентов. Этими отличиями, по-видимому, определяются иной характер протекания коле-

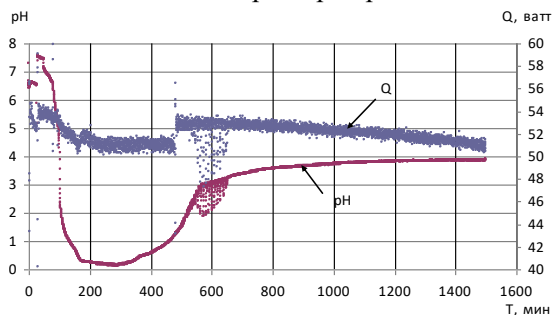


Рис. 8. Общая картина колебаний значений pH и теплоты реакции (Q) в экспериментах, проводимых в проточном реакторе. $[\text{KI}]_0 = 0.5 \text{ M}$; $[\text{PdI}_2]_0 = 0.0124 \text{ M}$; $[\text{ФА}]_0 = 0.126 \text{ M}$; $V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 450 \text{ мл}$; скорости потоков газов: $\text{CO} = 50 \text{ мл/мин}$; воздух = 50 мл/мин .

баний в системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{PhC}\equiv\text{CH}$ — наличие больших (до нескольких часов) индукционных периодов, сильное падение значений pH в начальный период, образование наряду с малеатом и фумаратом также и акрилата. В экспериментах, выполненных в открытой системе, были отмечены колебания тепла, выделяющегося в ходе реакции, происходившие синхронно с колебаниями значений pH (рис. 8 – 11).

Первая серия экспериментов проводилась с использованием иодида палладия с большим размером гранул, поэтому концентрация PdI_2 была увеличена по сравнению со стандартной. В другой серии опытов использовался мелкодисперсный иодид палладия, в связи с чем его концентрацию удалось значительно уменьшить. Методика проведения экспериментов в открытой системе состояла в следующем. Сначала метанол (400 мл) и PdI_2 (2.03 г) помещали в реактор и перемешивали со скоростью вращения мешалки 550 оборотов в минуту. Температура поддерживалась на уровне 40°C . После перемешивания иодида палладия в течение 45 минут в реактор добавляли KI (37.39 г) и NaOAc (114 мг) в 50 мл метанола. После повторного перемешивания реакционной смеси в течение 25 минут в реактор вводили газы. CO и воздух из баллонов по тонким трубкам, помещенным в реактор, подавались в реакционный раствор. Скорость обоих потоков газов контролировалась по расходомерам и составляла 50 мл/мин. Через 30 минут после начала подачи смеси газов в реактор вводили фенилацетилен (6.2 мл).

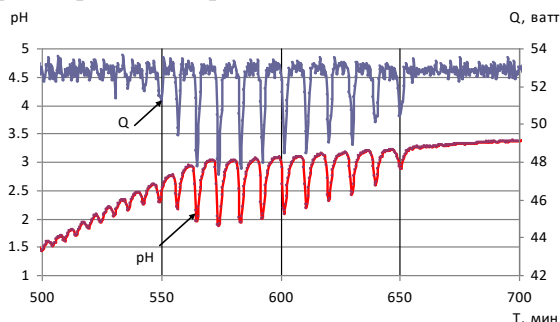


Рис. 9. Изменение значений pH и Q в режиме колебаний в проточной системе. $[\text{KI}]_0 = 0.5 \text{ M}$; $[\text{PdI}_2]_0 = 0.0124 \text{ M}$; $[\text{ФА}]_0 = 0.126 \text{ M}$; $V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 450 \text{ мл}$; скорости потоков газов: $\text{CO} = 50 \text{ мл/мин}$; воздух = 50 мл/мин .

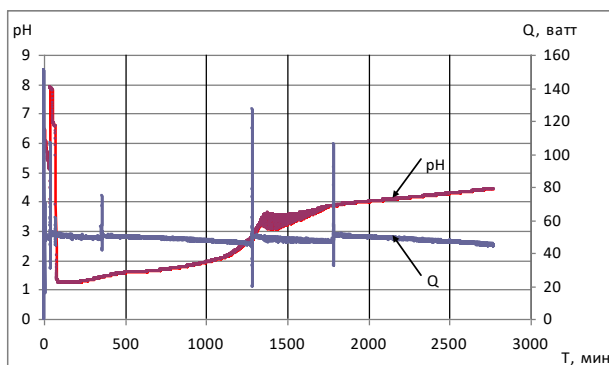


Рис. 10. Общая картина колебаний значений pH и теплоты реакции (Q) в экспериментах, проводимых в проточном реакторе.

$[KI]_0 = 0.5 \text{ M}$; $[PdI_2]_0 = 0.0026 \text{ M}$; $[ФА]_0 = 0.126 \text{ M}$;
 $V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 450 \text{ мл}$; скорости потоков газов: $\text{CO} = 50 \text{ мл/мин}$; воздух = 50 мл/мин .

Как видно из приведенных рисунков, величина индукционного периода во втором случае значительно больше, pH колеблется в первой серии между 3.0 и 1.5; во второй – между 3.0 и 3.5. Значения теплоты реакции меняется между значениями 48 и 54 Ватт; и между 46 и 49 Ватт, соответственно. В общем можно говорить о достаточно схожем характере изменений значений pH и теплоты реакции в обеих сериях экспериментов. Увеличение индукционного периода во второй серии экспериментов можно объяснить уменьшением концентрации катализатора, вводимого в систему.

В результате проведенных исследований в системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{PhC}\equiv\text{CH}$ были определены условия возникновения режима автоколебаний потенциала платинового электрода, значений pH и скорости поглощения газов (CO и O_2) (диапазон концентраций реагентов); показана роль режима колебаний в образовании продуктов окислительного карбонилирования фе-

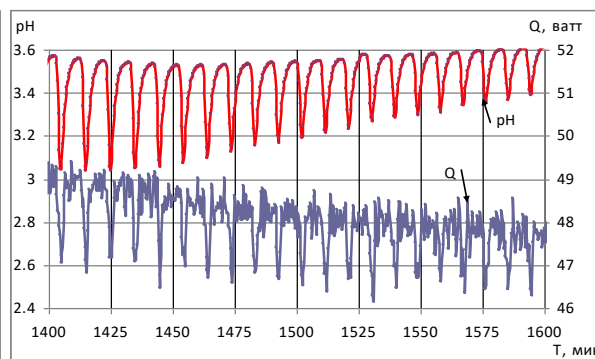


Рис. 11. Изменение значений pH и Q в режиме колебаний в проточной системе.

$[KI]_0 = 0.5 \text{ M}$; $[PdI_2]_0 = 0.0026 \text{ M}$; $[ФА]_0 = 0.126 \text{ M}$; $V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 450 \text{ мл}$; скорости потоков газов: $\text{CO} = 50 \text{ мл/мин}$; воздух = 50 мл/мин .

нилацетилена; была показана возможность протекания колебаний как в открытой, так и в закрытой системе; отмечены некоторые интересные особенности протекания колебаний в изучаемых системах; было обнаружено влияние колебаний на повышение селективности целевых продуктов [26]. Был предложен предварительный механизм возникновения колебаний и проведено математическое моделирование реакции, в результате которого были найдены периодические решения, качественно повторяющие результаты проведенных экспериментов.

Данные исследования выполняются при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 00-03-32037, 05-03-33151 и 09-03-01072). К. Новакович выражает благодарность Научному совету Великобритании по инженерным и физическим наукам (EPSRC); грант № EP/H003908/1 за финансовую поддержку ее исследований.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Назаренко В.Г., Сельков Е.Е. Автоколебания в открытой биохимической реакции с субстратным угнетением // Биофизика. 1981. Т. 26. С. 428–434.
2. Трубецков Д.И. Колебания и волны для гуманитариев. – Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж», 1997. 392 с.
3. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургера. – М.: Мир, 1988. 720 с.
4. Брук Л.Г., Темкин О.Н. Состояние исследований и перспективы развития синтезов на основе монооксида углерода и ацетиленовых соединений // Хим. пром. 1993. № 5. С. 57–63.
5. Афонин М.А., Баулин А.А., Лебедев Г.А. Разделение близких по свойствам РЗЭ с использованием колебательной экстракции // «Полярное сияние-2003»: 6-я Междунар. студ. конф. Секция «Перспективные приложения ядерных технологий». – СПб, 2003. С. 1.
6. Темкин О.Н., Флид Р.М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. – М.: Наука, 1968. 212 с.
7. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции. – М.: Мир, 1986. 148 с.
8. Roelofs M.G., Wasserman E., Fensen I.H. Oscillations and complex mechanisms: O_2 oxidation of benzaldehyde // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 14. P. 4207–4217.
9. Вольтер Б.В. Легенда и быль о химических колебаниях // Знание – сила. 1988. № 4. С. 33–37.
10. Bray W.C. A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis // J. Amer. Chem. Soc. 1921. V. 43. № 1. P. 1262–1267.

11. Пригожин И.Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: Изд- во иностр. лит-ры, 1961. 431 с.
12. Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. – М.: Мир, 1979. 512 с.
13. Жаботинский А.М. Периодические окислительные реакции в жидкой фазе // Доклады АН СССР. 1964. Т. 157. № 2. С. 392–395.
14. Жаботинский А.М. Периодический ход окисления малоновой кислоты в растворе (исследование реакции Белоусова) // Биофизика. 1964. № 4. С. 306–311.
15. Briggs T.S., Rauscher W.C. An oscillating iodine clock // J. Chem. Ed. 1973. V. 50. № 7. P. 496–507.
16. Daysens L.N., Amesz M.J. Fluorescence spectrometry of reduced phosphopyridine nucleotide in intact cells in the near-ultraviolet and visible region // Biochem. Biophys. Acta. 1957. V. 24. № 1. P. 19–26.
17. Turing A. The chemical basis of morphogenesis // Phil. Trans. Roy. Soc. 1952. V. 237B. P. 37–72.
18. Боресков В.В., Слинько М.Г., Филиппова А.Г. Каталитическая активность никеля, палладия, платины в отношении реакции окисления водорода. – М.: Наука, 1975. 123 с.
19. Барелко В.В., Мержанов А.Г. Новые явления в нестационарном катализе / В сб.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. – М.: Наука, 1973. С. 182–186.
20. Азатян В.В. Цепные процессы и нестационарность состояния поверхности // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 1. С. 33–60.
21. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике / Сер. «Синергетика: от прошлого к будущему», 2-е изд. – М.: КомКнига, 2006. 328 с.
22. Шуляковский Г.М., Темкин О.Н., Быканова Н.В., Ныrkova А.Н. Гомогенная каталитическая колебательная реакция карбалкоксилирования ацетилена в спиртово-диметилсульфоксидных растворах комплексов палладия / В сб.: Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели жидкофазных реакций. – Черноголовка, 1985. С. 112–119.
23. Malashkevich A.V., Bruk L.G., Temkin O.N. New oscillating reaction in catalysis by metal complexes: a mechanism of alkyne oxidative carbonylation // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 51. P. 9825–9827.
24. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Закиева А.С., Козлова А.П., Темкин О.Н. Критические явления в гомогенно-каталитическом процессе карбонилирования ацетилена в малеиновый ангидрид // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 2. С. 183–186.
25. Novakovic K., Grosjean C., Scott S.K., Whiting A., Willis M.J., Wright A.R. Achieving pH and Qr oscillations in a palladium catalyzed phenylacetylene oxidative carbonylation reaction using an automated reactor system // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 435. P. 142–147.
26. Novakovic K., Grosjean C., Scott S.K., Whiting A., Willis M.J., Wright A.R. The influence of oscillations on product selectivity during the palladium-catalyzed phenylacetylene oxidative carbonylation reaction // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 749–753.
27. Grosjean C., Novakovic K., Scott S.K., Whiting A., Willis M.J., Wright A.R. Product identification and distribution from the oscillatory versus non-oscillatory palladium(II) iodide-catalyzed oxidative carbonylation of phenylacetylene // J. Mol. Cat. A. 2008. V. 284. P. 33–39.
28. Novakovic K., Mukherjee A., Willis M., Wright A., Scott S. The influence of reaction temperature on the oscillatory behavior in the palladium-catalyzed phenylacetylene oxidative carbonylation reaction // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 9044–9049.
29. Городский С.Н., Новакович К. Некоторые особенности концентрационных колебаний в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 5. С. 47–51.
30. Городский С.Н. Разработка кинетической модели катализируемого комплексами палладия автоколебательного процесса окислительного карбонилирования алкинов: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2001. 168 с.
31. Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. – Л.: Химия, 1971. 216 с.
32. Органические синтезы через карбонилы металлов / Под ред. А.Н. Несмеянова. – М.: Мир, 1970. 374 с.
33. Pino P., Braca G. Organic syntheses via metal carbonyls. – N.Y.: Wiley-Interscience, 1977. V. 2. 419 p.
34. Нефедов Б.К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. – М.: Наука, 1978. 222 с.
35. Mullen A. New syntheses with carbon monoxide. – Berlin, 1980. 243 p.

36. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: химия, механизмы реакций, технология / Под ред. О.Н. Темкина. – М.: Химия. 416 с.
37. Цудзи Д. Органические синтезы с участием комплексов переходных металлов. – М.: Химия, 1979. 256 с.
38. Oro L.A., Pinillos M.T., Royo M., Pastor E. Y. Pyrazolate iridium complexes as catalyst precursors for the hydroformylation of alkynes // J. Chem. Res. (Synopsis). 1984. № 6. P. 206–207.
39. Мехрякова Н.Г., Брук Л.Г., Калия О.Л., Темкин О.Н., Прудников А.Ю. О механизмах карбонилирования ацетилена в растворах комплексов палладия // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 3. С. 629–634.
40. Городский С.Н., Захаров А.Н., Кулик А.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Концентрационные пределы появления автоколебаний в процессе карбонилирования фенилацетилена и возможные механизмы процесса // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 2. С. 280–293.
41. Темкин О.Н., Калия О.Н., Жир-Лебедь Л.Н., Голодов В.А., Брук Л.Г., Мехрякова Н.Г. О механизме реакций окиси углерода в водных и спиртовых растворах комплексов палладия / В кн. Гомогенное окисление. – Алма-Ата: Наука, 1978. Т. 17. С. 3–33.
42. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Комплексы Pd(I) в координационной химии и катализе // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 2. С. 206–243.
43. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Шуляковский Г.М. Карбоксилирование и карбалкокислирование ацетиленов, олефинов и диенов // Хим. пром. 1983. № 5. С. 278–287.
44. Bruk L.G., Temkin O.N., Goncharova Z.V., Ustenko I.S., Flid V.R. Catalysis by Pd(I) complexes in olefin isomerization and acetylene carbonylation // React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 9. P. 303–308.

КРИТЕРИЙ ВЫБОРА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ РАЗДЕЛЯЮЩИХ АГЕНТОВ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

В. М. Раева, старший научный сотрудник, А.Ю. Сазонова, студент,

А. Ю. Себякин, студент, Д.Ю. Кудрявцева, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

e-mail: raevalentina@yandex.ru

Рассмотрен критерий формирования множества потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации бинарных азеотропных смесей с положительными азеотропами. Criterion of formation of possible entrainers set for extractive distillation process of binary mixtures containing minimum boiling azeotrope has been developed.

Ключевые слова: разделяющий агент, экстрактивная ректификация, избыточная энергия Гиббса, относительная летучесть, селективность, диметилсульфоксид, этиленгликоль

Key words: entrainer, extractive distillation, excess Gibbs energy, relative volatility, selectivity, dimethyl sulfoxide, ethylene glycol.

Выбор разделяющего агента для экстрактивной ректификации в технологиях основного органического и нефтехимического синтеза, а также смежных отраслей, является самостоятельной поливариантной задачей, решение которой позволяет на 10-15% снизить энергозатраты на разделение. Классические подходы к выбору разделяющих агентов (РА) хорошо известны [1–3]. Определенные трудности возникают на этапе формирования множества потенциальных разделяющих агентов, для которых на следующем этапе должна проводиться оценка их влияния на относительную летучесть компонентов разделяемой бинарной смеси.

Ранее на примере азеотропной смеси циклогексан–бензол [4] показана возможность формирования множества потенциальных разделяющих агентов экстрактивной ректификации на основе максимальной разности значений избыточной энергии Гиббса $\Delta(\Delta g^E)$ в бинарных составляющих исходный компонент–РА. Совместный анализ концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса Δg^E в бинарных смесях исходный компонент–РА при 298.15 К и диаграмм изолиний относительной летучести систем циклогексан–бензол–РА при атмосферном давлении позволил сформулировать количественный критерий: потенциально эффективным является разделяющий агент, для которого $\Delta(\Delta g^E)$ превышает 1000 Дж/моль. Обоснованность такого подхода была подтверждена расчетами процесса экстрактивной ректификации.

Наличие количественной связи между $\Delta(\Delta g^E)$ и значениями относительной летучести компонентов разделяемой смеси в присутствии потенциального РА может быть подтверждено и данными других исследователей. Например, в качестве экстрактивных агентов для разделения смеси 1-пентанол–циклогексанон рассмотрены вещества, выбор которых обусловлен физико-

химическими свойствами и молекулярной структурой веществ, способных к образованию водородных связей [5]. Наиболее перспективным по анализу изолиний относительной летучести при атмосферном давлении авторами признан этиленгликоль. По экспериментальным данным [5] нами рассчитаны значения избыточной энергии Гиббса для бинарных составляющих всех исследованных экстрактивных систем (табл. 1). Корректный анализ величин $\Delta(\Delta g^E)$ возможен только для близких значений температур, поэтому определить точное значение $\Delta(\Delta g^E)$ для этиленгликоля не удалось. Однако очевидно, что при его использовании разность значений избыточной энергии Гиббса в смесях исходный компонент – РА максимальна.

Настоящая работа посвящена проверке сформулированного критерия на примере различных экстрактивных систем. Объектами исследования выбраны бинарные смеси с гомогенными положительными азеотропами:

ацетон–метанол,
тетрагидрофуран–вода,
тетрагидрофуран–метанол,
метилэтилкетон–метанол,
метилэтилкетон–этанол.

Характеристики разделяемых смесей представлены в табл. 2. Азеотропные параметры приведены в [6–8], принадлежность исходных бинарных смесей различным классам определена по экспериментальным данным. Используемая нами классификация подробно описана в работах [9–12].

В качестве потенциальных РА для всех азеотропных смесей рассмотрены этиленгликоль и диметилсульфоксид, использующиеся в промышленности в качестве экстрактивных агентов. Наиболее полно необходимая для анализа экспериментальная информация представлена в литературе для систем ацетон–метанол–РА, что позволило дополнительно рассмотреть для нее и другие разделяющие агенты.

Таблица 1. Избыточная энергия Гиббса бинарных составляющих систем 1-пентанол (1) – циклогексанон (2) – разделяющий агент (РА) при 760 мм рт.ст.

Разделяющий агент	Бинарная система 1–РА			Бинарная система 2–РА			Величина $\Delta(\Delta g^E)$
	$x_{РА}$	T	Δg^E	$x_{РА}$	T	Δg^E	
1	2	3	4	5	6	7	8
2-Метоксиэтанол	0.4518	403.95	-42	0.45*	404.15	440	-482
2-Бутоксиэтанол	0.3120	441.25	-115	0.3145	435.85	367	-482
Анилин	0.55*	416.75	917	0.55	426.65	1276	359
Этиленгликоль	0.5005	420.45	1143	0.5166	441.85	483	—
Ацетофенон	0.499	420.45	563	0.5*	442.15	353	—

Примечание: * интерполяция данных.

Таблица 2. Характеристики разделяемых смесей при атмосферном давлении.

Бинарная смесь (1)–(2)	Класс раствора	T, К	Ист.	Азеотропные данные	
				T	x_1
1	2	3	4	5	6
Ацетон – метанол	Iб	293.15	[7, 13]	328.45	0.770
Тетрагидрофуран – вода	II–III	298.15	[8, 14]	337.07	0.825
Тетрагидрофуран – метанол	II	298.15/313.15	[15] [8]	332.64	0.512
Метилэтилкетон – метанол	$\Delta h^E > 0$	298.15, 308.15	[16]	337.04	0.173
Метилэтилкетон – этанол	I	328.15	[8, 13]	346.47	0.503

Распространено мнение, что различия в характере межмолекулярных взаимодействий в бинарных смесях, входящих в экстрактивную систему, являются причиной эффективности разделяющего агента в экстрактивной ректификации [1, 17–19]. Обсудим возможные отклонения бинарных составляющих трехкомпонентных экстрактивных систем от идеального поведения (табл. 3). Максимальные качественные различия зависимостей $\Delta g^E(x)$, а именно:

неодинаковый характер отклонения всех бинарных смесей экстрактивной системы от идеального поведения, наблюдаются в случаях № 1-6 (табл. 3). Большее число вариантов соответствует случаю, когда две бинарные составляющие проявляют одинаковые отклонения от идеального поведения (№ 7-20). В частности, для экстрактивных систем циклогексан–бензол–РА нами ранее были рассмотрены варианты № 15, 16 и 21 [4].

Таблица 3. Возможные отклонения от идеального поведения бинарных составляющих трехкомпонентных систем 1 – 2 – РА.

№	1 – 2	1 – РА	2 – РА	№	1 – 2	1 – РА	2 – РА
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$\Delta g^E = 0$	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E < 0$	14	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E = 0$
2	$\Delta g^E = 0$	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E > 0$	15	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E > 0$
3	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E = 0$	16	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E < 0$
4	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E = 0$	17	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E > 0$
5	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E = 0$	$\Delta g^E < 0$	18	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E > 0$
6	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E = 0$	$\Delta g^E > 0$	19	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E < 0$
7	$\Delta g^E = 0$	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E > 0$	20	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E < 0$
8	$\Delta g^E = 0$	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E < 0$	21	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E > 0$
9	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E = 0$	$\Delta g^E > 0$	22	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E < 0$
10	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E = 0$	$\Delta g^E < 0$	23	$\Delta g^E < 0, > 0$	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E > 0$
11	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E = 0$	24	$\Delta g^E < 0, > 0$	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E < 0$
12	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E = 0$	25	$\Delta g^E < 0, > 0$	$\Delta g^E < 0$	$\Delta g^E < 0$
13	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E > 0$	$\Delta g^E = 0$				

Смеси исходный компонент–РА со знакопеременными зависимостями избыточной энергии Гиббса не включены в табл. 3. Как показывает анализ данных парожидкостного равновесия, бинарные системы с такими концент-

рационными зависимостями ($\Delta g^E(x) < 0, > 0$), как правило, характеризуются величинами $\alpha_{ij} \rightarrow 1$ и, следовательно, неблагоприятны для регенерации разделяющего агента.

Рассматриваемые нами потенциальные РА

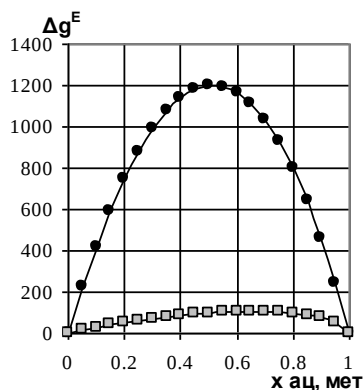
являются тяжелокипящими веществами, образуют с компонентами исследуемых смесей растворы разных классов, экстрактивные системы

отличаются одной или несколькими характеристиками (табл. 4).

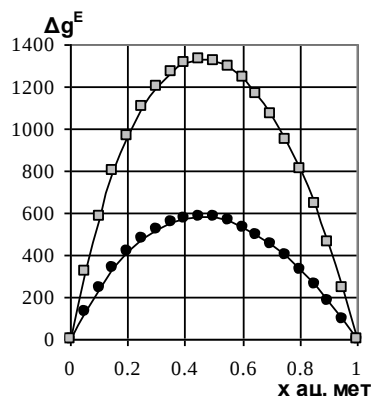
Таблица 4. Характеристики экстрактивных систем при 760 мм рт.ст.

РА	1 – РА	T, К	2 – РА	T, К	[Ист.]	№ (табл. 1)	СДПЖР*
1	2	3	4	5	6	7	8
Ацетон (1) – метанол (2)							
Вода	II–III	298.15	III	298.15	[7, 13, 20, 21]	21	3.1.0-1a
Этиленгликоль	–	–	$\Delta h^E > 0$	298.15	[13]	21	3.1.0-1a
Анилин	$\Delta g^E < 0$	277.35, 313.15	II–III	298.15	[22, 23]	15	3.1.0-1a
	III-IVб	350.81				—	
	$\Delta g^E > 0$	386.87				21	
Бензол	II	298.15	II-Ia	308.15	[7, 13]	21	3.2.0-2b
Тетрахлорметан	II	318.15	III-II-Ia	308.15	[7, 13, 16, 24, 25]	21	3.3.1-2
Тетрагидрофуран (1) – вода (2)							
Этиленгликоль	–	–	IV	298.15	[21]	16	3.1.0-1a
Тетрагидрофуран (1) – метанол (2)							
Этиленгликоль	–	–	$\Delta h^E > 0$	298.15	[13]	21	3.1.0-1a
Метилэтилкетон (1) – метанол (2)							
ДМСО	VI	298.15	III*	298.15	[26-28]	15	3.1.0-1a
Метилэтилкетон (1) – этанол (2)							
ДМСО	VI	298.15	Ia, II*	298.15	[26-28]	15	3.1.0-1a

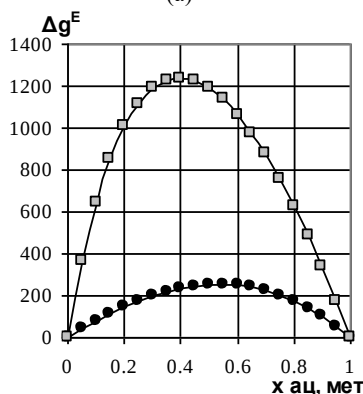
Примечания: * прогноз; обозначения класса СДПЖР приведены в [29].



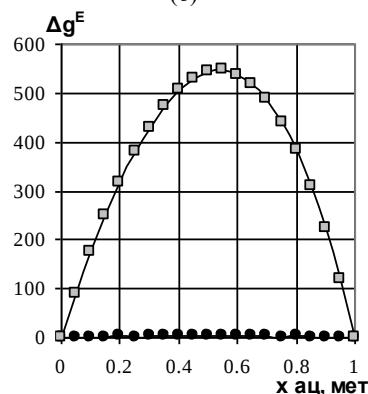
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 1. Избыточная энергия Гиббса Δg^E (Дж/моль) бинарных составляющих экстрактивных систем ацетон (1) – метанол (2) – разделяющий агент при 298.15 К:

а) этиленгликоль; б) тетрахлорметан; в) бензол; г) анилин.

● ● ● 1 – РА ■ ■ ■ 2 – РА

Здесь и далее x – концентрация базового компонента, м. д.

Согласно сформулированному ранее критерию, вещество можно рассматривать в качестве

потенциально эффективного разделяющего агента в экстрактивной ректификации, если максимальная

разность значений избыточной энергии Гиббса $\Delta(\Delta g^E)$ для бинарных составляющих исходный компонент–РА превышает 1000 Дж/моль [4]. Для корректного сравнения для всех бинарных смесей расчетом были получены концентрационные зависимости $\Delta g^E(x)$ при фиксированной температуре 298.15 К и диаграммы изолиний относительных летучестей разделяемых компонентов при атмосферном давлении (рис. 1-4).

В расчетах использовали уравнение NRTL.

Выбор температуры 298.15 К обусловлен тем, что обычно именно в таких условиях проводят предварительную оценку селективности потенциального РА для экстрактивной ректификации и жидкостной экстракции по данным о коэффициентах активности компонентов исходной смеси при их бесконечном разбавлении разделяющим агентом: $S'_{ij} = \gamma_i^\infty / \gamma_j^\infty$.

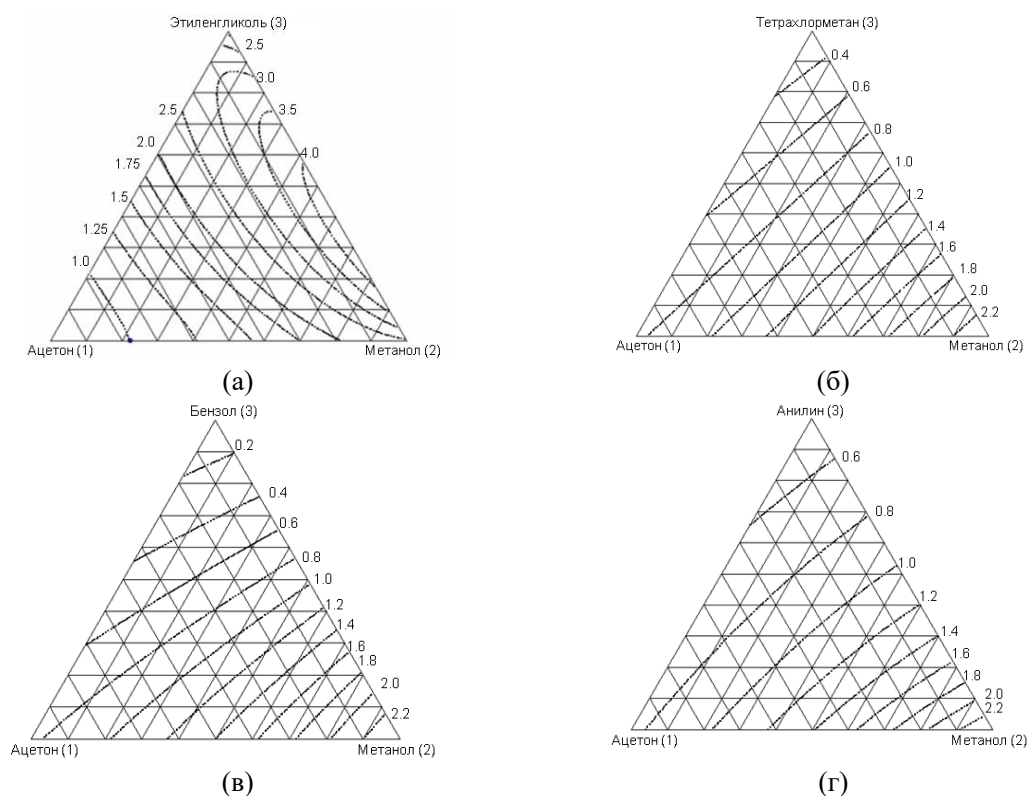


Рис. 2. Диаграммы изолиний относительной летучести α_{12} системы ацетон – метанол – разделяющий агент при 760 мм рт.ст.: а) этиленгликоль; б) тетрагидрометан; в) бензол; г) анилин.

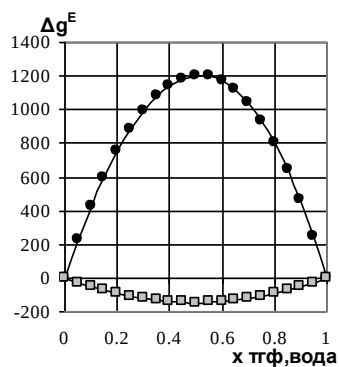
Совместный анализ полученных данных показывает, что в экстрактивных системах ацетон–метанол–РА максимальная разность $\Delta(\Delta g^E) > 1000$ Дж/моль наблюдается при эквимолярном (или близком к нему) составе при использовании этиленгликоля, тетрагидрометана и бензола (рис. 1а-в, 2а-в). И для азеотропного состава при определенных расходах РА реализуются значения относительной летучести $\alpha_{12} > 2$, которым соответствуют значения селективности разделяющего агента $S > 2$:

$$S = \frac{\alpha_{ij}^{РА}}{\alpha_{ij}}, \quad (1)$$

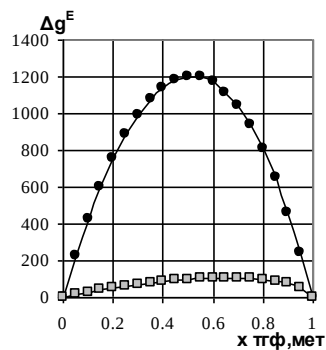
Анилин не удовлетворяет обсуждаемому критерию: $\Delta(\Delta g^E) < 1000$ Дж/моль (рис. 1г, 2г). При введении бензола или тетрагидрометана в

дистиллате колонны экстрактивной ректификации ожидается концентрирование метанола, при использовании этиленгликоля – ацетона (рис. 2б, в). Бензол и тетрагидрометан в дальнейшем рассматривать не будем, т.к. их введение в систему приводит к образованию бинарных азеотропов метанол–РА (табл. 3), что затруднит дальнейшую регенерацию разделяющего агента.

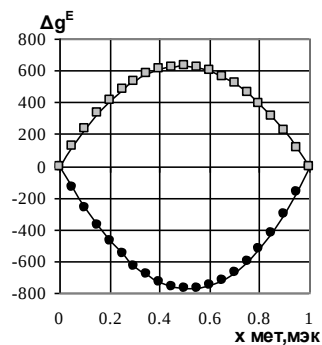
Этиленгликоль должен быть эффективным агентом для разделения азеотропных смесей тетрагидрофуран–вода и тетрагидрофуран–метанол (рис. 3 а,б; 4 а,б), а ДМСО – для смеси метилэтилкетон – этанол и метилэтилкетон – метанол (рис. 3в,г; 4 в,г). При использовании этиленгликоля в дистилатных потоках колонн экстрактивной ректификации ожидается концентрирование тетрагидрофурана, при использовании диметилсульфоксида–метилэтилкетона.



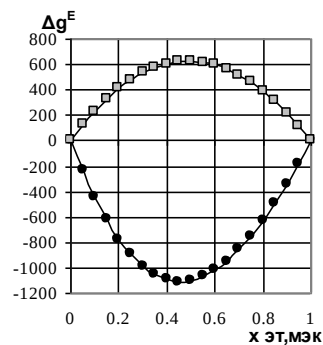
(а)



(б)



(в)

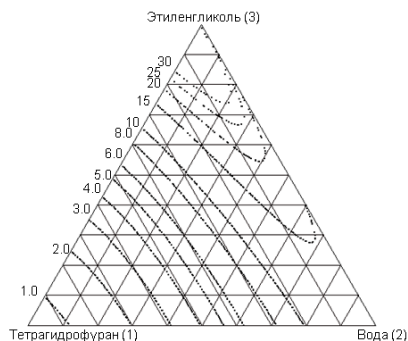


(г)

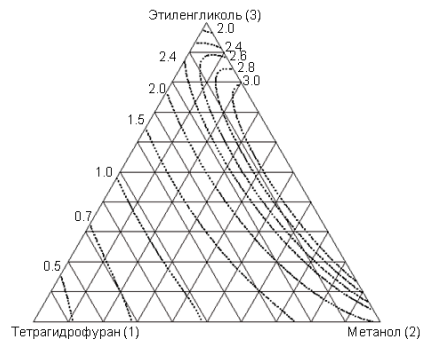
Рис. 3. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) бинарных растворов исходный компонент–РА экстрактивных систем при 298.15 К: а) тетрагидрофуран (1) – вода (2) – этиленгликоль; б) тетрагидрофуран (1)– метанол (2) – этиленгликоль; в) метанол (1) – метилэтилкетон (2) – диметилсульфоксид; г) этанол (1)– метилэтилкетон (2)– диметилсульфоксид.

• • • 1 – РА

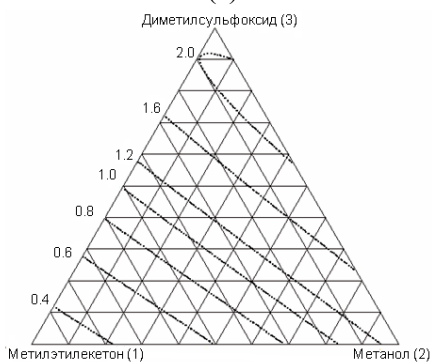
■ ■ ■ 2 – РА



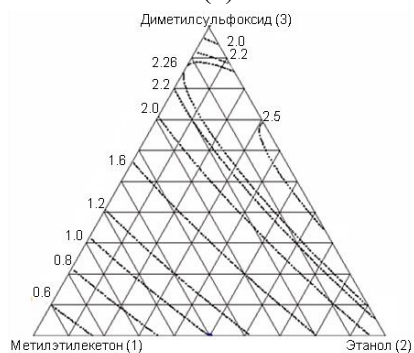
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 4. Диаграммы изолиний α_{12} при 760 мм рт.ст. экстрактивных систем: а) тетрагидрофуран–вода–этиленгликоль; б) тетрагидрофуран–метанол–этиленгликоль; в) метанол–метилэтилкетон–диметилсульфоксид; г) этанол–метилэтилкетон–диметилсульфоксид.

Обоснованность выбора РА должна быть подтверждена результатами процесса экстрактивной ректификации. Для всех систем проведены расчеты с выбранными разделяющими агентами с использованием программного обеспечения кафедры Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова. В качестве модельного выбрано уравнение NRTL, удовлетворительно описывающее фазовые равновесия бинарных и трехкомпонентных систем. Паровая фаза принята идеальной, тарелки теоретические, давление атмосферное. В ходе расчетного эксперимента варьировали при прочих закрепленных параметрах: эффективность колонны N , уровни ввода питания F и РА ($N_{РА}/N_F$), соотношение количеств потоков разделяющего агента и исходной смеси РА: F_0 (кмоль/кмоль), флегмовые числа R .

Исследование процесса экстрактивной ректификации не было целью данной работы, однако представленные в табл. 5 и 6 данные позволяют оценить влияние различных факторов на результаты разделения.

В табл. 5 (составы I-III) и 6 (составы I, II) приведены параметры колонн экстрактивной ректификации, обеспечивающие получение продуктов товарного качества при разделении смесей эквимольного или близкого к нему состава, для которых наблюдаются максимальные значения $\Delta(\Delta g^E)$. Для системы метилэтилкетон–этанол–диметилсульфоксид дополнительно рассмотрено разделение смесей неэквимольных составов (табл. 6, составы III, IV), при которых разность значений избыточной энергии Гиббса в бинарных составляющих исходный компонент–ДМСО не является максимальной (рис. 3г).

Результаты расчетов подтвердили обоснованность выбора разделяющих агентов с использованием критерия, согласно которому максимальное значение разности значений избыточной энергии Гиббса в бинарных составляющих исходный компонент–РА $\Delta(\Delta g^E) > 1000$ Дж/моль обеспечивает необходимый экстрактивный эффект при разделении смесей любого состава.

Таблица 5. Результаты расчета экстрактивной ректификации бинарных азеотропных смесей с этиленгликолем (РА).

РА:F ₀	α ₁₂ (S)	N	N _{РА} /N _F	R	Дистиллат				Куб			
					x ₁	x ₂	x _{РА}	T	x ₁	x ₂	x _{РА}	T
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
I. Исходная смесь тетрагидрофуран (1) – вода (2): x ₁ = 0.512, x ₂ = 0.488												
0.25:1	4.57 (1.48)	35	5/27	0.4	0.9980	0.0018	0.0002	339.03	0.0014	0.6600	0.3386	383.54
		25	4/20	0.3	0.9988	0.0004	0.0008	339.1	0.0006	0.4937	0.5057	393.41
0.5:1	5.97 (1.94)	35	5/27	0.6	0.9997	0	0.0003	339.1	0.0002	0.4939	0.5059	393.8
		25	4/20	0.5	0.9992	0	0.0008	339.11	0.0003	0.3942	0.6055	400.61
0.75:1	7.14 (2.32)	30	5/25	0.7	0.9997	0	0.0003	339.1	0.0001	0.3942	0.6057	400.82
		35	5/27	0.6	0.9997	0	0.0003	339.1	0.0001	0.3942	0.6057	400.82
		40	7/32	0.5	0.9999	0	0.0001	339.1	0	0.3942	0.6058	400.92
II. Исходная смесь ацетон (1) – метанол (2): x ₁ = 0.50, x ₂ = 0.50												
1.5:1	3.38 (2.36)	35	3/12	2.5	0.9975	0.0023	0.0002	329.295	0.0006	0.2494	0.7500	373.92
		40	7/29	2	0.9969	0.0031	0	329.29	0.0008	0.2492	0.7500	373.88
				2.5	0.9986	0.0014	0	329.3	0.0004	0.2496	0.7500	374
2:1	3.65 (2.55)	40	7/29	1.5	0.9946	0.0054	0	329.27	0.0011	0.1989	0.8000	380.48
				1.75	0.9979	0.0021	0	329.29	0.0004	0.1996	0.8000	380.73
				1.9	0.9986	0.0014	0	329.3	0.0003	0.1997	0.8000	380.79
III. Исходная смесь тетрагидрофуран (1) – метанол (2): x ₁ = 0.50, x ₂ = 0.50												
2.5:1	2.52 (2.50)	45	5/30	0.3	0.9910	0.0085	0.0005	338.7	0.0015	0.1652	0.8333	386.02
				0.4	0.9911	0.0085	0.0004	338.7	0.0015	0.1652	0.8333	386.02
				0.5	0.9909	0.0087	0.0004	338.7	0.0015	0.1652	0.8333	386.02
3:1	2.59 (2.56)	50	5/40	0.75	0.9952	0.0045	0.0003	338.89	0.0008	0.1659	0.8333	386.27
		45	5/30	0.2	0.9954	0.0041	0.0005	338.91	0.0007	0.1423	0.8570	391.17
		50	5/40	0.25	0.9977	0.0018	0.0005	339.02	0.0003	0.1426	0.8571	391.30

Примечание: здесь и далее селективность S рассчитана по формуле (1).

Таблица 6. Результаты расчета экстрактивной ректификации бинарных азеотропных смесей с диметилсульфоксидом (РА).

PA:F ₀	α ₁₂ (S)	N	N _{PA} /N _F	R	Дистиллат				Куб			
					x ₁	x ₂	x _{PA}	T	x ₁	x ₂	x _{PA}	T
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
I. Исходная смесь метилэтилкетон (1) – метанол (2): x ₁ = 0.50, x ₂ = 0.50												
4:1	1.92 (1.17)	45	3/33	2	0.9926	0.0049	0.0025	351.97	0.0004	0.1106	0.8890	420.78
				1.25	0.9961	0.0036	0.0003	352.01	0.0004	0.1107	0.8889	420.93
		50	4/37	1.5	0.9967	0.0031	0.0002	352.05	0.0004	0.1106	0.8890	420.94
				2	0.9959	0.0039	0.0002	352.00	0.0004	0.1106	0.8890	420.93
4.5:1	1.94 (1.18)			1.1	0.9940	0.0057	0.0003	351.85	0.0006	0.0994	0.9000	423.95
		40	4/29	1.3	0.9942	0.0055	0.0003	351.86	0.0006	0.0995	0.8999	423.96
				2	0.9937	0.0061	0.0002	351.81	0.0006	0.0994	0.9000	423.95
				1.3	0.9948	0.0016	0.0036	352.26	0.0005	0.0998	0.8996	423.88
		45	3/33	1.5	0.9950	0.0017	0.0033	352.24	0.0005	0.0997	0.8998	423.89
				2	0.9950	0.0024	0.0026	352.18	0.0005	0.0997	0.8998	423.91
II. Исходная смесь метилэтилкетон (1) – этанол (2): x ^{Az} ₁ = 0.503, x ^{Az} ₂ =0.497												
1.5:1	2.14 (2.14)	35	5/25	2	0.9861	0.0139	0	351.78	0.0035	0.2454	0.7511	400.97
		40	5/29	2.2	0.9909	0.0091	0	351.95	0.0023	0.2466	0.7511	401.16
		45	4/34	2.2	0.9950	0.0049	0.0001	352.10	0.0013	0.2476	0.7511	401.31
2:1	2.23 (2.23)	35	5/25	1.5	0.9958	0.0042	0	352.12	0.0008	0.1982	0.8010	408.60
				2	0.9961	0.0039	0	352.13	0.0008	0.1983	0.8009	408.61
				1.9	0.9983	0.0017	0	352.21	0.0004	0.1987	0.8009	408.69
		40	5/29	2	0.9982	0.0018	0	352.21	0.0004	0.1987	0.8009	408.68
				2.2	0.9981	0.0019	0	352.21	0.0004	0.1987	0.8009	408.68
III. Исходная смесь метилэтилкетон (1) – этанол (2): x ₁ = 0.25, x ₂ = 0.75												
1.5:1	1.90 (1.3)	35	4/27	1.5	0.9733	0.0266	0.0001	351.36	0.0114	0.1315	0.8571	416.21
		40	4/31	1.4	0.9769	0.0230	0.0001	351.48	0.0099	0.1330	0.8571	416.53
		45	4/34	1.6	0.9806	0.0193	0.0001	351.60	0.0083	0.1346	0.8571	416.87
2:1	2.05 (1.4)	35	4/27	1.5	0.9918	0.0080	0.00014	351.99	0.0027	0.1084	0.8889	424.82
				2	0.9902	0.0097	0.0001	351.93	0.0033	0.1079	0.8889	424.69
				1.2	0.9940	0.0058	0.0002	352.07	0.0020	0.1092	0.8889	425.00
		40	4/31	1.3	0.9944	0.0054	0.0002	352.08	0.0019	0.1093	0.8889	425.03
				2	0.9932	0.0067	0.0001	352.04	0.0023	0.1089	0.8889	424.94
IV. Исходная смесь метилэтилкетон (1) – этанол (2): x ₁ = 0.75, x ₂ = 0.25												
1.5:1	2.36 (3.47)	35	3/23	3.5	0.9959	0.0026	0.0015	352.23	0.0005	0.3330	0.6665	391.39
		40	3/27	3.5	0.9976	0.0009	0.0015	352.29	0.0003	0.3332	0.6665	391.42
		45	3/31	3.5	0.9982	0.0003	0.0015	352.31	0.0002	0.3333	0.6665	391.42
2:1	2.39 (3.51)	35	3/23	3.1	0.9976	0.0006	0.0019	352.31	0.0002	0.2727	0.7271	398.37
				3.5	0.9977	0.0006	0.0017	352.31	0.0002	0.2727	0.7271	398.38
				2.5	0.9977	0.0001	0.0022	352.34	0.0002	0.2727	0.7271	398.37
		40	3/27	3	0.9980	0.0001	0.0019	352.33	0.0002	0.2727	0.7271	398.38
				3.5	0.9982	0.0001	0.0017	352.32	0.0002	0.2727	0.7271	398.38

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – Л.: Химия, 1971. 439 с.
2. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М., Семёнов Л.В. Сульфолан. – СПб: Химиздат, 1998. 143 с.
3. Биттрих Г.Й., Гайле А.А., Лемпе Д. Разделение углеводов с использованием селективных растворителей. – Л.: Химия, 1987. 224 с.
4. Раева В.М., Себякин А.Ю., Сазонова А.Ю., Фролова А.К. Выбор потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 1. С. 43–53.
5. Мюльхи Е.П., Христенко М.С., Андрюхова М.В. Выбор экстрактивного разделяющего агента для бинарной смеси 1-пентанол – циклогексанон // Журн. прикладной химии. 2006. Т. 79. № 7. С. 1086–1092.
6. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Справочник по азеотропии. – Л.: Химия, 1971. 848 с.

7. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: справочное пособие. – М.-Л.: Наука, 1966. 1440 с.
8. Людмирская Г.С., Барсукова Т.Ф., Богомольный А.М. Равновесие жидкость – пар: справочник. – Л.: Химия, 1987. 336 с.
9. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Общие закономерности и классификация бинарных жидких растворов в терминах избыточных термодинамических функций. Методические указания. – М.: АО Росвузнаука, 1992. 40 с.
10. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов // Теорет. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 6. С. 611–617.
11. Раева В.М., Фролкова А.К. Концентрационные зависимости избыточных молярных теплоемкостей бинарных растворов // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 4. С. 31–39.
12. Фролкова А.К., Раева В.М., Серафимов Л.А. Классификация бинарных жидких растворов в терминах избыточных термодинамических функций: Учебно-методическое пособие. – М.: МИТХТ, 2010. 36 с.
13. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей: справочник. – Л.: Химия, 1970. 320 с.
14. Browarzik D. Continuous thermodynamics of binary associating system // Fluid Phase Equil. 2007. V. 254. № 1-2. P. 174–187.
15. Gonzales J.A., Mozo I., García I., De La Fuente, Cobos J.C., Durov V.A. Thermodynamics of 1-alkanol + cyclic ether mixtures // Fluid Phase Equil. 2006. V. 245. № 2. P. 168–184.
16. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов: справочник. – Л.: Химия, 1981. 264 с.
17. Lladosa E., Montón J.B., Burguet M.C., Muñoz R. Vapor-liquid equilibria in the ternary system dipropyl ether + 1-propanol + 1-pentanol and the binary systems dipropyl ether + 1-pentanol, 1-propanol + 1-pentanol at 101.3 kPa // Fluid Phase Equil. 2006. V. 247. № 1-2. P. 175–181.
18. Lladosa E., Montón J. B., Muñoz R. Effect of pressure and capability of 2-methoxyethanol as a solvent in the behaviour of a diisopropyl ether – isopropyl alcohol azeotropic mixture // Fluid Phase Equil. 2007. V. 262. № 1-2. P. 271–279.
19. Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C., De la Torre J. Phase equilibria in the ternary system isobutyl alcohol + isobutyl acetate + 1-hexanol and the binary systems isobutyl alcohol + 1-hexanol, isobutyl acetate + 1-hexanol at 101.3 kPa // Fluid Phase Equil. 2005. V. 235. № 1. P. 64–71.
20. Benedetti A. V., Cilense M., Vollet D.R., Montone R.C. Thermodynamic properties of liquid mixtures. III. Acetone—water // Thermochimica Acta. 1993. V. 66. № 1-3. P. 219–223.
21. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983. 264 с.
22. Wang Y. X., Chao J. P., Dai M. Studies on the thermodynamic properties of binary mixtures containing an alcohol XIII. Excess molar enthalpies of some mixtures of n-alcohols with aniline or chlorobenzene at 298.15 K // Thermochimica Acta. 1990. V. 169. P. 161–169.
23. Maher R.J., Smith B.D. Vapor-liquid equilibrium data for binary systems of aniline with acetone, acetonitrile, chlorobenzene, methanol, and 1-pentene // J. Chem. Eng. Data. 1980. V. 25. № 1. P. 61–68.
24. Isamu Nagata, Kazuhiro Tamura. Excess enthalpies of binary and ternary mixtures of methanol with acetone, chloroform, benzene, and tetrachloromethane // Fluid Phase Equil. 1983. V. 15. № 1. P. 67–79.
25. Matteoli E., Lepori L. Excess Gibbs free energies of (tetrachloromethane + an alcohol or a cyclic ether) at 298.15K // J. Chem. Thermodynamics. 1986. V.18. № 11. P. 1065–1076.
26. Rubini K., Francesconi R., Bigi A., Comelli F. Excess molar enthalpies and heat capacities of dimethyl sulfoxide + seven normal alkanols at 303.15 K and atmospheric pressure // Thermochimica Acta. 2007. V. 452. № 2. P. 124–127.
27. Chao J. P., Dai M., Wang Y. X. Studies of thermodynamic properties of binary mixtures containing an alcohol XII. Excess molar enthalpies of an (alkan-1-ol + N, N-dimethylformamide or dimethyl sulfoxide) at 298.15 K // J. Chem. Thermodynamics. 1989. V. 21. № 11. P. 1169–1175.
28. Radhamma M., Venkatesu P., Prabhakara Rao M.V., Prasad D.H.L. Excess enthalpies and (vapour-liquid) equilibrium data for the binary mixtures of dimethylsulphoxide with ketones // J. Chem. Thermodynamics. 2007. V. 39. № 12. P. 1661–1666.
29. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351–1359.

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ В РЕКТИФИКАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ СО СВЯЗАННЫМИ ПОТОКАМИ

**А.В. Тимошенко, профессор, Е.А. Анохина, доцент, Д.Г. Рудаков, аспирант,
В.С. Тимофеев, профессор, Г.И. Тациевская, старший научный сотрудник,
Ю.В. Матюшенкова, студент**

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В.Ломоносова

e-mail: timoshenko@mitht.ru

Представлен обзор современного состояния технологий ректификации основанных на применении комплексов с полностью и частично связанными потоками. Приведены данные по энергоэффективности комплексов.

The current state of distillation technologies based on the use of complexes with fully and partially bound threads is described. Data on the energy efficiency of complexes are presented.

Ключевые слова: ректификация, комплексы, энергосбережение.

Key words: distillation, complexes, energy saving.

Процессы разделения многокомпонентных смесей органических продуктов в нефтехимии и нефтепереработке являются одними из самых сложных и энергоемких в химической и нефтехимической промышленности. Наиболее широко распространенным методом разделения является ректификация, которая характеризуется низким коэффициентом полезного действия и высокими удельными затратами энергии. Процесс ректификации является термодинамически необратимым, что приводит к зависимости затрат энергии и производства энтропии от последовательности выделения фракций, т.е. от пути его проведения. Поэтому структура технологической схемы ректификации предопределяет энергетическую эффективность процесса [1], а задача синтеза оптимальной технологической схемы является одной из важнейших в химической технологии.

Одним из основных направлений энергосбережения при ректификации является ее приближение к гипотетическому термодинамически обратимому процессу. Такой подход реализуется в виде комплексов с полностью связанными тепловыми и материальными потоками (FTCDS) и был впервые предложен отечественными исследователями [2], однако сложность управления долгое время препятствовала их внедрению в промышленном масштабе. Промежуточными вариантами по термодинамической эффективности между классической ректификацией и FTCDS служат технологические схемы, включающие комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (PTCDS). FTCDS полностью, а PTCDS частично обеспечивают теплоинтеграцию и исключают термодинамически вредные процессы смешения потоков.

Нами к настоящему времени предложены методы синтеза и алгоритмы выбора типа комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками, обеспечивающего

наибольшую энергетическую эффективность [3, 4]. Применение таких PTCDS как элементов технологической схемы ректификации обеспечивает снижение энергозатрат на разделение до 30%.

Обычно комплексы со связанными тепловыми и материальными потоками находят применение при разделении зеотропных смесей. Однако в последнее время выявлено, что их использование возможно, целесообразно и энергетически выгодно и для разделения близкокипящих и азеотропных смесей методом экстрактивной ректификации.

В работе рассмотрены различные способы снижения энергозатрат на процесс ректификации за счет повышения ее термодинамической эффективности, приведены примеры реализации промышленных процессов в комплексах с полностью или частично связанными тепловыми и материальными потоками.

Причиной термодинамических потерь при обычной ректификации в простой колонне являются необратимые процессы смешения в зонах питания и на каждой тарелке (уровне), а также конечные движущие силы процесса. Наличие конечных движущих сил можно отнести к «полезной» необратимости, поскольку именно за их счет возможно осуществление процесса при конечных размерах колонны и конечном времени. Процессы необратимого смешения, напротив, можно отнести к «вредной» необратимости, которая приводит к увеличению производства энтропии и снижению термодинамической эффективности ректификации. Обратимая ректификация идеальных бинарных смесей была впервые рассмотрена в работе [5] и исследована в [6, 7]. Полностью обратимый процесс многокомпонентной ректификации описан в работах [8–11], а также подробно проанализирован в монографии [12]. Он имеет ряд характерных особенностей, в силу которых не может быть в полной мере реализован на практике:

1. Установление равновесия между фазами в каждом сечении колонны;
2. Бесконечное число ступеней разделения;
3. Бесконечно малая скорость изменения состава и количества контактирующих фаз;
4. Дифференциальный подвод тепла в испаряющей и отвод холода от укрепляющей секции аппарата;
5. Наличие на каждой стадии разделения ($n-2$) распределенных компонентов между кубом и дистиллятом, где n – число компонентов, поступающих на разделение.

Существование множества вариантов технологических схем обусловлено термодинамической необратимостью процесса ректификации. Если осуществить обратимую ректификацию, то все множество технологических схем «схлопывается» в один вариант. Основные идеи обратимой ректификации были использованы при создании ректификационных схем разделения со связанными тепловыми и материальными потоками.

Используя некоторые особенности, реальную ректификацию можно приблизить к обратимому процессу. Например, путем осуществления промежуточного подвода тепла и холода по высоте колонны [3]. Можно также использовать разделение с полностью распределенными между кубом и дистиллятом компонентами с промежуточной относительной летучестью. В этом случае имеется ряд вариантов технической организации процесса, обладающего структурными особенностями термодинамически обратимой ректификации [2, 14, 15]. Они характеризуются тем, что в каждой секции испаряется не более одного компонента, и имеют следующие принципиальные особенности:

1. Общее число секций для разделения n -компонентной смеси равно $n(n-1)$ вместо $(2n-1)$ как в обычной схеме;
2. Достаточно иметь только один дефлегматор и один кипятильник независимо от числа разделяемых компонентов;
3. Ключевыми компонентами являются два крайних по летучести компонента;
4. В продуктовой колонне получается n продуктов заданной чистоты.

В термодинамическом отношении рассматриваемый способ разделения характеризуется наличием только «полезных» термодинамических потерь при массопередаче на каждой тарелке. Термодинамические потери при смешении потоков в районе питания и на концах колонн отсутствуют. Таким образом, в реальном процессе можно использовать только две особенности обратимой ректификации:

1. промежуточный подвод и отвод тепла по высоте колонны;
2. разделение с полностью распределен-

ными между кубом и дистиллятом компонентами с промежуточной относительной летучестью.

В первом случае требуется переход от классической адиабатической ректификации к неадиабатическому аппарату. Во втором случае для исключения процесса необратимого смешения в зоне питания требуется обеспечить координатность балансовой прямой и ноды жидкость-пар в точке питания. Такой подход приводит к комплексам, которые относятся к классу схем с обратимым смешением потоков. Промежуточное положение между обычными схемами ректификации и комплексами с полностью связанными тепловыми потоками занимают комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (PTCDS). К ним относят колонны с боковыми отпарными или укрепляющими секциями, префракционаторами, а также другие конструктивные решения. Для PTCDS число теплообменных аппаратов J может лежать в интервале $2 \leq J \leq 2(s-1)$, где s – число продуктовых фракций.

Идея создания реальных ректификационных установок, по структуре соответствующих обратимой ректификации, принадлежит Российским ученым, среди которых особо необходимо отметить Ф.Б. Петлюка и Л.А. Серафимова [2, 14, 15]. Основополагающей идеей в таких системах является отказ от традиционных простых двухсекционных колонн и переход к принципиально иной схеме разделения.

Исключение процесса необратимого смешения в зоне питания возможно только при условии полного совпадения концентрационных параметров исходной смеси и состава на тарелке с учетом их агрегатного состояния. Для ректификации многокомпонентных смесей это реализуется только при условии координатности линии материального баланса и ноды жидкость-пар в точке питания. В обычных ректификационных колоннах при четком разделении такого совпадения добиться невозможно. Исключением является случай S-образности траектории ректификации [16]. Решить задачу можно только путем организации процесса нечеткого разделения с полностью распределенными между кубовым продуктом и дистиллятом компонентами с промежуточной относительной летучестью.

Термодинамические преимущества такого способа разделения обусловлены отсутствием термодинамических потерь при смешении потоков, а также термодинамических потерь при подводе и отводе тепла во всех точках вывода промежуточных по летучести продуктов. Движущие силы процесса массообмена в этом случае распределены по высоте колонны значительно более равномерно, чем при обычном способе ректификации. Все это приводит к зна-

чительному снижению термодинамической работы разделения и энергозатрат.

Однако комплексы с обратимым смешением потоков имеют существенный недостаток: с увеличением числа разделяемых компонентов резко возрастает число секций. Например, при $n = 5$ число секций равно 20 вместо 8 в обычной

схеме. Комплексы с обратимым смешением потоков являются частным случаем более широкого класса ректификационных комплексов со связанными тепловыми потоками. Основное представление о зонах термического связывания можно получить из рис. 1.

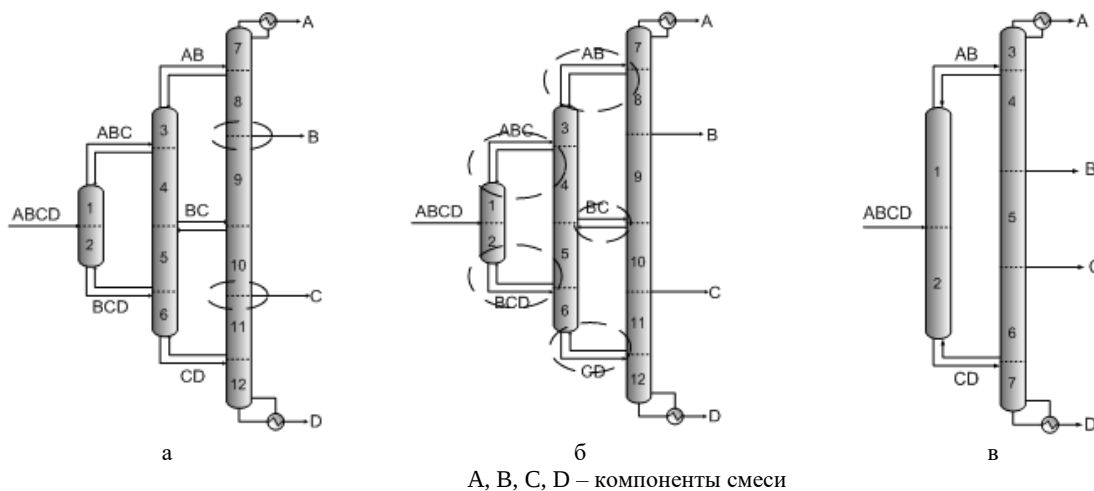


Рис. 1. Зоны теплоинтеграции (а) и термического связывания (б) в комплексе FTCDS, комплекс со связанными тепловыми потоками (в).
A, B, C, D – компоненты смеси

Характерными особенностями таких схем является то, что промежуточные по летучести продукты выделяются во внутренних точках схемы (точках, связанных с двумя различными секциями), и тепловые потоки всех колонн связаны между собой. При этом в каждой двухсекционной колонне ключевыми не обязательно являются крайние по летучести компоненты. Затраты на разделение в этом случае несколько возрастают ввиду термодинамической необратимости при смешении потоков в точках питания, однако уменьшается число ректификационных секций и ступеней разделения. В ряде случаев необратимость в точках питания может оказаться весьма незначительной. Так, если в четырехкомпонентной смеси A, B, C, D компоненты A и B, а также C и D имеют близкие относительные летучести, то схема со связанными тепловыми потоками, изображенная на рисунке 1в (7 секций), в термодинамическом отношении практически не уступает схеме с обратимым смешением потоков (12 секций).

В целом комплексы с обратимым смешением потоков и со связанными тепловыми потоками позволяют существенно снизить энергетические затраты на разделение за счет приближения их к процессу обратимой ректификации. В каждом конкретном случае этот выигрыш зависит от состава разделяемой смеси и соотношения относительных летучестей разделяемых компонентов.

Вместе с тем комплексы с обратимым смешением потоков и со связанными тепловыми потоками обладают недостатками, которые дли-

тельное время тормозили их внедрение в промышленность. К этим недостаткам относятся необходимость поддерживать одно и то же давление во всех колоннах комплекса, увеличение числа ступеней разделения, а также усложнение схемы регулирования.

Создание в конце прошлого века концепции «термодинамически эквивалентных конфигураций» [17] и дальнейшее ее развитие в работах [18–20], позволило предложить более управляемые FTCDS. Вместе с развитием методов контроля и управления технологическими процессами это создало предпосылки для более активного внедрения в промышленную практику таких энергосберегающих решений. Термодинамически эквивалентные конфигурации фактически различаются только распределением секций комплекса между реальными колоннами (рис. 2). Однако, для этого набора технологических схем характерно, что контроль и управление схемами 2 и 4 существенно легче, чем первой и третьей [20].

В рамках идеи термодинамически эквивалентных схем проводится ряд исследований, направленных на сопоставление их по термодинамической и энергетической эффективности. В частности, в работе [21] проведено сопоставление 6 альтернативных FTCDS схем (рис. 3) для разделения трехкомпонентной смеси *n*-пентан(40%)-*n*-гексан(20%)-*n*-гептан(40%). Следует отметить, что действительно полностью эквивалентными FTCDS по структуре потоков пара и жидкости, числу кипяtilльников и конденсаторов, зон обратимого смешения потоков являются только схемы PU-

V и PU-L. Остальные представляют собой некоторые переходные структуры от схем с обратным смешением потоков к комплексам FTCDS. Такой переход показан, в частности, авторами [22]. Ясно, что такого типа системы разделения имеют право на существование, они,

видимо, могут обеспечить лучшую управляемость за счет снижения числа паровых и возвратных потоков между колоннами комплекса [17,23], однако, называть их термодинамически эквивалентными не совсем верно.

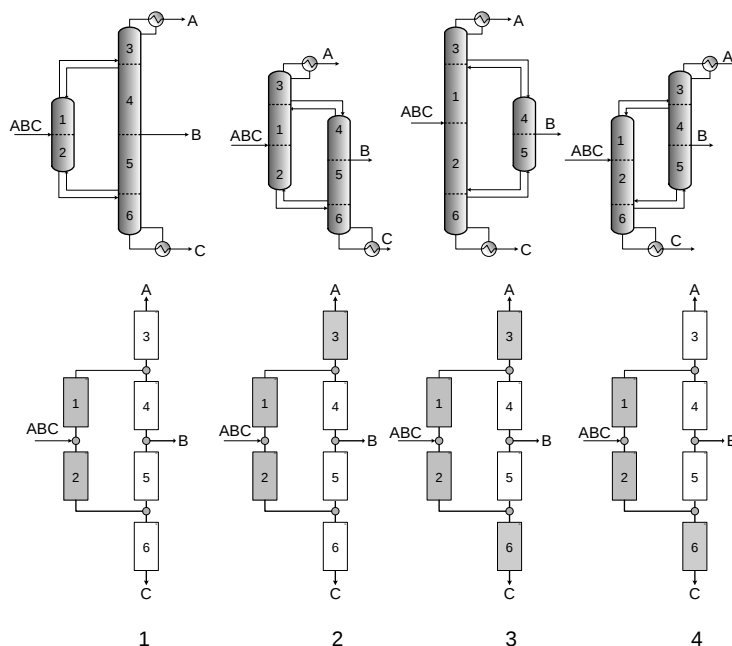


Рис. 2. Термодинамически эквивалентные структуры комплексов FTCDS для ректификации трехкомпонентных смесей.

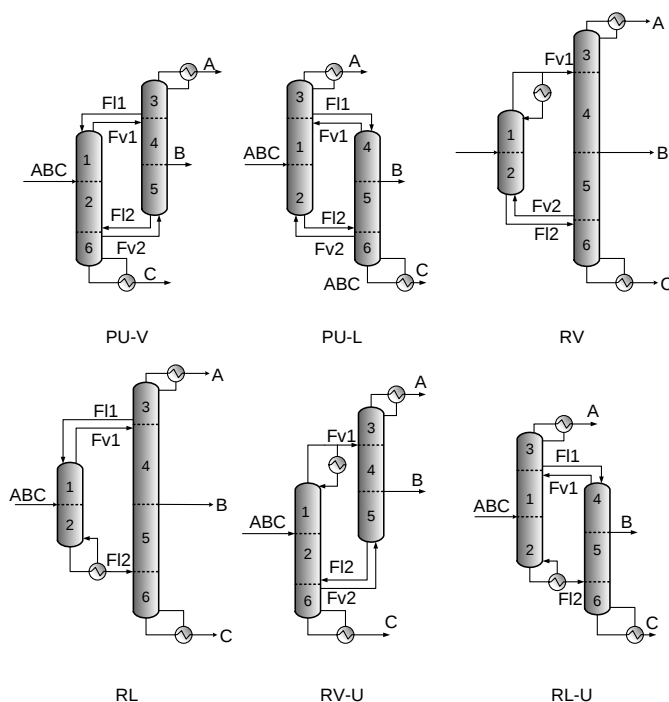


Рис. 3 Технологические схемы со связанными потоками, исследованные в [21].

A – *n*-пентан, B – *n*-гексан, C – *n*-гептан.

Это, собственно, и подтверждается рассматриваемым исследованием [21], как будет видно из дальнейшего анализа работы. В качестве критерия термодинамической эффективности η авторы используют отношение минимальной работы разделения к общей работе разделения. В табл. 1 представлены полученные в работе дан-

ные по энергетической и термодинамической эффективности рассмотренных схем. Видно, что энергозатраты на разделение для промежуточных структур в ряде случаев (PU-V, RV) незначительно отличаются от традиционного комплекса FTCDS (схема 1 на рис. 2). По термодинамической эффективности 5 из 6-ти предло-

женных структур хуже, чем традиционный FTCDS. С одной стороны, полученные авторами результаты подтверждают, тот факт, что повышение термодинамической эффективности не всегда влечет за собой снижение затрат на разделение. Например, схема RL, худшая по термодинамическому критерию, имеет и максимальное энергопотребление, схема FTCDS, имеющая минимальные энергозатраты на разделение, не является лучшей по термодинамическим параметрам, поскольку лучшим показателем обладает схема PU-V. С другой стороны, полученные результаты вызывают некоторые сомнения, поскольку, если варианты PU-V и PU-L полностью идентичны по структуре потоков FTCDS и друг другу, то и термодинамическая эффективность, и паропроизводительность, и энергопотребление должны быть одинаковы.

В работе [24] предлагается с целью улучшения управляемости комплексами ректификации сократить число паровых связей между колоннами. При разделении трехкомпонентных смесей это требует модификации FTCDS добавлением кипятильника или конденсатора (рис. 4). При увеличении числа продуктовых фракций появляется

возможность исключения некоторых паровых связей комплекса не только по дистилляту или кубовому продукту первой колонны комплекса FTCDS, но и по боковым отборам без добавления дополнительного теплообменного оборудования путем исключения из термического связывания ВС парового потока (рис. 5).

Таблица 1. Сопоставительные данные по термодинамической и энергетической эффективности схем, рассмотренных в [21].

Схема	Суммарная нагрузка на кипятильники, кВт	Термодинамическая эффективность, $\eta\%$
1*	604.9	31.82
PU-L**	626.3	30.57
PU-V**	607.3	32.31
RL**	702.4	29.24
RV**	607.7	31.55
RL-U**	697.5	29.16
RV-U**	627.8	30.86

* по рис. 2

** по рис. 3

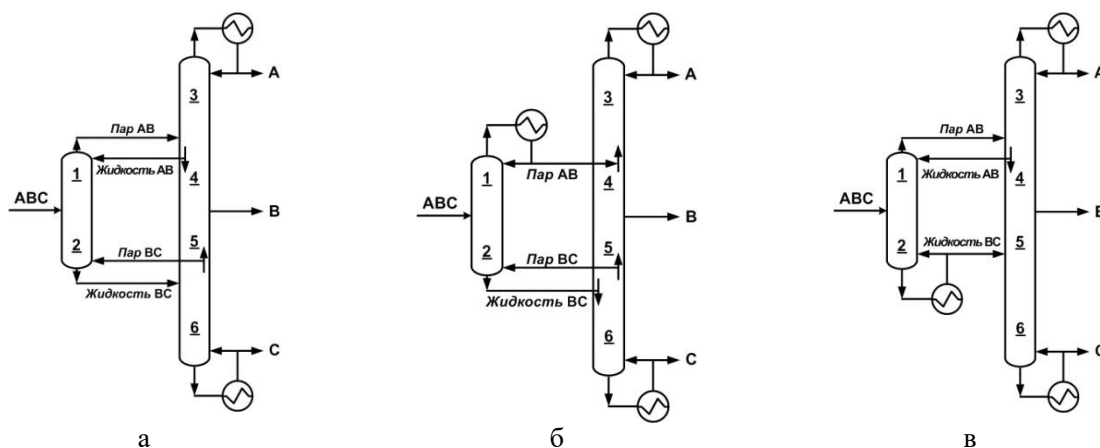


Рис. 4. Комплекс FTCDS для разделения трехкомпонентной смеси (а), и его образ с редуцированной по пару связью (б, в).

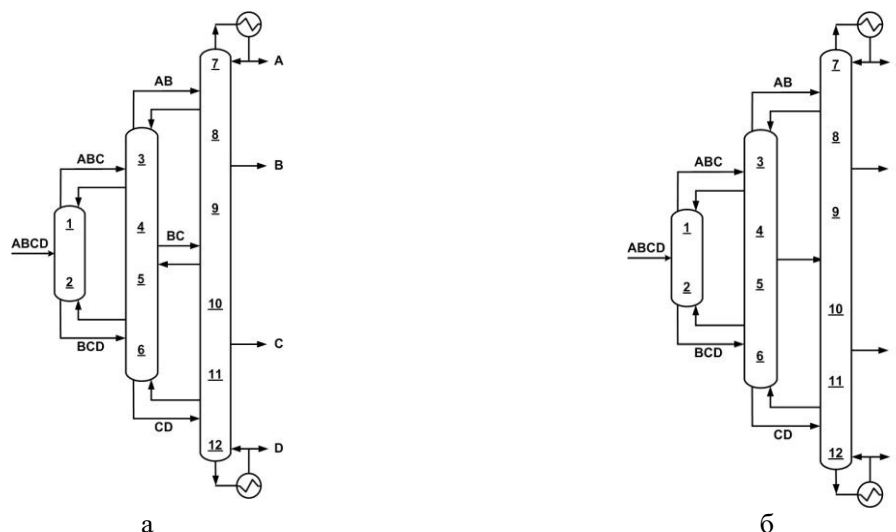


Рис. 5. Комплекс FTCDS для разделения четырехкомпонентной смеси (а) и его образ с редуцированной по пару связью BC (б).

Очевидно, что такой подход может быть реализован только при числе продуктовых фракций не менее четырех, и это существенно сужает область его применения.

Достаточно длительное время для моделирования и оценки экономической и энергетической эффективности FTCDs использовали алгоритмы Фенске-Андервуда, однако в последние годы все активнее исследователей привлекают строгие методы расчета и оптимизации этих комплексов [25]. Это дает возможность более точно оценить практическую значимость того или иного решения и особенно важно для случаев «перераспределения» секций между реальными аппаратами, поскольку приближенные методы не дают возможности оценить разницу в энергопотреблении.

В частности, авторами [26] показано, что при разделении смеси углеводородов этилена (1.28%), пропилена (7.6%), пропана (23.12%), изобутана (14.43%), бутена-1 (26.83%), *n*-бутана (4.09%), изопентана (9.4%), *n*-пентана (10.08%), *n*-гексана (3.17%) мол. системы DWC и FTCDs потребляют на 20%, а система с предфракционатором на 19% меньше, чем система, работающая по первому заданному разделению. Подробное исследование возможности модернизации системы разделения C_4 - C_6 фракции углеводородов с небольшой примесью пропана проведено в [27]. Рассмотрено несколько вариантов технических решений, в том числе путем замены системы колонн, работающих по первому заданному разделению, на сочетание депропанизера и комплекса с обратимым смешением потоков или использование для ректификации бутан-пентановой фракции колонны с перегородкой (DWC). Авторы делают вывод о необходимости осторожно подходить к выбору технического решения, делая выбор между DWC и системами со связанными потоками, поскольку в ряде случаев по экономическим параметрам, особенно при реконструкции производств [28] последние могут оказаться более экономически эффективными.

Достаточно интересны результаты исследований авторов [21], которые, пользуясь алгоритмами, разработанными в [29], провели сравнение термодинамически эквивалентных технологических схем FTCDs для разделения трехкомпонентной смеси *n*-пентана (40%), *n*-гексана (20%) и *n*-гептана (40%) по термодинамической и энергетической эффективности. Установлено, что классический комплекс FTCDs потребляет энергии меньше и характеризуется большей термодинамической эффективностью, чем его «термодинамически эквивалентные» аналоги. Более того, некоторые из аналогов потребовали для разделения затрат энергии на 16% больше, несмотря на то, что их термодинамические показатели достаточно близки. Это еще раз под-

тверждает тот факт, что высокая термодинамическая эффективность не всегда обеспечивает значительное энергосбережение. В [30] предлагается использовать комплексы со связанными тепловыми и материальными потоками в технологиях, связанных с переработкой нефти. В частности, авторы предлагают заменить традиционные схемы из простых ректификационных колонн в процессе выделения ароматических соединений (бензол, толуол, ксилолы) из продуктов риформинга на технологические комплексы, содержащие FTCDs (рис. 6а). В своих расчетах они показали, что энергозатраты при этом снизятся на 13%, а капитальные затраты – на 4%, что немаловажно при высокой производительности таких производств. В [31] авторы продолжили свои исследования, в результате они предложили новый вариант организации процесса разделения бензола, толуола и ксиолов в комплексе со связанными тепловыми и материальными потоками (рис. 6). Структура комплекса, представленная на рис. 6б, обычно называется «сателлитной» или «распространенной» (extended), а структуры, на рис. 6а – «классическими». Полученная схема обеспечивает до 29% экономии энергии на проведение разделения по сравнению с ранее предложенным вариантом (рис. 6а). Кроме того, авторы предлагают использовать аналогичные комплексы при разделении этана, пропана и бутана. Это позволяет снизить энергозатраты на разделение на 23% по сравнению с традиционной технологической схемой, состоящей из простых колонн. Исследована и возможность применения «сателлитной» структуры с несколько иной организацией потоков для ректификации бензол-толуол-ксилольной фракции и установлено, что при этом достигается требуемая чистота продуктовых потоков и экономия энергии на 9.7% по сравнению с традиционной трехколонной схемой [32].

Авторами [33, 34] было показано, что существуют термодинамически эквивалентные варианты организации процесса, обладающие теми же свойствами, но имеющие отличную структуру от классических схем FTCDs. Это объясняется наличием в этих комплексах термических связей между колоннами (т.е. связей, включающих прямые и обратные потоки). Если же «разрезать» ректификационную колонну на уровне ввода питания, получатся две секции (рис. 6в), которые будут соединяться между собой потоками жидкости и пара, аналогичными термическим связям между колоннами в комплексе со связанными тепловыми и материальными потоками. Исходя из этого, у комплекса появляются структурные степени свободы, число которых равно числу термических связей, т.е. $2(n-2)$. Общее число термодинамически эквивалентных вариантов становится рав-

ным $2^{2(n-2)}$. Чтобы получить все возможные варианты, авторы предлагают разбить колонны комплекса на секции. Тогда в схеме появляются «подвижные» секции – части колонны,

имеющие термические связи с другими колоннами. Таким образом, перебирая положение таких секций можно получить все возможные варианты технологических схем.

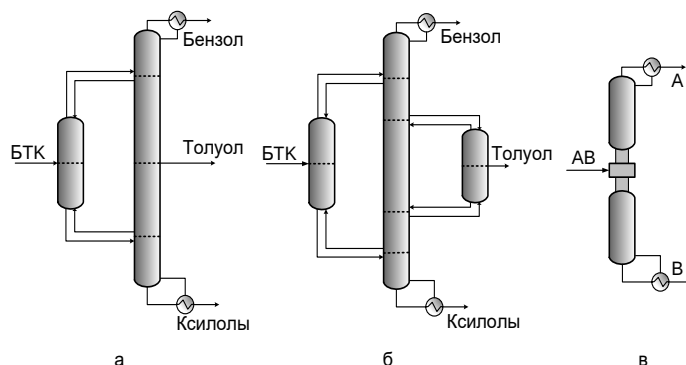


Рис. 6. Комплексы для разделения смеси бензол-толуол-ксилолы (а, б) и ректификационная колонна, разбитая на секции (в).

Колонны с перегородками (Dividing-Wall columns) являются одним из примеров реализации внутренней теплоинтеграции и представляют собой аппараты, которые по структуре потоков близки к схемам с полностью связанными тепловыми и материальными потоками. Впервые колонны с перегородкой (DWC) были предложены для снижения энергопотребления при ректификации еще в 1949 году [35]. При этом теоретическое обоснование снижения энергозатрат на разделение отсутствовало. Только с разработкой теории обратимой ректификации и выявлением структуры комплексов FTCDS стало ясно, что эти два варианта организации разделения многокомпонентных смесей представляют собой практически идентичные с точки зрения термодинамики, но конструктивно различающиеся технические решения.

Авторы [36], проведя подробное исследование истории создания DWC, подчеркивают, что сама идея расположения вертикальной перегородки в колонне с целью снижения затрат на разделение была предложена еще раньше. Уже в 1936 году в Голландии, а затем и в США были запатентованы такие решения. Однако эквивалентной FTCDS структуре потоков и тепла соответствует только патент 1949 года [35].

Таким образом, рассматривая DWC, нужно всегда обращать внимание на структуру потоков в этих сложных колоннах. В зависимости от требований они могут соответствовать как комплексам FTDCS, так и сложным колоннам с частично связанными тепловыми и материальными потоками, а то и выполнять совершенно иные функции. Например, получение одного продукта разного качества можно добиться, располагая перегородку в верхней части укрепляющей или в нижней части исчерпывающей секции колонны. Соответственно, в отличие систем с теплоинтеграцией потоков эти технические решения будут иметь больше теплообменного оборудования, чем простая колонна.

В настоящее время DWC являются уже достаточно распространенными техническими решениями, и все больше и больше привлекают внимание промышленных корпораций. Первая колонна с перегородкой, работающая как FTCDS, была пущена в эксплуатацию в Людвигшафене, Германия, фирмой BASF. Самые крупные колонны имеют диаметр 5.2 м и высоту до 100 м. Наиболее успешным опытом реализации таких технических решений обладает фирма BASF. К 2004 году только этой компанией использовалось 30 установок, имеющих в своем составе DWC [37]. В 2009 году – уже 70 установок DWC [38], а общее число их в мире превысило 100 [39]. Значительных успехов также добилась компания Linde AG, разработавшая к настоящему времени DWC для разделения продуктов синтеза Фишера-Троппша с оценочной высотой до 107 м и диаметром 5.2 м для фирмы Sasol [40]. Следует отметить, что колонна фирмы Linde AG была первым аппаратом тарельчатого типа среди DWC, до этого все технические решения предусматривали применение регулярной насадки. Использование тарельчатых массообменных устройств в DWC позволило рассматривать их и как аппараты, пригодные для эксплуатации там, где применение насадок неэффективно или нецелесообразно по технологическим требованиям [41–46]. К настоящему времени фирма BASF уже не является единственным разработчиком колонн DWC. Очень активно в этой области работают Linde AG, Unde, UOP, а массообменные устройства разрабатывает уже не только J.Montz GmbH, но и такие известные фирмы как Sultzer Chemtech и Koch-Glitsch.

Применение DWC приводит за счет внутренней теплоинтеграции к снижению парового потока на 10–50% по сравнению с традиционными схемами ректификации [46–48]. Кроме того, можно ожидать и некоторого снижения капитальных затрат при применении DWC,

поскольку также как и FTCDs эти системы при максимальной теплоинтеграции имеют только один кипятильник и один конденсатор. Отметим, что, применение DWC эквивалентной FTCDs, требует увеличения числа ступеней разделения, что ведет к увеличению капитальных затрат. Таким образом, эти два фактора действуют разнонаправленно, и требуется экономическая оценка.

Если до 1996 года использовали фиксированные сварные перегородки, то в настоящее время в результате применения нефиксированных перегородок (расположение разделяющей перегородки может варьироваться от тарелки к тарелке или от секции к секции) удалось значительно расширить спектр применения DWC и увеличить их выпуск. В настоящее время ежегодно в строй вводятся около 5 DWC. По-прежнему лидерами в этой области является фирма BASF. Например, недавно совместно с J.Montz GmbH создана установка, позволяющая разделять в условиях глубокого вакуума смесь на 4 чистых компонента в одной колонне высотой 34м с внутренним диаметром 3.6м и одной «нефиксированной» перегородкой [38, 48, 49]. Структура такой колонны представлена на рис. 8. Применение единственной перегородки для ректификации четырехкомпонентной смеси является оправданным с точки зрения упрощения конструкции и улучшения управляемости. Но с другой стороны, такой вариант не обеспечивает реализацию структуры потоков FTCDs, и по термодинамической эффективности такой процесс будет проигрывать классическому FTCDs. Поэтому расширение такого подхода на разделение смесей с числом компонентов более четырех требует дополнительной проработки.

Исследование, проведенное авторами [42], показало, что применение DWC позволяет снизить операционные затраты на 35%, инвестиции на 25%, а установка будет занимать на 40% меньше площади по сравнению с традиционными технологиями ректификации. Последнее связано с уменьшением числа вспомогательного оборудования и, в частности, кипятильников, конденсаторов, промежуточных емкостей. Автор [50] приводит несколько иные данные по снижению капитальных затрат и энергопотребления установок, которые, по его оценкам, могут лежать в интервале 10–30%.

Также определенный интерес представляют и такие внеэкономические оценки DWC установок, как риск неисправностей, уровень неопределенности знаний о процессе, уровень влияния на окружающую среду. Считается, что во всех этих случаях имеется низкий уровень, что позволяет относить DWC установки к высококонкурентным технологическим решениям и по внеэкономическим критериям [50].

Основными проблемами, препятствующими реализации DWC в широкой промышленной практике, считались сложность управления и отсутствие опыта проектирования [44]. Эти соображения в полной мере относятся не только к DWC, но и к FTCDs, поскольку в условиях отсутствия теплообмена через перегородку данные комплексы полностью идентичны как термодинамически, так и с точки зрения величин потоков тепла, пара и жидкости.

Авторами [51] проводится сопоставление энергетической эффективности и капитальных затрат для ректификации четырехкомпонентной смеси *n*-алканов. В результате установлено, что применение как FTCDs, так и DWC нецелесообразно, если сложная колонна синтезируется путем объединения аппаратов, работающих при значительной разности давлений. Для всех случаев, когда в исходной последовательности простых колонн происходит последовательное снижение давления в аппаратах, оказалось целесообразно на первом этапе использовать простую колонну, а затем FTCDs или DWC для разделения трехкомпонентной смеси. Наибольшая экономия при переходе к FTCDs или DWC реализуется при эквимолярном составе исходной смеси. Интерес также представляют и данные по соотношению капитальных затрат на создание FTCDs и DWC. Приведенные данные свидетельствуют об относительно небольшой разнице в пользу DWC, лежащей в интервале от 0 до 10% [51].

Колонны с перегородкой могут по своей структуре соответствовать не только FTCDs процессу, но и схемам с частично связанными тепловыми и материальными потоками PTCDs. К ним относят колонны с выносными отпарными или выносными укрепляющими секциями (стриппинг-секциями). На одной колонне может устанавливаться несколько боковых секций. Такие колонны более сложны в управлении по сравнению с простыми, однако позволяют существенно снизить энергозатраты, поэтому они получили широкое применения в процессах переработки нефти. В меньшей степени такие комплексы реализуются в химической и нефтехимической промышленности.

В работе [52] было показано, что множество технологических схем из простых двухсекционных колонн содержит в себе все возможные варианты организации деления исходной смеси и, соответственно, все возможные взаимосвязи секций разделительных аппаратов. Поэтому такие последовательности могут служить основой для синтеза других множеств технологических схем необратимой ректификации зеотропных смесей. На основе этих данных авторами [4, 53] предложена стратегия синтеза множества схем, состоящих из колонн с разным числом секций, основанная на трансформации графов структур

схем из простых двухсекционных колонн.

Существенным отличием предложенных авторами [3, 4, 53] подходов к синтезу схем ректификации от традиционных комбинаторных методов является то, что структуры в различных классах эквивалентности можно рассматривать как образы и прообразы. Следовательно, такой метод синтеза может предсказывать энергетическую эффективность схем и ее преимущество при переходе от одних классов к другим. Высказано предположение, что если структура оптимальной технологической схемы, представленная в том или другом виде, сохраняет все или основные свои связи при операциях преобразования, то она порождает оптимальные решения в других классах эквивалентности [3, 4, 53]. Такая закономерность действительно наблюдается [54–56].

Другие подходы к синтезу технологических схем ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками развиваются в работах [57–60].

Очевидно, что и процесс PTCDs можно осуществить и в колонне с перегородкой. При этом DWC будет иметь число кипятильников и дефлегматоров меньшее, чем при обычной ректификации, но больше 2. Примеры таких технологических решений приведены в работе [61]. Можно использовать и схемы организации потоков, которые не являются ни аналогами FTCDs, ни PTCDs. Такие технические решения были запатентованы в 1984 году [62, 63]. Достаточно часто по имени автора такие колонны

теперь называют колонной Кайбеля (Kaibel column). Характерной особенностью такого технического решения, является то, что для разделения смеси на четыре фракции используется колонна с единственной перегородкой (рис. 7а). Они не эквивалентны FTCDs и являются некоторой комбинацией PTCDs систем с боковыми отборами продуктов. Однако, снижение капитальных затрат и упрощение конструкции колонны оказывается привлекательным при промышленной реализации таких объектов. Именно такая колонна была пущена в эксплуатацию в 2008 г. Она имеет диаметр 3.6 м и высоту 34 м. В соответствии с данными [38] такой аппарат имеет структуру расположения пакетов с регулярной насадкой, представленную на рис. 7б. Видно, что реальная конструкция несколько отлична от теоретической (рис. 7а). Несколько иной подход к реализации процесса ректификации четырехкомпонентных смесей в колонне с одной перегородкой предложен в работе [64]. В данном случае конструкция дополнена горизонтальной перегородкой, разделяющей секции 5 и 6 (рис. 7в). При этом авторы предполагают, что, исключив таким способом необратимое смещение потоков, удастся повысить термодинамическую эффективность за счет теплообмена между нижней частью секции 5 и верхней частью секции 6. Очевидно, что и эта структура DWC не отвечает схеме FTCDs, поскольку для этого требуется расположить в колонне 12 секций, разделенных, по крайней мере, двумя вертикальными перегородками.

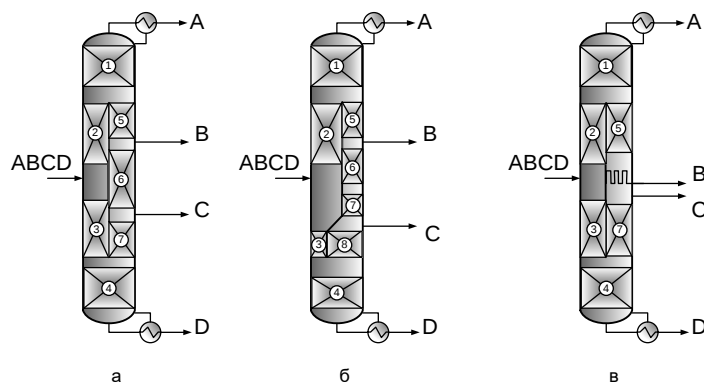


Рис. 7. Примеры структуры DWC с одной перегородкой для разделения четырехкомпонентных смесей. «Колонна Кайбеля» – (а), схема практически реализованной «колонны Кайбеля» – (б), схема колонны с вертикальной и горизонтальной перегородками – (в).

Наиболее полный обзор по современному состоянию и истории развития DWC представлен в работе [65].

Таким образом, к настоящему времени разработана методология синтеза схем с частично и полностью связанными тепловыми и материальными потоками, накоплен достаточный опыт их эксплуатации. Это создает благо-

приятные предпосылки к более широкой реализации таких комплексов в нефтехимическом и основном органическом синтезе.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», проект № 02.740.11.0478.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Буев Д.Л. Применение графов траекторий ректификации для синтеза технологических схем разделения // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 2.

С. 172–175.

2. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Славинский Д.М. Термодинамически оптимальный способ разделения многокомпонентных смесей // Хим. пром. 1965. № 3. С. 206–211.

3. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. Стратегия синтеза множества схем ректификации зеотропных смесей // Хим. технология. 2001. № 6. С. 36–43.

4. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А., Паткина О.Д. Синтез оптимальных схем ректификации, состоящих из колонн с различным числом секций // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 5. С. 485–491.

5. Hausenh Verlustfreie Zerlegung. Von Gasgemischen durch umkehrbare. Rectifikation // Z. tech. Physik. 1932. Bd. 13. № 6. S. 271–277.

6. Benedict W. Multistage separation processes // Chem. Eng. Progr. 1947. V. 43. № 2. P. 41–60.

7. Haselden G. An approach to minimum power consumption in low temperature gas separation // Trans. Instn. Chem. Engrs. London. 1958. V. 36. № 3. P. 123–132.

8. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Кирсанов И.В. Расчет оптимальных ректификационных каскадов // Хим. пром. 1964. № 6. С. 445–453.

9. Петлюк Ф.Б. Некоторые задачи оптимизации ректификационных процессов и установок: дис. ... канд. техн. наук. М., 1965. 183 с.

10. Grunberg J. The reversible separation of multicomponent mixtures / In: Advances in cryogenic engineering: Proceed. of the 1957 Cryogenic Engineering conference. – New York, 1960. V. 2. P. 27–38.

11. Scofield H. The reversible separation of multicomponent mixtures / In: Advances in cryogenic engineering: Proceed. of the 1957 Cryogenic Engineering conference. – New York, 1960. V. 3. P. 47–57.

12. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация, теория и расчет. – М.: Химия, 1983. 304 с.

13. Andresen B., Salamon P. Optimal distillation using thermodynamic geometry / In: Thermodynamics of energy conservation and transport / Eds. A. DeVos, S. Sieniutycz. – Springer Verlag, 2000. P. 319–331.

14. Платонов В.М., Берго Б.Г. Разделение многокомпонентных смесей. – М.: Химия, 1965. 368 с.

15. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Аветьян В.С. Оптимальные схемы ректификации многокомпонентных смесей // Хим. пром. 1966. № 11. С. 65–69.

16. Серафимов Л.А., Львов С.В. К вопросу состава на тарелке питания при ректификации многокомпонентных смесей // Химия и технология топлив и масел. 1961. № 11. С. 32–34.

17. Agrawal R., Fidkowski Z.T. More operable arrangements of fully thermally coupled distillation columns // AIChE J. 1998. V. 44. P. 2565.

18. Agrawal R. A method to draw fully thermally coupled distillation column configuration for multicomponent distillation // Chem. Eng. Res. & Des. 2000. V. 78, A3. P. 454–464.

19. Caballero J.A., Grossmann I.E. Thermodynamically equivalent configurations for thermally coupled distillation // AIChE J. 2003. V. 49. № 11. P. 2864–2884.

20. Caballero J.A., Grossman I.E. Design of distillation sequences: From conventional to fully thermally coupled distillation system // Comp. & Chem. Eng. 2004. V. 28. P. 2307.

21. Hernandez S., Segovia-Hernandez J.G., Rico-Ramirez V. Thermodynamically equivalent distillation schemes to the Petlyuk column for ternary mixtures // Energy. 2006. V. 31. № 12. P. 2176–2183.

22. Тимошенко А.В. Синтез технологических схем ректификации с полностью связанными тепловыми и материальными потоками на основе графового подхода // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 3. С. 269–272.

23. Agrawal R., Fidkowski Z. New thermally coupled schemes for ternary distillation // AIChE J. 1999. V. 45. P. 485–496.

24. Agrawal R. Thermally coupled distillation with reduced number of intercolumn vapor transfers // AIChE J. 2000. V. 46. № 11. P. 2198.

25. Grossmann I.E., Aguirre P.A., Bartfeld M. Optimal synthesis of complex distillation columns using rigorous models // Comp. & Chem. Eng. 2005. V. 29. P. 1203–1215.

26. Amminudin K. A., Smith R., Thong D.Y.-C., Towler G.P. Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns. Part 1: Preliminary design and optimization methodology // Trans IChemE. 2001. V. 79A. № 10. P. 701–715.

27. Amminudin K.A., Smith R. Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns. Part 2: Application of dividing wall columns in retrofit // Trans IChemE. 2001. V. 79A. № 10. P. 716.

28. Bravo J.L. Select structured packings or trays? // Chem. Eng. Prog. 1997. July. P. 36–40.
29. Jimenes A., Ramirez N., Castro A., Hernandez S. Design and energy performance of alternative schemes for Petlyuk distillation system // Trans IChemE. 2003. V. 81. P. 518–524.
30. Lee J.Y., Kim Y.H., Hwang K.-S. [Application of a fully thermally coupled distillation column for fractionation process in naphtha reforming plant](#) // Chem. Eng. Process. 2004. V. 43. № 4. P. 495–501.
31. Kim Y.H. [A new fully thermally coupled distillation column with postfractionator](#) // Chem. Eng. Process. 2006. V. 45. № 4. P. 254–263.
32. Kim Y.H., Choi D.W., Hwang K.-S. Industrial application of an extended fully thermally coupled distillation column to BTX separation in a naphtha reforming plant // Korean J. Chem. Eng. 2003. V. 20. № 4. P. 755–761.
33. Rong B.-G., Turunen I. New heat integrated distillation configurations for Petlyuk arrangement // Chem. Eng. Res. & Des. 2006. V. 84. № A12. P. 1117–1133.
34. Rong B.-G., Turunen I. A new method for synthesis of thermodynamically equivalent structures for Petlyuk arrangement // Chem. Eng. Res. & Des. 2006. V. 84. № A12. P. 1095–1116.
35. Wright R.O. Fractionation apparatus: pat. 2,471,134 U.S. 1949.
36. Stupin W.J., Lockhart F.J. Thermally coupled distillation: A case history // Chem. Eng. Progr. 1972. V. 88. № 7. P. 1–72.
37. Adrian T., Schoenmakers H., Boll M. Model predictive control of integrated unit operations: Control of a divided wall column // Chem. Eng. Process. 2004. V. 43. P. 347–355.
38. Olujic Z., Judecke M., Shilkin A., Schuch G., Kaibel B. Equipment improvement trends in distillation // Chem. Eng. Process.: Process Intensification. 2009. V. 48. P. 1089–1104.
39. Parkinson G. Dividing-wall columns find greater appeal // Chem. Eng. Process. 2007. V. 46. P. 8–11.
40. Becker H., Godorr S., Kreis H., Vaughan J. Partitioned distillation columns – why, when & how // Chem. Eng. 2001. V. 108. № 1. P. 68–74.
41. Ennenbach F., Kolbe B., Ranke U. Divided-wall columns – a novel distillation concept // Process Technol. Q. 2000 (Autumn). P. 97–103.
42. Kolbe B., Wenzel S. Novel distillation concepts using one-shell columns // Chem. Eng. Process. 2003. V. 43. P. 339–346.
43. Heida B., Bohner G., Kindler K. Consider divided-wall technology for butadiene extraction // Hydrocarbon Process. 2002. V. 81. 50-B-D.
44. Schultz M.A., Stewart D.G., Harris J.M., Rosenblum S.P., Shakur M.S., O'Brien D.E. Reduce costs with dividing-wall columns // Chem. Eng. Progr. 2002. V. 98. P. 64–71.
45. Spencer G., Plana Ruiz F.J. Consider dividing wall distillation to separate solvents // Hydrocarbon Process. 2005. V. 84. 50-B-D.
46. Agrawal R., Fidkowski Z.T. Are thermally coupled distillation columns always thermodynamically more efficient for ternary distillation? // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 3444–3454.
47. Triantafyllou C., Smith R. The design and optimization of fully thermally coupled distillation columns // Trans IChemE. 1992. V. 70A. P. 118–132.
48. Kaibel B. Dividing wall columns, under II/Distillation / In: Encyclopaedia of Separation Sciences, Online Update 1 / Eds. I. Wilson, C. Poole, M. Cooke. – Elsevier, 2007. P. 125–133.
49. Kaibel B., Jansen H., Rietfort T., Zich E., Olujic Z. Unfixed wall: The key to a breakthrough in dividing wall column technology / In: Proceed. of the Topical Distillation Conference / Eds. H. Kister, M. Pritchard. – Washington DC: AIChE, 2007. P. 29–41.
50. Harmsen J. Process intensification in the petrochemicals industry: Drivers and hurdles for commercial implementation // Chem. Eng. Process. 2010. V. 49. P. 70–73.
51. Errico M., Tola G., Rong B.-G., Demurtas D., Turunen I. Energy saving and capital cost evaluation in distillation column sequences with a divided wall column // Chem. Eng. Res. & Des. 2009. V. 87. P. 1649–1657.
52. Серафимов Л.А., Мозжухин А.С., Науменкова Л.Б. Определение числа вариантов технологических схем ректификации n-компонентных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1993. Т. 27. № 3. С. 292–299.
53. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. Стратегия синтеза множества схем необратимой ректификации зеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 6. С. 603–609.
54. Тимошенко А.В., Глушаченкова Е.А., Осипова Т.А. Выбор оптимальной структуры блока разделения C4-C6 углеводородов газофракционирующих установок // Хим. пром. 1999. № 2. С. 49–52.
55. Кузина О.Д. Разработка энергосберегающих технологических схем ректификации многокомпонентных зеотропных смесей органических продуктов: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2000. 155 с.

56. Бувев Д.Л. Разработка энергосберегающих схем ректификации, содержащих сложные колонны: автореферат дис. ... канд. техн. наук. – М., 2002. 24 с.
57. Rong B.-G., Kraslawski A., Turunen I. Synthesis of partially thermally coupled column configuration for multicomponent distillations // *Proceed. of the Eur. Symp. on Computer Aided Process Engineering-13*. 2003. P. 275.
58. Kefeng W., Yu Q., Yi Y., Pingjing Y. Synthesis and optimization of heat integrated distillation systems using an improved genetic algorithm // *Comp. & Chem. Eng.* 1998. V. 23. P. 125–136.
59. Henrich F., Bouvy C., Kausch C., Lucas K., Preuß M., Rudolph G., Roosen P. Economic optimization of non-sharp separation sequences by means of evolutionary algorithms // *Comp. & Chem. Eng.* 2008. V. 32. № 7. P. 1411–1432.
60. Wei-Zhong A., Xi-Gang Y. A simulated annealing-based approach to the optimal synthesis of heat-integrated distillation sequences // *Comp. & Chem. Eng.* 2009. V. 33. № 1. P. 199–212.
61. Agrawal R. Multicomponent Distillation Columns with Partitions and Multiple Reboilers and Condensers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 4258–4266.
62. Kaibel G. A distillation column, for separation of a multicomponent feed mixture into pure fractions, to obtain a top and a bottom product as well as one, two or more side products: EP 0 122 367 A2, 1984 ; priority data DE 3302525 (1983) (BASF AG).
63. Kaibel G. Distillation columns with vertical partitions // *Chem. Eng. Technol.* 1987. V. 10. P. 92–98.
64. Christiansen A.C., Skogestad S., Lien K. Partitioned Petlyuk arrangements for quaternary separations // *Ichem Symp. Ser.* 1997. V. 142. P. 745–756.
65. Dejanovic I., Matijasevic, Olujic Z. Dividing wall column – A breakthrough towards sustainable distilling // *Chem. Eng. Process.* 2003. V. 43. P. 339–346.

СИСТЕМА ДВУХ СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ КАК ГЕНЕРАТОР НАНОЧАСТИЦ. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ BaSO_4 ПРИ КОНТАКТЕ РАСТВОРОВ ПРЕКУРСОРОВ В ВОДЕ И ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

Э.А. Христич, студент, Е.А. Мишихина, научный сотрудник,

В.К. Хлебников, студент, А.П. Каплун, профессор,

*В.И. Попенко, профессор, Т.М. Буслаева, профессор,

Л.И. Богуславский, ведущий научный сотрудник

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН

e-mail: len-krylova@yandex.ru

Система двух смешивающихся жидкостей предложена в качестве генератора наночастиц. Действенность этого подхода проверена экспериментально на примере синтеза наночастиц сульфата бария при приведении в контакт растворов прекурсоров, содержащихся в разных фазах: фаза 1 – (H_2O + ТГФ) и фаза 2 – (H_2O). Для объяснения полученных результатов привлечена развитая в настоящей работе динамическая модель переходного слоя, согласно которой наименьший размер получившихся частиц определяется размером ассоциатов предфазы, сформировавшихся во вращающихся ячейках Бенара. Высказано предположение, что граница раздела ячейки Бенара с окружающим раствором обладает определенными барьерными свойствами, которые зависят от вязкости. Получена зависимость размера нанокристаллических частиц от соотношения H_2O /ТГФ.

The system of two miscible liquids is presented as a generator of nanoparticles. This approach was tested experimentally with the synthesis of barium sulfate nanoparticles under non-equilibrium conditions after contact of perfectly miscible solutions as an example. The experimental results were compared with the dynamic model of transition layer. According to this model the smallest size of obtained particles is determined by the size of associates in the nucleation stage formed inside the rotating Bernard cells. The hypothesis of BaSO_4 creation is based on the idea that the interface between a Bernard cell and the surrounding solution has barrier properties. The permeability of this barrier depends on the viscosity of the solution. The influence of the solvent polarity on the structure and size of nanoparticles was investigated. The dependence of the structure and size of the nanoparticles on the water/THF ratio was found. The influence of viscosity of the solution on the size of the nanoparticles was found and explained in terms of dynamic transition layer.

Ключевые слова: полностью смешивающиеся жидкости; граница раздела полностью смешивающихся жидкостей; межфазное натяжение в жидкостях, движущихся относительно друг друга; динамический переходный слой; барьерный эффект ячеек Бенара; измерение размеров частиц разными методами; стадия нуклеации; стадия кристаллизации; зависимость кристаллизации от полярности среды.

Key words: perfectly miscible liquids; interface of perfectly miscible liquids; interfacial tension between moving liquids; dynamic transition layer; Bernard cell and barrier effect for the particles; measurement of particles size by different methods; nanoparticles in nucleation stage and crystallization stage; coexistence of crystal and nucleate forms of BaSO_4 ; dependence on the size of crystal and nuclei forms on the polarity of mixed solvent; influence of viscosity of the solvent on the size of BaSO_4 nanoparticles.

Граница раздела фаз традиционно используется как модель в физико-химических и биофизических исследованиях [1–3]. Специальный аспект этого направления в рамках изучения свойств межфазных жидких границ представляют собой исследования возникновения и роста частиц новой фазы [4, 5]. Особенность жидких межфазных границ, состоящую в способности быть местом рождения новой фазы, отмечали многие исследователи, которые нашли, что при соответствующей постановке эксперимента подобного рода системы способны генерировать новую фазу именно в виде наночастиц, то есть в диапазоне от единиц до сотен нанометров. Она была взята на вооружение человеком в его практической деятельности. Наночастицы являясь непременным элементом многих важных технологических и медицинских приложений: катализ, пигменты, керамика, электроника, доставка лекарственных препаратов, медицинская диагностика. В настоящей работе обсуждается синтез наноразмерных частиц BaSO_4 , который выбран

здесь в качестве модельного процесса, хотя его изучали на протяжении многих десятилетий представители самых разных школ [6–8].

Существует значительное число работ, демонстрирующих возможность воздействовать на морфологию растущих кристаллов добавлением различных поверхностно-активных соединений, таких, как стеариновая кислота, октадециламин, а также веществ, образующих слаборастворимые соединения с прекурсорами получаемых наночастиц [9, 10]. Сюда можно отнести аминокислоты, ЭДТА и др. [11, 12]. Предложенный нами подход отличается от уже выполненных ранее работ [13], в которых с целью генерации наночастиц BaSO_4 использовали границы двух жидкостей. Хотя конечный продукт – наночастицы BaSO_4 – остался неизменным, условия эксперимента несколько видоизменены: одна из фаз содержит растворитель, состоящий из смеси воды и ТГФ в разных соотношениях. Следует отметить, что вода и ТГФ смешиваются в любых пропорциях, ионы Ba^{2+} сольватированы и молекулами H_2O , и

молекулами ТГФ. Таким образом, меняя соотношение $H_2O/ТГФ$, можно плавно менять степень пересольватации ионов в переходном слое, когда рождение новой твердой фазы запускается приведением в контакт двух различных жидкостей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения частиц сульфата бария начиналась с приготовления двух отдельных растворов. Раствор № 1 представляет собой раствор $Ba(NO_3)_2$ в растворителе переменного состава, состоящем из смеси тетрагидрофурана и воды в разных соотношениях. Процедура приготовления раствора № 1 состоит в том, что в бюкс объемом 10 мл вводят водный раствор нитрата бария, к которому пипеткой добавляют в разном количестве тетрагидрофуран (ТГФ). Раствор № 2 – это водный раствор Na_2SO_4 с концентрацией 10^{-2} моль/л.

Приготовление неравновесной системы, в которой предстоит синтез новой фазы, заклю-

чается в приведении в контакт растворов № 1 и № 2, в результате чего возникает переходный слой. Именно в нем происходит естественный, то есть не нарушаемый дополнительным вмешательством, процесс смешения двух фаз. В каждом отдельном эксперименте изменяли соотношение водной фазы и ТГФ $[H_2O/ТГФ]$. Общие концентрации нитрата бария и сульфата натрия после слияния компонентов №1 и №2 всегда остаются постоянными и составляют $4.35 \cdot 10^{-3}$ и $7.7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответственно. Это дает возможность отнести наблюдаемые в эксперименте результаты по изменению размеров образующихся наночастиц сульфата бария к единственному параметру – соотношению растворителей $[H_2O/ТГФ]$, изменяющемуся от опыта к опыту. После смешения растворов бюкс закрывают и перемешивают его содержимое в течение 1 мин. Концентрации и объемы исходных растворов для получения суспензий частиц $BaSO_4$ по описанной выше методике приведены в табл. 1.

Таблица 1. Концентрации и объемы исходных растворов для получения суспензий частиц $BaSO_4$.

№ опыта	$V_{Ba(NO_3)_2}$, мл	$V_{ТГФ}$, мл	$V_{Na_2SO_4}$, мл	$C_{Ba(NO_3)_2}$, моль/л	$C_{Na_2(SO_4)}$, моль/л
1	3.0	3.0	0.9	0.0100	10^{-2}
2	2.0	4.0	0.9	0.0150	10^{-2}
3	1.0	5.0	0.9	0.0300	10^{-2}
4	0.8	5.2	0.9	0.0375	10^{-2}
5	0.6	5.4	0.9	0.0500	10^{-2}

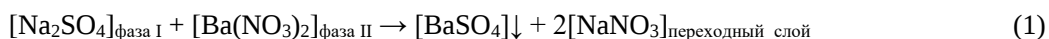
Размеры частиц измеряли двумя методами. Первый метод определения среднего размера наночастиц сводится к прямому измерению их размера, исходя из анализа микрофотографий, полученных методом ТЕМ при помощи электронного просвечивающего микроскопа JEM-100CX (JEOL, Япония). При этом для получения истинных размеров использовали калиброванные наночастицы латекса. В качестве второго метода определения размеров наночастиц применяли метод динамического рассеяния луча света, воплощенный в приборе Delsa Nano фирмы Beckman Coulter. Точность измерений на приборе Delsa Nano составляет 15–17%.

Подчеркнем, что кривая, представленная на рисунке 2, проведена по результатам пяти независимых опытов, каждый из которых повторяли 2 раза, выбирая минимальные по среднему размеру семейства частицы в гистограмме, полагая, что частицы большего размера появились в результате вторичного процесса ассоциации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

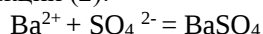
Традиционный подход к реакции образования $BaSO_4$

Реакция образования нерастворимых частиц $BaSO_4$, на первый взгляд, выглядит просто:

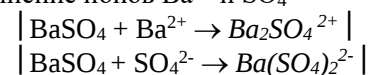


Первая интерпретация этой реакции предполагает традиционный подход, состоящий в выявлении отдельных стадий реакции. В случае реакции образования $BaSO_4$, когда из растворимых прекурсоров возникает нерастворимый продукт, непременно должна присутствовать стадия, при которой возникает состояние пересыщенного раствора. В ответ на создание такого состояния система отвечает появлением зародышей новой фазы [6]. Чтобы продвинуться дальше в понимании явления, здесь следует обратиться к некоторым немаловажным деталям механизма образования наночастиц. Следуя за

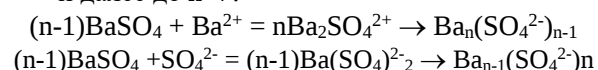
Ламером [6], образование и рост агрегатов $BaSO_4$ происходит, благодаря многоступенчатому процессу ассоциации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , как это показано по схеме последовательных реакций (2):



затем происходит последовательное присоединение ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-}



и далее до $n=7$:



Этот механизм последовательного присоединения прекурсоров к частичкам новой фазы сульфата бария (сначала к отдельным молекулам, а затем и к агрегатам) работает в случае синтеза агрегатов частиц BaSO_4 до степени агрегации $n=7$. О такой системе можно сказать, что в ней происходит процесс нуклеации, предшествующий появлению в системе новой аморфной или кристаллической фазы. Вся эта последовательность разнесенных во времени событий и есть процесс рождения новой фазы в рамках традиционного подхода разбиения всего процесса на отдельные стадии. Такой подход, хотя выглядит правдоподобно, не позволяет объяснить, например, размер нарождающихся частиц. Поэтому ниже приведены дополнительные сведения о не принятых во внимание процессах, происходящих в системе из двух жидкостей, приведенных в контакт.

Качественная модель процесса смешения двух жидких фаз

В первый момент контакта двух жидкостей разной химической природы, каковыми в данном случае являются H_2O и ТГФ, между ними возникает межфазный переходный слой (рис. 1).

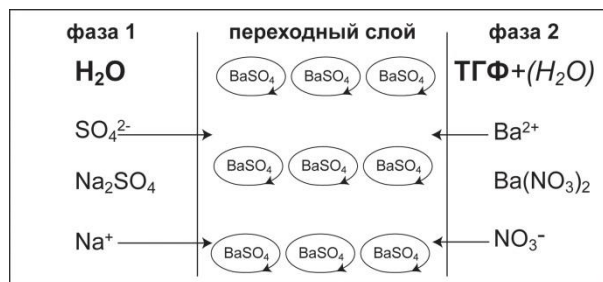


Рис. 1. Схема образования нерастворимых частиц BaSO_4 в переходном слое на границе раздела двух жидких сред, фазы 1 (водная) и фазы 2. Основной компонент фазы 1 – H_2O , фазы 2 – ТГФ (выделено жирным шрифтом). Присутствие в фазе 2 воды (H_2O) как примесного компонента обозначено курсивом.

Основные черты динамического «портрета» переходного слоя

Динамический «портрет» переходного слоя можно составить из следующих элементов.

1. Наличие потоков ионов и молекул растворителя, присутствующего и в составе сольватных оболочек соответствующих ионов, и в составе свободных диффузионных потоков, под действием соответствующих градиентов.

2. Относительное соотношение воды к ТГФ внутри переходного слоя является функцией координаты, перпендикулярной границе раздела, и меняется в месте контакта двух жидких фаз от точки к точке.

3. Известно, что потоки частиц через межфазные границы приводят к возникновению конвективных структур – ячеек Бенара [14–16], которые движутся хаотически в основном в пре-

делах переходного слоя: они сталкиваются, распадаются и возникают вновь.

4. Ассоциаты молекул BaSO_4 образуются именно в переходном слое, по-видимому, внутри ячеек Бенара. Понятно, что для образования ассоциатов молекул BaSO_4 необходимо только наличие прекурсоров в переходном слое, и они там присутствуют.

5. Конвективные структуры, изображенные на рисунке 1 в виде кружочков, реально существуют только, пока потоки ионов движутся через межфазные границы.

6. Схема на рис. 1 условна: хотя переходный слой и существует, те вертикальные линии, что ограничивают его от фаз 1 и 2 слева и справа, никак не соответствуют действительности буквально – пограничные слои размыты и подвержены флуктуациям, вызванным эффектом Марангони.

7. Есть еще одно важное предположение, которое положено в основу функционирования ячеек Бенара в качестве своеобразных промоторов процесса инкубации наночастиц и одновременно ограничителей их размера: динамическая граница между ячейкой Бенара и окружающей жидкостью обладает определенными барьерными свойствами, препятствующими проникновению других частиц внутрь этого микровихря. На появление барьерных свойств на границе двух движущихся относительно друг друга жидких сред в виде появления межфазного натяжения указывалось еще в 1949 г. в работе Зельдовича, а позднее этот эффект обнаружили экспериментально [13].

8. Вращение ячеек Бенара способствует образованию ассоциатов, и возникающие внутри ячеек Бенара ассоциаты молекул BaSO_4 вращаются вместе с ней. Они подобно чаинкам в стакане собираются при помешивании к центру стакана. Такой процесс консолидации частиц в центре ячейки Бенара зависит от скорости ее вращения и, соответственно, вязкости и способствует ассоциации отдельных молекул, еще не примкнувших к агрегатам, возникшим согласно процессу (2).

9. Во вращающихся ячейках Бенара, содержащих предфазу, момент инерции ассоциатов становится существенным фактором, влияющим на появление структуры, вызванной вращением. Это ведь не что иное, как концентрация материала, который «осуществляет» самоорганизовавшаяся структура переходного слоя (рис. 1). Более того, при желании здесь можно усмотреть некоторые черты «устройства», обеспечивающего уменьшение энтропии локальной системы (внутри ячейки Бенара), хотя, безусловно, общее возрастание энтропии в процессе смешения в переходном слое остается.

В таких гидродинамических условиях, возникших как следствие явления самоорга-

низации в неравновесной системе, формируются наночастицы, возникающие в результате слияния двух смешивающихся фаз. Приняв такой динамический «портрет» переходного слоя, можно сделать определенные предсказания о том, как будет вести себя такая система в процессе создания новой фазы.

Сравнение модели с экспериментом

На рис. 2 представлены результаты измерений размера частиц, возникших при условиях, соответствующих рис. 1, на приборе Delsa Nano. Кривая, представленная на рис. 2, естественным образом распадается на две зависимости, изменяющиеся разнонаправленно: возрастание доли воды в смеси H_2O -ТГФ приводит к уменьшению размеров частиц в левой части рисунка и слабому росту значений в правой части кривой. Увеличение доли воды в смеси, соответствующее движению вдоль кривой вправо, приводит к более чем десятикратному уменьшению среднего размера рождающихся наночастиц. Те «частицы», которые «видит» прибор, основанный на рассеянии луча лазера, не удастся выделить центрифугированием при скоростях, достаточных для выделения нанокристаллов из смесей, соответствующих более обводненным системам в правой части кривой.

Этот факт послужил основанием считать, что левая часть кривой на рис. 2 соответствует существованию фазы, находящейся в состоянии ассоциатов (стадии нуклеации), а не в твердотельном аморфном или кристаллическом состоянии. Из рис. 2 видно, что размер ядер

предфазы зависит от доли молекул воды в соотношении H_2O /ТГФ.

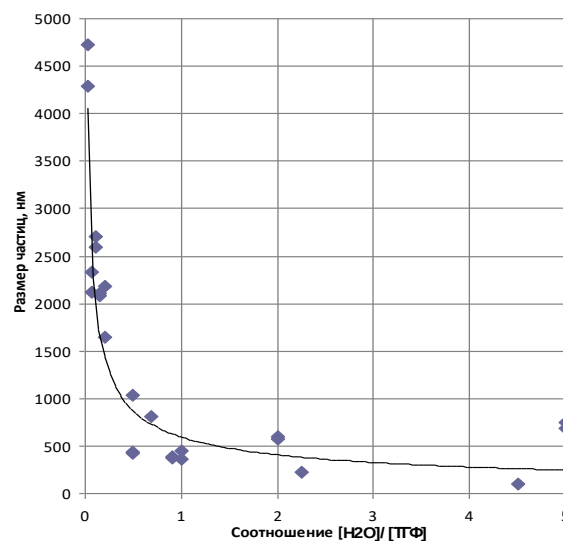


Рис. 2. Зависимость размера образующихся наночастиц, состоящих из сульфата бария, от мольного соотношения H_2O /ТГФ в смешанной фазе ТГФ + H_2O до введения Na_2SO_4 в систему (получена методом динамического светорассеяния на приборе Delsa-Nano).

Общая логика схемы, предложенной в работе Ламера [6], по-видимому, не противоречит полученным в настоящей работе результатам, однако с тем существенным дополнением, что процесс перехода в нанокристаллическую фазу контролируется соотношением H_2O /ТГФ.

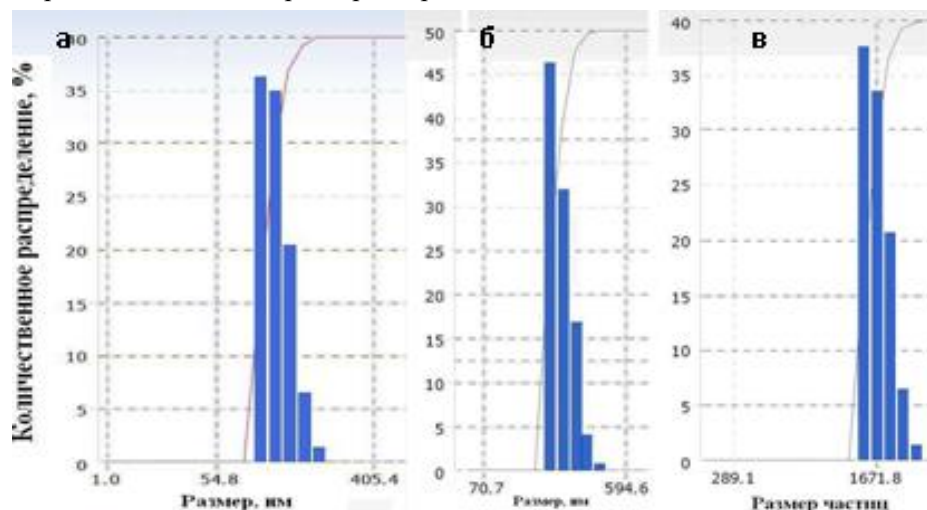


Рис. 3 (а, б, в). Данные измерений размеров наночастиц, полученные с помощью прибора DelsaNano: а – соотношение H_2O :ТГФ=1; б – соотношение H_2O :ТГФ=0.5; в – соотношение H_2O :ТГФ= 0.07.

Теперь сопоставим два способа измерения размеров наночастиц. Последующие два рисунка (рис. 3 и 4) будут обсуждаться совместно.

Обращает на себя внимание полидисперсность, которая наблюдается в результатах, представленных на рис. 3 и 4. Сосуществование агрегатов разного размера указывает на стохастический характер процесса нуклеации. По-

скольку ячейки Бенара – это вихреобразные образования, распределенные по всей толщине переходного слоя, то эти образования неизбежно должны включать в себя определенный объем раствора с разным соотношением H_2O /ТГФ. Указанный параметр является достаточно важным фактором, влияющим на размер образовавшихся агрегатов и на разброс разме-

ров, что видно из гистограмм на рис. 3 и 4.

Ниже для сравнения приведены микрофотографии частиц сульфата бария и результаты распределения наночастиц по размерам, полученным из анализа микрофотографий, сделанным при помощи просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4, гистограммы построены на основе анализа размеров не менее, чем 100 частиц). Отметим, что измерение на приборе динамического светорассеяния проводилось в

том же растворе, в котором были получены наночастицы: осадить агрегаты из растворов, в которых содержание воды невелико, то есть размер частиц превышал 1000 нм оказалось невозможно в пределах технических параметров используемой центрифуги. Следует подчеркнуть, что на горизонтальной ветви кривой, представленной на рис. 2, выпадали нанокристаллы BaSO₄.

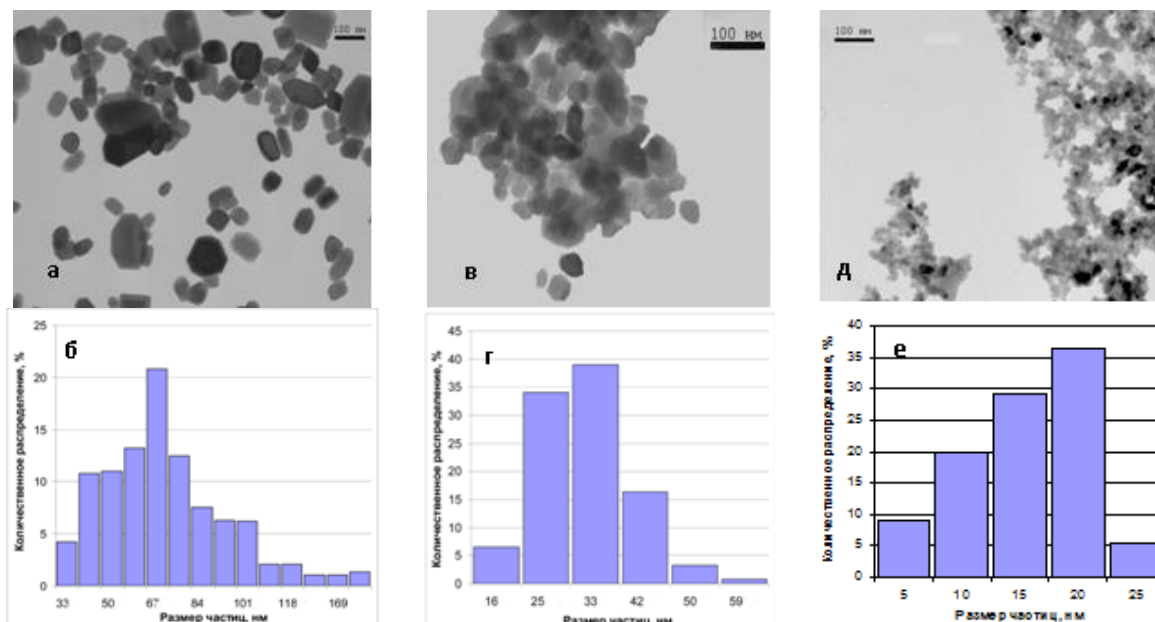


Рис. 4. Электронные микрофотографии (ТЕМ) (а, в, д) и гистограммы распределения (б, г, е) частиц сульфата бария, полученного на границе раздела фаз, возникшей при сливании раствора №1 и раствора №2: раствор №1 содержал Ba(NO₃)₂, растворенный в смеси H₂O и ТГФ в соотношениях H₂O:ТГФ = 1 (а), 0.5 (в) и 0.07 (д); раствор №2 содержал избыточное количество ионов SO₄²⁻ (0.9 мл 10⁻² моль/л раствора).

Сопоставление методов измерения размера наночастиц, полученных при разных соотношениях вода/ТГФ, когда сосуществуют обе формы наночастиц

Помимо полидисперсности, представляет интерес сопоставление результатов двух методов измерения размера наночастиц сульфата бария. В наиболее сжатой форме на примере трех образцов с разным соотношением H₂O:ТГФ основные результаты сопоставления даны в табл. 2. Как следует из таблицы, среди выбранных для сравнения смесей вода-тетрагидрофуран с соотношением H₂O:ТГФ = 1; 0.5 и 0.07 наименьшее расхождение в размерах наночастиц, измеренных двумя методами, наблюдалось для среды с наибольшим содержанием воды – H₂O:ТГФ = 1. По данным, полученным на основе анализа микрофотографий, средний размер частиц составлял 67 ± 5 нм, минимальный размер частиц по данным динамического светорассеяния, достигал 113 ± 13 нм. С возрастанием доли воды минимальный размер частиц растет по данным электронной микроскопии, и падает по показаниям наносайзера, т.е. расхождение в показаниях методов уменьшается, вследствие разнона-

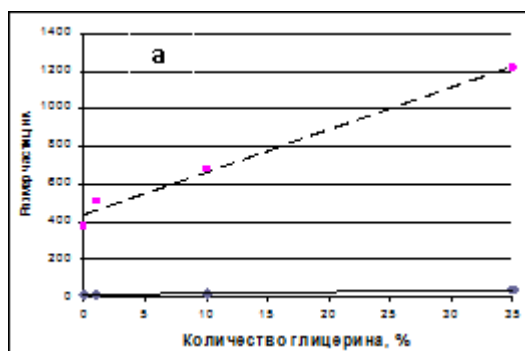
правленного изменения размера наночастиц.

Таблица 2. Сравнение данных по измерению размеров частиц, полученных методами динамического светорассеяния и электронной микроскопии.

Соотношение вода/ТГФ	Минимальный размер частиц по данным Delsa Nano, нм	Размер частиц, полученный на основании анализа микрофотографий, нм
0.07	1425	10
0.5	186	33
1	113	67

На основании данных электронной микроскопии для H₂O:ТГФ = 0.07 размер частиц составляет 10 нм, из данных наносайзера получается 1425 нм. Возвращаясь к зависимости на рис. 2 и табл. 2, можно заключить, что области с разным содержанием воды в смешанном растворителе действительно соответствуют разным формам агрегатов: рыхлые ассоциаты в левой части рис. 2 и кристаллы в растворителе, содержащем значительное количество воды в смеси в правой части рис. 2. Наиболее интригующей является средняя часть кривой на рис. 2

где сосуществуют частицы в стадии нуклеации и образовавшиеся уже нанокристаллы. Эта часть кривой в виде всего лишь трех точек отражена в таблице 2, доля воды меняется в 14 раз. В этом диапазоне при переходе от менее полярной смеси к более полярной нанокристаллы растут, а размер ассоциатов типа обсужденных выше (2) – уменьшается. Означает ли факт, что нанокристаллы растут за счет галло, состоящего из предфазы – требует дальнейших исследований.



Сопоставление результатов измерения размеров частиц, полученных в растворах с разной вязкостью.

Предпринята попытка обнаружить, влияет ли такой модификатор вязкости, как глицерин, на размер частиц сульфата бария. В рамках классической модели параметр изменения вязкости непонятен, в то время как динамическая модель переходного слоя могла бы дать вполне предсказуемый результат.

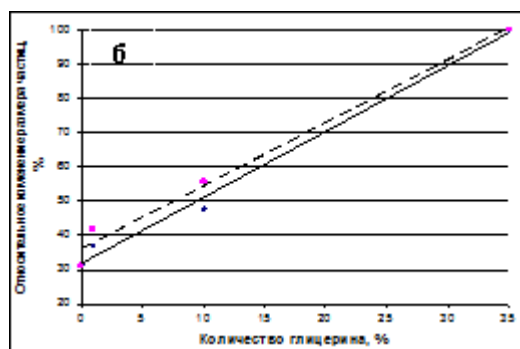


Рис. 5. Зависимость размера частиц сульфата бария от количества глицерина (% об.) (а) и относительное изменение размера частиц в зависимости от изменения количества глицерина. Размеры получены из данных микрофотографий (сплошная линия) и с помощью прибора Delsa Nano (штриховая линия).

На рис. 5а представлены результаты измерений образовавшихся частиц или агрегатов, полученных двумя разными методами, которые уже обсуждались выше. Полученные зависимости, хоть и носят линейный характер, но различаются весьма сильно по абсолютной величине. Однако каждая из прямых, будучи пронормирована на свое максимальное значение, (рис. 5б), демонстрируют совпадение наклонов, что свидетельствует о несомненной функциональной связи двух форм: нано-агрегатов и нанокристаллов. Например, можно предположить, что агрегаты являются предфазой новой кристаллической формы BaSO_4 . Единичные пока эксперименты, когда концентрация прекурсоров сульфата бария в растворе, где возникали частицы, увеличивалась, однозначно приводили к увеличению размера частиц новой фазы.

Наконец, требует своего объяснения сам факт роста размеров и агрегатов, и кристаллов с увеличением вязкости растворов при добавлении глицерина. Здесь можно высказать предположение, связанное с функционированием ячеек Бенара. Вихри, которые образуют ячейки Бенара, представляют собой квазизамкнутые образования. Когда раствор, содержащий прекурсор, попадает внутрь ячейки, он вращается вместе с ячейкой и оказывается изолированным от остального содержимого переходного слоя. Таким образом, вращательное движение ячейки влечет за собой возникновение межфазного натяжения и неизбежно следующее за этим возникновение барьерных функций, препят-

ствующих проникновению компонентов раствора из межфазного переходного слоя внутрь ячейки. Ситуация напоминает действие потока воздуха в дверном проеме, который играет роль затвора, пропускающего посетителей, но препятствующему теплообмену с улицей. Когда среда становится более вязкой после добавления глицерина, барьерная функция «стенки» ячейки падает, и поток ранее заблокированного прекурсора извне ячейки просачивается внутрь. Такова возможная картина роста частиц по мере увеличения вязкости. Каков этот эффект по величине, видно из рис. 5.

В каком-то смысле физические параметры образующихся наночастиц представляют собой память о событиях в переходном слое на границе двух жидкостей, где происходил процесс рождения.

Термодинамическая сторона процесса рождения частиц присутствует в настоящей работе только в неявном виде как параметр, качественно характеризующий движущую силу процесса – отношение молекулярных масс компонентов $\text{H}_2\text{O}/\text{TГФ}$ в смешанной малополярной фазе, приводимой в контакт с водным раствором, чтобы запустить процесс смешения фаз. Предложенная здесь версия объяснения процесса не является окончательной. Много еще предстоит сделать, прежде чем происходящие процессы будут более доступны для адекватной трактовки.

В заключение отметим, что предложенный метод получения нано- и микрочастиц BaSO_4 может быть применен к веществам другой химической природы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Boguslavsky L.I., Bronner F., Kleinzeller A. The interface between two immiscible liquids as a tool for investigation of membrane enzyme systems. – N.Y.: Academy Press, 1980. V. 14. P. 1–55.
2. Yaguzhinsky L.S., Boguslavsky L.I., Volkov A.G., Rachmaninova A.B. Synthesis of ATP coupled with action of membrane proton pumps at the octane–water interface // *Nature*. 1976. V. 259. P. 494–496.
3. Demas T., Piroux H., Couffin A.-C., Texier I., Vinet F., Poulin P., Cates M., Bibette J. How to prepare and stabilize very small nanoemulsions // *Langmuir*. 2011. № 27. P.1683–1692.
4. Fratzl P., Weinkamer R. Nature hierarchical materials // *Progr. Material Sci.* 2007. № 52. P. 1263–1334.
5. Korgel B.A. Assembly at liquid interfaces // *Nature Materials*. 2010. № 9. P. 701–703.
6. La Mer V.K. Nucleation in phase transitions // *Ind. And Eng. Chem.* 1952. V. 44. P.1270–1277.
7. Sastry S. Phase transfer protocols in nanoparticles synthesis // *Curr. Sci.* 2003. V. 85. P. 1735–1745.
8. Qi L., Colfen H., Antonietti M. Crystal design of barium sulfate using double-hydrophilic block copolymers // *Angew. Chem. Int.* 2000. V. 39. P. 604–610.
9. An Jones F., Clegg, J., Oliveira A., Rohl A.L., Parkinson G.M., Fogg A.M., Reyhani M.M. Anomalous behavior within a systematic series of barium sulfate growth modifiers // *Cryst. Eng. Comm.* 2001. № 40. P. 1–3.
10. Coveney P.V., Davey R., Griffin J.L.W., He Y., Hamlin J.D., Stackhouse S., Whiting A. A new design strategy for molecular recognition in heterogeneous systems: A universal crystal-free growth inhibitor for barium sulfate // *J.Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 11557–11558.
11. Uchida M., Sue A., Yoshioka T., Okuwaki A. Morphology of barium sulfate synthesized with barium (II)-aminocarboxylate chelating precursors // *Cryst. Eng. Comm.* 2001. № 5. P.1–6.
12. Li M., Mann S. Emergence of morphological complexity in BaSO₄ fibers synthesized in AOT microemulsions // *Langmuir*. 2000. № 16. P. 7088–7094.
13. 14. Ray D.R. Morphology of BaSO₄ crystals grown at the liquid–liquid interface // *Cryst. Eng. Comm.* 2001. V. 45. P. 1–4.
14. Bassou N., Rharbi Y. Role of Bernard-Marangoni instabilities during solvent evaporation in polymer surface corrugations // *Langmuir*. 2009. V. 25. P. 624–632.
15. Zoltowski B., Chekanov Yu., Masere J., Pojman J.A., Volpert V. Evidence for existence of an effective interfacial tension between miscible fluids. 2. Dodecyl acrylate–poly(dodecyl acrylate) in a spinning drop tensiometer // *Langmuir*. 2007. № 23. P. 5522–5531.
16. Lukyanov A.V. Flow-induced dynamic surface tension effects at nanoscale // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 6367–6373.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ БИАЗЕОТРОПИИ В СИСТЕМЕ ИЗОБУТИЛАЦЕТАТ–УКСУСНАЯ КИСЛОТА

Т.В. Челюскина, доцент, И.А. Митюшкина, аспирант,
М.А. Чернышова, студент, А.К. Фролкова, заведующий кафедрой
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: cheluskina@mitht.ru

С использованием современных программных средств проведены оценка параметров моделей Вильсона, NRTL и математическое моделирование парожидкостного равновесия биазеотропной системы изобутилацетат – уксусная кислота, а также изучена эволюция биазеотропии в данной системе.

By means of modern software we have carried out estimation of parameters of Wilson, NRTL models and mathematical simulation of vapor-liquid equilibrium for the biazetropic system isobutyl acetate – acetic acid. Besides, the evolution of biazetropy in the given system was studied.

Ключевые слова: математическое моделирование, биазеотропия, парожидкостное равновесие, параметры моделей, бинарная система, эволюция биазеотропии.

Key words: mathematical simulation, biazetropy, vapor-liquid equilibrium, model parameters, binary system, evolution of biazetropy.

Проблема разделения сложных азеотропных смесей остается одной из главных при создании ресурсосберегающих технологий. В настоящее время все большее внимание исследователей привлекает явление биазеотропии, когда на одном элементе концентрационного симплекса находятся две азеотропные точки. Представляется актуальным моделирование парожидкостного равновесия в биазеотропных системах с использованием известных математических моделей. Сложность задачи моделирования биазеотропии, в частности, связана с наличием ограниченных экспериментальных данных и значительными расхождениями экспериментальных данных разных авторов по парожидкостному равновесию в таких системах, что особенно ярко проявляется на примере системы бензол – перфторбензол [1].

Задачей настоящего исследования является математическое моделирование эволюции биазеотропии в системе изобутилацетат (ИБА) – уксусная кислота (УК). В технологически приемлемом диапазоне давлений диаграммы парожидкостного равновесия (ПЖР) систем карбоновая кислота – бутиловый эфир одноименной кислоты проходят все стадии эволюции через образование граничных тангенциальных и внутренних азеотропов [2, 3]. Данные системы интересны тем, что карбоновые кислоты имеют тенденцию к димеризации или даже полимеризации в паровой фазе, в связи с чем при моделировании парожидкостного равновесия необходимо учитывать неидеальность не только жидкой, но и паровой фазы.

Для учета неидеальности в жидкой и паровой фазах системы ИБА–УК нами рассмотрены величины, представленные в [4]:

$$\Gamma_i = \frac{\gamma_{ii}\gamma_{in}}{\beta_{ii}\beta_{in}}, \quad \Gamma_n = \frac{\gamma_{nn}\gamma_{ni}}{\beta_{nn}\beta_{ni}}, \quad (1)$$

где γ, β – коэффициенты активности компонентов в жидкой и паровой фазах. Комплекс коэффициентов активностей (Γ) учитывает особенности поведения составляющих системы. Причем разноименные индексы отражают отклонение жидкой и паровой фаз от идеального поведения. Одноименные индексы соответствуют взаимодействию молекул, принадлежащих одному и тому же веществу. Комплексы Γ_i и Γ_n , учитывающие отклонение системы от идеального поведения, рассчитаны по уравнениям [4]:

$$\Gamma_i = \frac{Py_i}{P_i^0 x_i}, \quad \Gamma_n = \frac{Py_n}{P_n^0 x_n}. \quad (2)$$

Для решения поставленной задачи необходимо получить математическую модель ПЖР, термодинамически корректно описывающую фазовое поведение системы.

В настоящее время для расчетов фазовых равновесий используются упрощенные модели растворов: решеточные модели, модели локальных составов, ячеечные модели и модели ассоциированных растворов [5]. В данной работе использованы модели локальных составов, которые, в частности, описываются уравнениями Вильсона и NRTL.

Моделирование парожидкостного равновесия в системе изобутилацетат – уксусная кислота

В натурном эксперименте исследовано парожидкостное равновесие в системе ИБА–УК при температурах: 353.15 К (80.00 °С) и 390.15 К (117.00 °С) [6]. Отмечается, что в системе имеется два азеотропа при $T = 390.15$ К

(приведены давление и состав азеотропов) и нет ни одного азеотропа при $T = 353.15$ К.

Для оценки малых параметров уравнения Вильсона и параметров уравнения NRTL нами использованы несколько наборов экспериментальных данных при указанных температурах: 1) полный массив данных о ПЖР (без включения азеотропов; с их включением; с последовательной дискриминацией точек, описанных с большими погрешностями по давлению и составу пара); 2) по характеристикам азеотропов и чистых компонентов; 3) по характеристикам азеотропов [6].

Так как азеотропия является существенным ограничением для процессов разделения, стоит

уделять особое внимание точности описания характеристик азеотропов [7]. Наличие двух азеотропов в системе ИБА–УК смоделировано уравнением Вильсона с четырнадцатью наборами параметров и уравнением NRTL с шестью наборами параметров. Проанализировав точность описания характеристик азеотропов, полученных из натурного эксперимента, для дальнейшей работы мы выбрали малые параметры уравнения Вильсона и параметры уравнения NRTL (табл. 1), оцененные по экспериментальным данным о составах и давлениях азеотропов [6], с которыми удалось описать биазеотропию в исследуемой системе с наименьшими погрешностями ΔP , кПа и Δy_1 , мол. д.

Таблица 1. Параметры уравнений локальных составов для моделирования ПЖР в системе ИБА–УК.

Уравнение	Условия	Значения параметров
Вильсона	$T = 390.15$ К	$\lambda_{12} = -526.736$; $\lambda_{21} = 990.905$
NRTL	$T = 390.15$ К	$B_{12} = 137.517$; $B_{21} = 86.380$; $\alpha = 0.307$

Большие параметры уравнения Вильсона определены по уравнению [5, 8]:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \cdot \exp \left[\frac{-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right], \quad (3)$$

где V_i и V_j – молярные объемы жидкости компонентов i и j , $\text{см}^3/\text{моль}$, T – средняя температура кипения смеси, К, R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.31 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$.

Значение молярного объема равно обратному значению молярной плотности. Молярные плотности ИБА и УК рассчитаны по уравнению [9]:

$$Y = \frac{A}{B \left(1 + \left(1 - \frac{T}{C} \right)^D \right)} \quad (4)$$

где Y – молярная плотность, $\text{кмоль}/\text{м}^3$, T – температура кипения компонента, К, A, B, C, D – коэффициенты уравнения (табл. 2).

Таблица 2. Коэффициенты уравнения для расчета молярных плотностей компонентов.

Компонент	A	B	C	D
ИБА	0.68982	0.26832	560.8	0.27599
УК	1.4486	0.25892	591.95	0.2529

$T = 390.15$ К – температура, при которой исследовано ПЖР смеси ИБА–УК.

Подставив данные в уравнение (4), получаем:

$$V_{\text{ИБА}} = 150.8 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad V_{\text{УК}} = 63.9 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Отсюда:

$$\Lambda_{\text{ИБА–УК}} = 0.84, \quad \Lambda_{\text{УК–ИБА}} = 0.65.$$

Полученные большие параметры $\Lambda_{\text{ИБА–УК}}$ и $\Lambda_{\text{УК–ИБА}}$ на параметрической плоскости модели [10] принадлежат области, соответствующей

биазеотропным смесям, и, следовательно, их использование позволяет корректно описывать ПЖР и биазеотропию в системе ИБА–УК при 390.15 К (117.00°C).

На рис. 1а приведена диаграмма фазового равновесия для системы ИБА–УК, полученная по модели Вильсона. Для локализации точек азеотропов проведен расчет коэффициентов распределения эфира (K_1) и кислоты (K_2) (рис. 1б). Диаграммы, полученные по модели NRTL, качественно подобны рис. 1.

Расчетные характеристики бинарных азеотропов ИБА–УК представлены в табл. 3. Там же для сравнения приведены экспериментальные данные [6]. Следует отметить, что в рассматриваемой системе при заданных условиях азеотропы являются точками локальных экстремумов.

Разность между экспериментальными и расчетными значениями давления и состава пара составляет:

по модели Вильсона для положительного азеотропа $\Delta P = 0.20$ кПа и $\Delta y_1 = 0.0296$ мол. д., для отрицательного азеотропа $\Delta P = 0.59$ кПа и $\Delta y_1 = 0.0129$ мол. д.;

по модели NRTL для положительного азеотропа $\Delta P = 0.07$ кПа и $\Delta y_1 = 0.0096$ мол. д., для отрицательного азеотропа $\Delta P = 0.82$ кПа и $\Delta y_1 = 0.0159$ мол. д.

Сравнение полученных результатов позволяет сделать вывод, что при оценке параметров моделей Вильсона и NRTL по экспериментальным данным о составах и давлениях азеотропных точек обе модели адекватно описывают биазеотропию в системе ИБА – УК, но при этом точность описания положительного азеотропа моделью NRTL выше, чем моделью Вильсона, а точность описания отрицательного азеотропа выше моделью Вильсона.

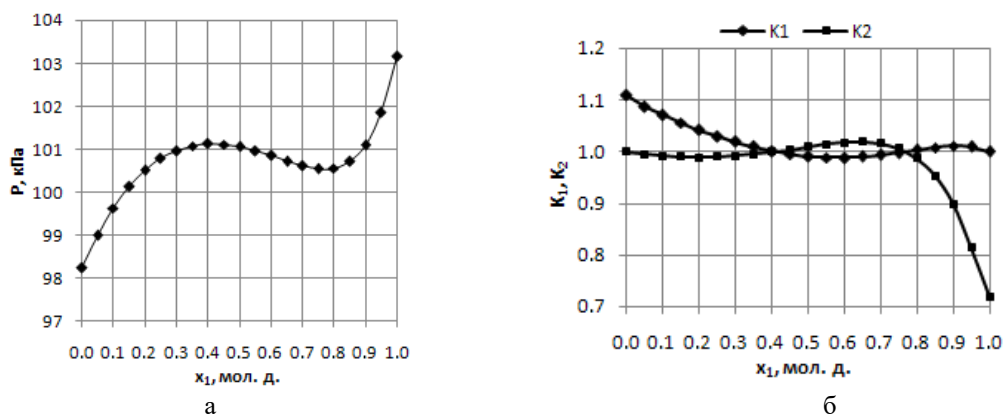


Рис. 1. Зависимости $P = f(x_1)$ (а), $K_1, K_2 = f(x_1)$ (б) системы ИБА (1) – УК (2) при 390.15 К (117.00°C), полученные по модели Вильсона.

Таблица 3. Характеристики азеотропов ИБА (1) – УК (2) при 390.15 К (117.00°C).

Данные	Отрицательный азеотроп		Положительный азеотроп	
	P , кПа	x_1 , мол. д.	P , кПа	x_1 , мол. д.
Модель Вильсона	100.54	0.7711	101.12	0.4093
Модель NRTL	100.31	0.7741	101.25	0.3701
Эксперимент [6]	101.13	0.7582	101.32	0.3797

Таким образом, с точки зрения количественного описания азеотропии в системе ИБА–УК нельзя отдать предпочтение какому-то одному уравнению. И в дальнейшем при исследовании эволюции биазеотропии мы будем использовать обе модели.

Исследование эволюции биазеотропии в системе изобутилацетат – уксусная кислота

В системе ИБА–УК имеется точка Банкрофта [11, 12], наличие которой является условием перехода от граничной тангенциальной азеотропии к внутренней и наоборот [2]. Параметры точки Банкрофта, найденные нами по уравнению Library [9], составляют: $T_B = 437.86$ К (164.71 °C) и $P_B = 359.03$ кПа (2693.4 мм рт. ст.).

С использованием полученных параметров уравнений локальных составов проведен расчет

паро-жидкостного равновесия и изучена эволюция биазеотропии в исследуемой системе в диапазоне температур 353.15–390.15 К. В табл. 4, 5 приведены характеристики положительного и отрицательного азеотропов ИБА–УК при различных температурах, полученные по моделям Вильсона и NRTL. На рис. 2 показано изменение составов положительного и отрицательного азеотропов при увеличении температуры.

В расчетном эксперименте установлено, что при повышении температуры (табл. 4, 5, рис. 2) положительный азеотроп обедняется, а отрицательный обогащается эфиром. Такой характер эволюции находится в соответствии со вторым законом Вревского и подтверждается соотношением теплот испарения (L) компонентов: $L_{ИБА} = 36.87$ кДж/моль, $L_{УК} = 39.05$ кДж/моль.

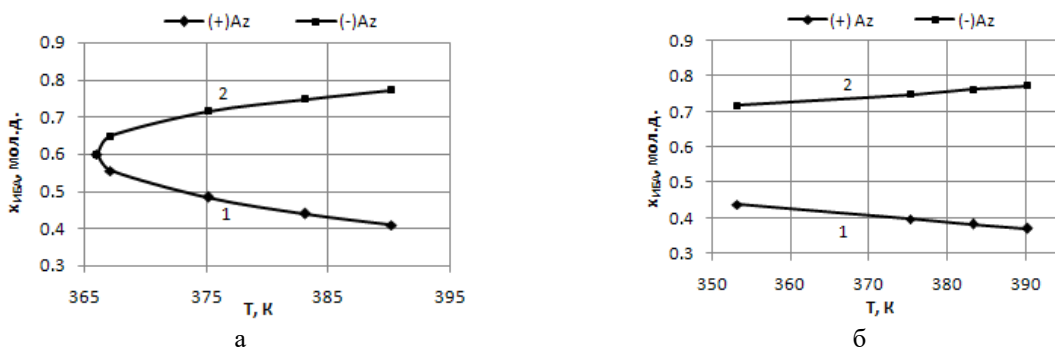


Рис. 2. Зависимость составов положительного (1) и отрицательного (2) азеотропов системы ИБА – УК от температуры, полученная по модели Вильсона (а) и NRTL (б).

Особенностью эволюции биазеотропии в системе ИБА–УК является то, что положительный и отрицательный азеотропы появляются через стадию распада внутреннего тангенциального азеотропа (ВТА) при увеличении температуры. При этом отрицательный азеотроп прижимается к области легкокипящего компонента, а положительный – к области тяжелокипящего.

По уравнению Вильсона моделируется внутренний тангенциальный азеотроп с характеристиками $P = 45.66$ кПа, $x_{ИБА} = 0.60$ мол. д. при 366.00 К (рис. 2а).

Исходя из данных, представленных в табл. 5 и на рис. 2б, можно сделать вывод, что модель NRTL предсказывает существование ВТА при

более низкой температуре. По данным табл. 4 и рис. 2а видно, что по модели Вильсона при температуре 353.15 К (80.00°C) системаazeотропна, что согласуется с экспериментом [6], тог-

да как модель NRTL при этих условиях предсказывает биазеотропию, что противоречит данным натурного эксперимента.

Таблица 4. Характеристики азеотропов ИБА – УК при различных температурах, полученные по модели Вильсона.

Температура, К	Положительный азеотроп		Отрицательный азеотроп	
	Р, кПа	Х _{ИБА} , мол. д.	Р, кПа	Х _{ИБА} , мол. д.
353.15	-	-	-	-
366.00	45.66	0.6000	45.66	0.6000
367.15	47.54	0.5558	47.54	0.6475
375.15	62.53	0.4837	62.45	0.7156
383.15	81.23	0.4394	80.94	0.7483
390.15	101.12	0.4093	100.54	0.7711

Таблица 5. Характеристики азеотропов ИБА – УК при различных температурах, полученные по модели NRTL

Температура, К	Положительный азеотроп		Отрицательный азеотроп	
	Р, кПа	Х _{ИБА} , мол. д.	Р, кПа	Х _{ИБА} , мол. д.
353.15	28.61	0.4386	28.51	0.7172
375.15	62.73	0.3981	62.33	0.7492
383.15	81.40	0.3831	80.76	0.7625
390.15	101.25	0.3701	100.31	0.7741

То есть увеличение области применения параметров бинарного взаимодействия приводит к значительным ошибкам при моделировании эволюции биазеотропии с помощью модели NRTL. Термодинамически более корректное описание фазового поведения системы при изменении температуры является дополнительным аргументом в пользу выбора модели Вильсона для дальнейших исследований процесса разделения смеси ИБА-УК.

Таким образом, нами впервые получено адекватное описание биазеотропии в системе изобутилацетат – уксусная кислота и смодели-

рована эволюция биазеотропии. Показано, что при увеличении температуры положительный и отрицательный азеотропы появляются из внутреннего тангенциального азеотропа. Изучение фазового поведения системы карбоновая кислота – изобутиловый эфир одноименной кислоты расширяет наши представления о термодинамике гетерогенного равновесия уникальных пока еще биазеотропных систем.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)», проект № 2.1.2/9350.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Челюскина Т.В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2001. 169 с.
2. Шутова Г.В. Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1992. 193 с.
3. Митюшкина И.А., Челюскина Т.В., Фролова А.К. Математическое моделирование парожидкостного равновесия в бинарных биазеотропных системах // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 6. С. 68–74.
4. Серафимов Л.А., Раева В.М. Локализация бинарных азеотропов в концентрационном симплексе // Теор. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 3. С. 272–277.
5. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учебн. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 2010. 408 с.
6. Burguet M.C., Monton J.B., Munoz R., Wisniak J., Segura H. Polyazeotropy in associating systems: the 2-methylpropyl ethanoate + ethanoic acid system // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. № 5. P. 1191–1195.
7. Челюскина Т.В., Марченкова М.Ю., Кулакова А.А. Математическое моделирование и исследование парожидкостного равновесия в системах этанол – вода – этилендиамин и этанол – вода – бутиламин // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 18–25.
8. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х ч. – М.: Мир, 1989. Ч. 1. 304 с.
9. ChemCad 5.2.0 Professional – Chemstations, Inc. Houston, Texas. 2002.
10. Платонов В.М., Петлюк Ф.Б., Аветьян В.С. Исследование уравнения Вильсона для описания неидеального поведения бинарных растворов // Теор. основы хим. технологии. 1971. Т. 5. № 1. С. 122–127.
11. Bancroft W.D. The phase rule. – N.Y.: Ithaca, 1897. P. 119.
12. Демусенко Е.В., Мозжухин А.С. Правило Банкрофта и возможность его использования при разработке технологических схем ректификации // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 5. С. 491–494.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ПЛАТИНЫ

Н.А. Яштулов, доцент, А.Н. Большакова, аспирант,
В.Р. Флид, заведующий кафедрой, * А.А. Ревина, ведущий научный сотрудник
кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина, МИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина
e-mail: YashtulovNA@rambler.ru

Полученные металлополимерные наноконпозиты платина/Нафион показали высокую электрокаталитическую активность и стабильность.
The obtained metal-polymer platinum/Nafion nanocomposite films exhibit high electrochemically active area and good catalyst utilization.

Ключевые слова: наночастицы платины, полимерная пленка Нафион, радиационное восстановление, электрокатализаторы, ЦВА, РЭМ.

Key words: platinum nanoparticles, polymeric film, radiation reduction, electrocatalysts, CVA, SEM.

ВВЕДЕНИЕ

Твердополимерные мембраны (ТПМ) служат базовой частью мембранно-электродных блоков для химических источников тока (ХИТ). В качестве ТПМ широко используются протон-обменные перфторированные полимеры с ионогенными сульфогруппами ($-\text{SO}_3\text{H}$) типа Нафион (Nf). К главным требованиям, предъявляемым к ТПМ, относятся: толерантность к катализаторам, низкая проницаемость топлива, высокая униполярная проводимость. Основная проблема применения ТПМ – это явление кроссовер: проницаемость через мембрану топлива-восстановителя (особенно H_2 и CH_3OH). Проницаемость мембран резко понижает выходные параметры ХИТ и, в некоторых случаях, может приводить к разрыву мембраны вследствие локальных взрывов (кислородно-водородные элементы).

В последнее время стало интенсивно развиваться направление, связанное с модифицированием ТПМ неорганическими добавками [1–3]. Такие системы называют гибридными или металлополимерными при модифицировании металлами. Введение неорганических компонентов позволяет повысить эксплуатационные характеристики ТПМ [1]. Модифицирование наночастицами металлов – катализаторов, не только поверхности, но и объема ТПМ стимулирует каталитическое окисление как топлива (H_2 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH и т.д.), так и восстановления окислителя – молекулярного кислорода.

Особенность ТПМ типа Нафион – нанометровый размер пор при толщине мембраны менее 0.2 мм. Транспорт гидратированных протонов осуществляется по каналам мембраны шириной 1–2 нм, которые связывают сульфосодержащие наноразмерные полые кластеры со средним диаметром 6 нм [2]. Активность электрокатализаторов определяется не только природой металлической фазы, но и спецификой взаимодействия с полимерной матрицей. По этой причине наночастицы платины, нанесенные на полимерную пленку Нафион, можно рассматривать

как единый наноконпозит платина-Нафион (Pt/Nf).

Сообщается о гибридных системах поливольфрамов с углеродными нанотрубками и платиной, которые проявляют лучшие электрохимические параметры относительно коммерческих образцов в каталитической реакции окисления H_2 [3]. Разработанные композитные каталитические мембраны полипиролл-Нафион с Pt обладают повышенной электрокаталитической активностью в кислородно-воздушных ХИТ на основе пористого кремния [4]. Отмечается [1, 2, 5, 6], что неорганические добавки к протонпроводящим ТПМ могут как генерировать дополнительное количество протонов, так и улучшать их транспорт по каналам мембраны.

Таким образом, использование ТПМ в качестве матрицы-носителя наночастиц каталитически активных металлов является перспективным подходом создания тонкопленочных катализаторов для ХИТ. Такой подход позволяет разрабатывать ХИТ нового поколения. Однако при этом остается принципиальным вопрос о стабильности металлополимерных нанокатализаторов.

Цель работы состояла в оценке электрокаталитической активности и стабильности работы нанокатализаторов платины на ТПМ типа Нафион и выборе оптимальных условий формирования нанокатализаторов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные растворы наночастиц Pt были получены путем радиационно-химического синтеза в обратном-мицеллярных растворах в лаборатории наноконпозитных материалов «ЛАН-КОМ» по методике, подробно описанной ранее [7–9]. Обратные мицеллы представляют собой микрокапли водного раствора соли – пулы, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) в органическом растворителе (изооктан). Наночастицы металлов образуются в пуле мицеллы при γ -облучении ^{60}Co в интервале доз 5–30 кГр при мощности дозы 5.2

Гр/с. Для формирования обратных мицелл применяли 0.15 М раствор ПАВ-бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) (99%, «Sigma») в изооктане, в который вводили раствор 0.02 М H_2PtCl_6 (ОАО «Аурат») в соответствии со значением степени солюбилизации $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$. Значение степени солюбилизации ω_0 изменяли в пределах от 1.5 до 5. С помощью варьирования условий синтеза можно управлять размерами, содержанием и свойствами формирующихся наночастиц. АОТ предварительно сушили в вакууме (10^{-3} мм.рт.ст) при 30°C до постоянного веса, вода была дважды дистиллированная, использовали хроматографически чистые углеводороды. Для формирования пленок металлополимеров применяли мембрану Нафион 115 («Aldrich») толщиной 0.127 мм.

Солюбилизацию растворов проводили на ультразвуковой установке УЗДН-2Т (Россия) в течение 15 минут при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Для получения металлополимерных пленок образцы мембран Нафион размером 1x2 см помещались в кюветы с раствором наночастиц. Пленки с раствором хранились в темноте при комнатной температуре.

Электрохимически активная поверхность (ESA, $\text{м}^2/\text{г}$) и плотность тока ($i = I/S$, $\text{А}/\text{м}^2$), которая пропорциональна скорости электродной реакции, являются основными показателями активности электродов [10]. Зная величину ESA, можно оценить размеры (d) наночастиц катализатора [6,10]. Электрокаталитическую активность и стабильность электродов оценивали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) – прибор IPC-PRO М («Техноприбор», Россия). Скорость сканирования изменяли от 5 до 100 мВ. Данные ЦВА фиксировали после стабилизации воспроизведения параметров вольтамперограмм в течение первых 5-20 минут циклирования. Многократное циклирование (ЦВА) металлополимерных нанокомпозитов осуществляли в течение более 70 часов. Погрешность в измерении величин тока не превышала 2-3%. Точность расчета размеров наночастиц составляла $\pm 7-10\%$. Морфология поверхности полимерных пленок была исследована методом РЭМ на приборе JSM-7401F («Jeo1», Япония) с анализатором INCA («Oxford Instruments», Англия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены вольтамперограммы металлополимерных нанокомпозитов Pt/Nf при содержании платины (m_s) равном $0.014 \text{ мг}/\text{см}^2$ (а) и при содержании платины (m_s) равном $0.11 \text{ мг}/\text{см}^2$ (б). Нанокомпозиты Pt/Nf были получены из растворов обратных мицелл с $\omega_0 = 1.5$ и 5. Из рис. 1 видно, что при содержании Pt, равном $0.014 \text{ мг}/\text{см}^2$ (а), характерные пики, относящиеся к адсорбции/десорбции водорода (0-0.3В) и

кислорода (более 0.7В), слабо выражены. Это, вероятно, связано с относительно невысоким содержанием платины в исследуемых образцах.

При содержании платины более $0.1 \text{ мг}/\text{см}^2$ (рис. 1б) на ЦВА наблюдаются типичные для Pt пики адсорбции/десорбции водорода и область восстановления молекулярного кислорода (0.7-0.75В).

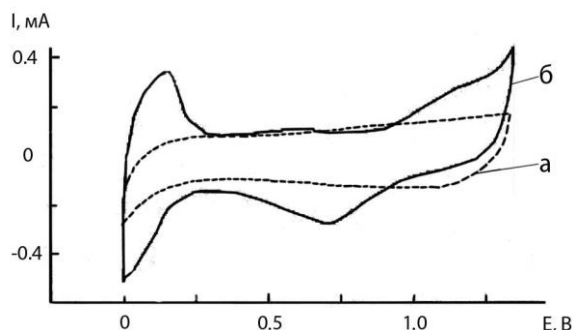


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы металлополимерных нанокомпозитов платина/Нафион при содержании платины: а – $0.014 \text{ мг}/\text{см}^2$ и б – $0.11 \text{ мг}/\text{см}^2$, полученных из растворов с $\omega_0 = 1.5$.

Таблица 1. Результаты оценки электрокаталитической активности нанокомпозитов Pt/Нафион.

τ , час	ω_0	$m_s(\text{Pt})$, $\text{мг}/\text{см}^2$	ESA, $\text{м}^2/\text{г}$	$i = I/S$, $\text{А}/\text{м}^2$	d, нм
0.5	1.5	0.12	71.4	2.8	3.9
80	1.5	0.12	53.5	11.3	5.2
0.5	1.5	0.31	37.5	13.6	7.5
80	1.5	0.31	-	<1	<10*
0.5	5	0.10	38.7	10.2	7.2
80	5	0.10	16	4.5	<10*
0.5	5	0.32	23.4	8.0	5-30*
80	5	0.32	-	<1	<10*
Коммерческий образец, сажа			206	-	1.4

*) по данным РЭМ.

В табл. 1 приведены результаты оценки каталитической активности и размеров (d) наночастиц Pt в составе металлополимера в зависимости от степени солюбилизации ω_0 , содержания Pt (m_s) и времени циклирования (τ). Сопоставление результатов табл. 1 позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, повышенная каталитическая активность характерна для наночастиц Pt с минимальными размерами (d) в составе металлополимера, полученных из растворов при $\omega_0 = 1.5$ с максимальным содержанием низкоразмерной фракции наночастиц в составе прекурсора [9]. Во-вторых, при увеличении содержания Pt в составе металлополимера (m_s) до величины $0.35 \text{ мг}/\text{см}^2$ каталитическая активность возрастает. При увеличении загрузки Pt более $0.4 \text{ мг}/\text{см}^2$ происходит выделение наночастиц платины из состава металлополимера, их агломерация в растворе и резкое уменьшение электрокаталитической

активности. В-третьих, при многократном ЦИК-лировании (80 час.) наиболее стабильны наноконпозиты Pt/Nf с наименьшими размерами наночастиц, получены из растворов при $\omega_0=1.5$ с содержанием платины 0.1 мг/см^2

На рис. 2 показана микрофотография РЭМ наночастиц Pt, полученных из раствора с $\omega_0=1.5$, на поверхности мембраны Нафион. Из рисунка видно, что на поверхности преобладают наночастицы с размерами менее 10 нм, наблюдаются редкие агрегаты наночастиц с размерами до 30 нм, что согласуется с данными табл. 1.

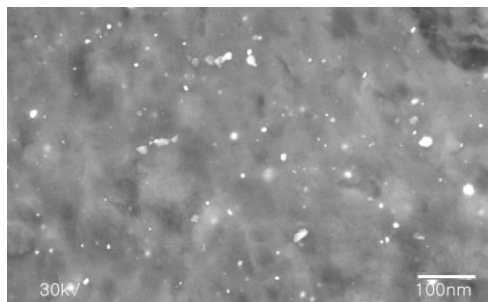


Рис. 2. РЭМ-изображение наночастиц Pt при $\omega_0=1.5$ на поверхности мембраны Нафион.

Вышеприведенные результаты позволяют предполагать, что на поверхности мембраны фрагменты внутренней полости полимерной цепи размером не более 6 нм стимулируют адсорбцию низкоразмерных наночастиц (менее 10 нм), ограничивают их агрегацию, способствуют равномерному распределению наночастиц-катализаторов в пленке. Выбор величины ω_0 позволяет контролировать размеры и количество формирующихся наночастиц.

Очевидно, что небольшое количество адсорбированных наночастиц Pt с размерами превышающими размеры полости мембраны (6 нм)

слабо связаны с поверхностью и при циклировании переходят в раствор. По этой причине наноконпозиты Pt/Nf, полученные из растворов с более крупными наночастицами – $\omega_0=3$ и 5 – проявляют меньшую каталитическую активность как в начальный период циклирования так и, особенно, при многократном циклировании. Действительно, по данным табл. 1 электрохимически активная область (ESA) и плотность тока (i) существенно уменьшаются для наночастиц со средним диаметром, превышающим 10 нм.

Электрохимически активная область наночастиц Pt в составе композита Pt/Nf более чем в 2,5 раза меньше ESA коммерческого образца на саже. Дальнейшее совершенствование технологии формирования, возможно, позволит увеличить ESA металлополимеров Pt/Nf. Однако необходимо отметить сам факт получения тонкопленочных полимеров для ХИТ с электронным типом проводимости и их достаточно высокую каталитическую активность при малом расходе Pt (менее 0.3 мг/см^2).

ВЫВОДЫ

Таким образом, нами получены полифункциональные металлополимерные тонкопленочные наноконпозитные электрокатализаторы Pt для ХИТ. Варьируя условия синтеза, можно получать как слои полимера с электронным типом проводимости и высокой каталитической активностью, так и слои с униполярной проводимостью по ионам водорода, содержащие наночастицы катализатора и предотвращающие проникновение реагентов через твердополимерную мембрану.

Работа выполнена при содействии РФФИ (проект №09-08-00547).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Волков В.В., Мchedlishvili Б.В., Ролдушин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11-12. С. 67–99.
2. Иванчев С.С. Фторированные протонпроводящие мембраны типа Нафион – прошлое и настоящее // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. № 4. С. 529–545.
3. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лаффинг Б., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515–527.
4. Feng C., Chan P.C.H., Hsing I.-M. Catalyzed microelectrode mediated by polypyrrol/Nafion composite film for microfabricated fuel cell applications // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. P. 89–93.
5. Астафьев Е.А., Добровольский Ю.А. Поведение мембранно-электродных блоков полимерных топливных элементов: электрохимические методы исследований каталитической активности коррозионной устойчивости электродов // Альтернат. энергетика и экология. 2007. № 12. С. 21–27.
6. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. 592 с.
7. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Ларионов О.Г., Дубенчук В.Т. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2006. № 4. С. 55–60.
8. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Лабунов В.А., Ревина А.А. Пористый кремний как каталитическая наноматрица для микромощных источников тока // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 8. С. 20–23.
9. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Бондаренко В.П., Холостов К.И., Ревина А.А., Флид В.Р. Формирование наноконпозитных катализаторов платины на пористом кремнии // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 3. С. 425–430.
10. Loster M., Friedrich K.A., Scherson D.A. Assembly and electrochemical characterization of nano-meter scale electrode/solid electrolyte interfaces // J. Phys. Chemistry B. 2006. V. 110. № 37. P. 1881–1887.

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ

Н.А.Яштулов, доцент, А.Н.Большакова, аспирант,

В.Р. Флид, заведующий кафедрой, *А.А.Ревина, ведущий научный сотрудник

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

*Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина

e-mail: YashtulovNA@rambler.ru

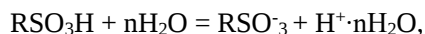
Наночастицы палладия как на поверхности, так и внутри пленок Нафион были синтезированы методом радиационно-химического восстановления в растворах обратных мицелл. Показано влияние степени солюбилизации и размеров водных пулов мицелл на формирование наночастиц. *Palladium nanoparticles were synthesized on and in Nafion polymeric film by radiation-chemical reduction in reverse micelles solution. The effect of solubilization degree and water drop size on the nanoparticles formation is shown.*

Ключевые слова: наночастицы палладия, полимерная пленка Нафион, радиационное восстановление, обратные мицеллы, динамическое светорассеяние, УФ-спектроскопия, РЭМ.

Key words: palladium nanoparticles, polymeric film Nafion, radiation reduction, reverse micelle, dynamical light scattering analysis, UV-spectroscopy, SEM.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений создания нового поколения каталитически активных, стабильных и недорогих электрокатализаторов для химических источников тока (ХИТ) является получение наноструктурированных металлов в полимерных матрицах. Такие системы называют гибридными или металлополимерными при модифицировании металлами [1–3]. Базовой частью мембранно-электродных блоков для ХИТ служат твёрдополимерные мембраны (ТПМ). В качестве ТПМ широко используются протонообменные перфторированные полимеры с ионогенными сульфогруппами ($-\text{SO}_3\text{H}$) типа Нафион (Nafion). Переносчиками заряда являются гидратированные ионы водорода, перемещающиеся по полимерным каналам:



где R – перфторированный фрагмент мембраны.

Введение неорганических компонентов позволяет повысить эксплуатационные характеристики ТПМ [2]. Модифицирование наночастицами металлов – катализаторов не только поверхности, но и объема ТПМ стимулирует каталитическое окисление топлива (H_2 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH и т.д.) и восстановление окислителя – молекулярного кислорода.

Наночастицы Pd имеют высокую каталитическую активность в реакциях окисления наиболее распространенных типов топлива и проявляют устойчивость к СО [4], типичному каталитическому яду. Разработанные композитные каталитические мембраны полипиролл-Нафион с платиновыми металлами обладают повышенной электрокаталитической активностью в водородно-воздушных ХИТ на основе пористого кремния [5]. При модифицировании протонообменных мембран типа МФ-4СК (аналог Нафион) наночастицами серебра и меди отмеча-

ется возрастание ионной проводимости мембран [6]. Получены гибридные нанокompозитные катализаторы восстановления O_2 на основе полипиролла и полианилина, содержащие до 5 массовых процентов Pd [7]. Неорганические добавки к протонпроводящим ТПМ могут как генерировать дополнительное количество протонов, так и улучшать их транспорт по каналам мембраны [8].

В наших предыдущих публикациях были представлены примеры синтеза полимерных композитов [9,10] и показано влияние структуры полимерных звеньев на неэквивалентность протонов вследствие перераспределения электронной плотности [11,12]. Осуществлен синтез стабильных, тонких (35–48 мкм), эластичных пленок на основе уретанового олигомера. Методом ЯМР¹ H и ¹³C было установлено появление различий в реакционной способности атомов водорода в замещенных силаоксоциклогексанах при образовании парамагнитных комплексов с лантаноидами [12].

Таким образом, введение металлов в ТПМ представляется перспективным и одновременно сложным подходом к разработке нового типа наноструктурированных мембран для ХИТ. Целью нашей работы является получение металлополимерных катализаторов на основе мембраны Нафион с наночастицами (НЧ) Pd методом радиационно-химического восстановления ионов металлов в растворах обратных мицелл. Будут представлены результаты изучения структуры, состава и распределения наночастиц палладия в полимерной матрице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные растворы наночастиц Pd были получены путем радиационно-химического синтеза в обратно-мицеллярных растворах в лаборатории нанокompозитных материалов «ЛАН-

КОМ» по методике, подробно описанной ранее [13]. Обратные мицеллы представляют собой микрокапли водного раствора соли – пулы, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) в органическом растворителе (изооктане). Наночастицы металлов образуются в пуле мицеллы при γ -облучении ^{60}Co в интервале доз 5-30 кГр при мощности дозы 5.2 Гр/с. Для синтеза использовался 0.02 М раствор комплексной соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (ОАО «Аурат») в изооктане с ПАВ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) (99%, «Sigma»). Мольное соотношение [вода/АОТ] (ω_0) изменяли в экспериментах от 1.5 до 5.

Для формирования растворов и пленок металлополимеров применяли водноспиртовой раствор 5 мас % полимера Нафийон («Aldrich») и мембрану Нафийон 115 («Aldrich») толщиной 0.127 мм. Растворы металлополимеров получали прямым взаимодействием водноспиртового раствора Нафийон с наночастицами металлов. Солюбилизацию растворов проводили на ультразвуковой установке УЗДН-2Т (Россия) в течении 15 минут при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Для получения металлополимерных пленок образцы мембран Нафийон размером 1x2 см помещали в кюветы с раствором наночастиц.

Спектры оптического поглощения в диапазоне длин волн 190-1000 нм регистрировали на спектрофотометре («Shimadzu», UV-VIS – 3101 РС, Япония) при комнатной температуре. Морфология поверхности полимерных пленок была исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-7401F («Jeo1», Япония) с анализатором INCA («Oxford Instruments», Англия). Размеры водных пулов растворов обратных мицелл были определены методом динамического лазерного светорассеяния на анализаторе частиц Delsa Nano («Beckman Coulter», Ирландия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического поглощения исходных растворов наночастиц Pd в обратных мицеллах представлены на рис. 1. Для наночастиц Pd при $\omega_0=1.5$, 3 и 5 выделяются две характерные плазмонные полосы поглощения при $\lambda_1=230$ -265 нм и $\lambda_2=290$ -320 нм, соответствующие основным фракциям наночастиц. Положение и ширина полосы поглощения зависят, главным образом, от размеров и формы наночастиц [14]. Для растворов с $\omega_0=5$ относительно других степеней солюбилизации наблюдается гипсохромный сдвиг полос поглощения с максимальной интегральной интенсивностью коротковолновой полосы ($\lambda=240$ нм) и максимальный вклад низкоразмерной фракции наночастиц Pd от 2 до 8 нм по данным атомно-силовой микроскопии [15, 16].

При адсорбции из растворов с $\omega_0=5$ формируются нанокластеры преимущественно сферической формы с размерами до 10 нм. В пулах мицеллярных растворов с $\omega_0=3$ доля крупноразмерной фракции (10-14 нм) максимальна и при адсорбции образуются нанокластеры Pd эллипсоидной формы в диапазоне латеральных размеров от 10 до 40 нм и высотой до 8 нм [16]. У наночастиц с минимальными размерами водного пула при $\omega_0=1.5$ доля низкоразмерной и крупноразмерной фракции примерно одинакова. При формировании нанокластеров из таких растворов образуются как сферические частицы размерами менее 10 нм, так и цепочечные структуры сечением 5-10 нм и высотой до 2 нм. То есть может происходить процесс самоорганизации наночастиц Pd на поверхности матрицы-подложки в зависимости от степени солюбилизации [15, 16, 17].

мируются нанокластеры преимущественно сферической формы с размерами до 10 нм. В пулах мицеллярных растворов с $\omega_0=3$ доля крупноразмерной фракции (10-14 нм) максимальна и при адсорбции образуются нанокластеры Pd эллипсоидной формы в диапазоне латеральных размеров от 10 до 40 нм и высотой до 8 нм [16]. У наночастиц с минимальными размерами водного пула при $\omega_0=1.5$ доля низкоразмерной и крупноразмерной фракции примерно одинакова. При формировании нанокластеров из таких растворов образуются как сферические частицы размерами менее 10 нм, так и цепочечные структуры сечением 5-10 нм и высотой до 2 нм. То есть может происходить процесс самоорганизации наночастиц Pd на поверхности матрицы-подложки в зависимости от степени солюбилизации [15, 16, 17].

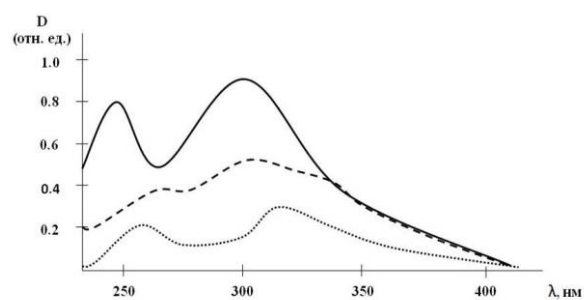


Рис. 1. Спектры оптического поглощения растворов наночастиц Pd при различных значениях степени солюбилизации ω_0 : 1 – $\omega_0=1.5$, 2 – $\omega_0=3$, 3 – $\omega_0=5$.

На рис. 2 представлены спектры оптического поглощения раствора и пленки Нафийон с НЧ Pd при степени солюбилизации исходного раствора $\omega_0=1.5$.

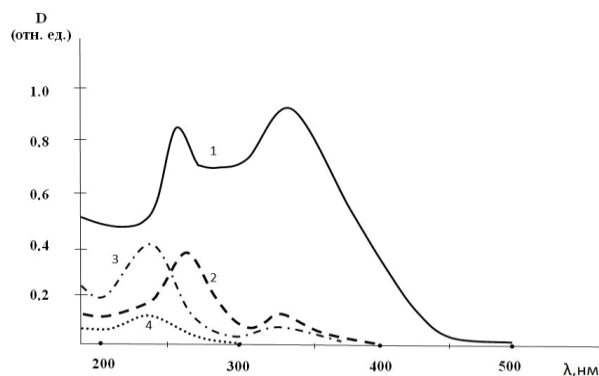


Рис. 2. Спектры оптического поглощения растворов и пленки Нафийон с наночастицами Pd при $\omega_0=1.5$: 1 – исходный раствор Pd, 2 – раствор Нафийон с Pd, 3 – пленка Нафийон с Pd, 4 – исходная пленка Нафийон без Pd.

Как следует из приведённых спектров, в раствор металлополимера входят преимущественно наночастицы Pd, которым отвечает $\lambda_1=260$ нм. Вторая длинноволновая полоса плазмонного поглощения при $\lambda_2=320$ нм имеет интенсивность примерно в шесть раз меньше

(кривая 2). Спектр пленок Pd с мембраной Нафион имеет практически единственную полосу поглощения при $\lambda_1=240$ нм, которая соответствует наночастицам с размером от 2 до 8 нм (кривая 3). При увеличении времени контакта исходного раствора наночастиц Pd при $\omega_0=1.5$ с мембраной Нафион от 24 до 232 часов интенсивность полосы при 240 нм возрастает и появляется полоса при 320 нм с очень малой интенсивностью. Аналогичные результаты наблюдаются в спектрах оптического поглощения растворов и пленок Нафион с наночастицами Pd при $\omega_0=3$ и 5. Спектр пленок Нафион без наночастиц Pd (кривая 4) характеризуется максимумом поглощения при $\lambda=240-260$ нм, типичным для возбуждения электронов σ -связей эфирной группировки FCOCF.

При формировании металлических наночас-

тиц как в исходных растворах обратных мицелл, так и при получении металлокомпозитов с Нафион большое значение имеют размеры водного пула мицелл [13, 14]. Распределение по размерам водных пулов мицелл было исследовано методом динамического лазерного светорассеяния.

Данные по лазерному светорассеиванию растворов Pd при $\omega_0=1.5$ и 5 представлены на рис. 3. Растворы НЧ Pd как при $\omega_0=1.5$, так и при $\omega_0=5$ характеризуются бимодальным распределением по размерам водных пулов мицелл: от 10 нм до 21 нм и от 37 нм до 44 нм. Отметим, что и для оптических спектров поглощения (рис. 1) наночастиц Pd при $\omega_0=1.5$ и 5 наблюдаются две полосы поглощения, соответствующие двум фракциям наночастиц.

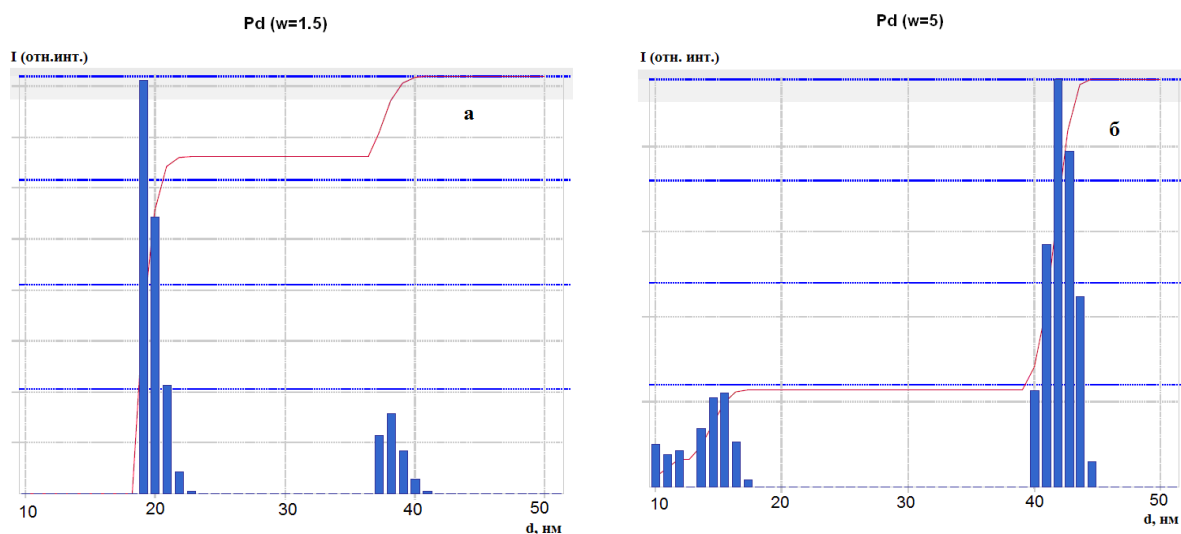


Рис. 3. Зависимость распределения интенсивности динамического светорассеяния растворов обратных мицелл от диаметра водного пула: а) $\omega_0=1.5$, б) $\omega_0=5$

Размер наночастиц, образующихся внутри пула обратной мицеллы, определяется несколькими факторами. Стабилизация наночастиц Pd может быть вызвана наличием прочных связей Pd с гидрофильными сульфогруппами SO_3^- АОТ внутри водных пулов мицелл и образованием наночастиц в основном сферической формы [14]. Сильное взаимодействие наночастиц Pd с SO_3^- группами, возможно, нивелирует влияние других факторов, предотвращает агрегацию наночастиц в водных пулах при различных ω_0 и приводит к проявлению Гауссовой формы полос плазмонного поглощения наночастиц в спектрах (рис. 1) [16, 17]. В водных пулах мицелл меньшего размера содержится меньшее количество «свободной» воды, и большее число групп SO_3^- АОТ приходится на одну наночастицу металла. Поэтому в мицеллах меньшего размера менее вероятна агрегация наночастиц и формируются наночастицы Pd меньшего размера (рис. 2 и рис. 3). Таким образом, наночастицы разделяются на две фракции уже в

водных пулах мицелл на стадии формирования – до их осаждения на подложках.

Комплексом физико-химических методов было установлено [1–3], что для увлажненных мембран Нафион характерно образование полых кластерных структур с внутренним диаметром 6.2 нм. Полученные нами данные позволяют допустить, что в состав металлополимерных нанокомпозитов Pd с мембраной Нафион входят наночастицы металлов с размерами менее 6 нм из мицелл диаметром преимущественно от 10 до 20 нм (рис. 2 и рис. 3).

Для металлополимерных пленок наблюдается и поверхностная адсорбция и внедрение наночастиц внутрь полимерной матрицы [7,9]. На рис. 4 показана микрофотография РЭМ наночастиц Pd, полученных из растворов с $\omega_0=1.5$, на поверхности мембраны Нафион.

Из рисунка видно, что на поверхности доминируют наночастицы с размерами менее 10 нм. Наблюдаются редкие агрегаты Pd с размерами до 30 нм. Отметим, что количество наночастиц

Pd на поверхности мембраны с размерами менее 10 нм, полученных из растворов с $\omega_0=3$, меньше, чем полученных из растворов с $\omega_0=1.5$ и 5.0. Этот результат соответствует меньшей доле низкоразмерной фракции наночастиц в мицеллах при $\omega_0=3$ относительно растворов с $\omega_0=1.5$ и 5.0 (рис.1), [16]. Данные РЭМ согласуются с данными спектров оптического поглощения металлополимерных пленок (рис. 2). Спектры оптического поглощения показывают, что внутри полостей мембран Нафион наночастицы Pd имеют несколько более высокие значения частоты поглощения (240 нм), чем на поверхности мембраны (260 нм). Это высокочастотное смещение, вероятно, вызвано образованием комплексов наночастиц Pd с частью сульфогрупп SO_3^- в порах мембран. В объеме пленки могут внедряться наночастицы Pd с размерами менее 6 нм, а на поверхности пленки локализуются наночастицы Pd с размерами, в основном, более 6 нм (рис. 4).

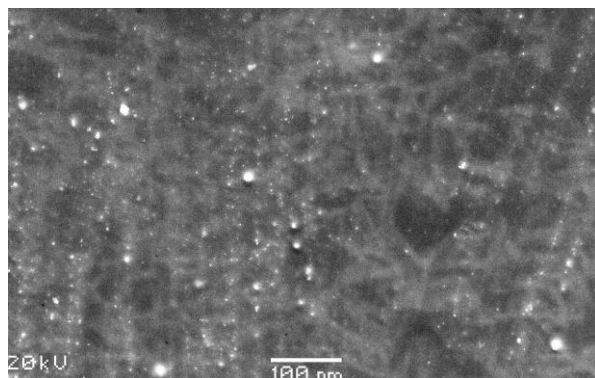


Рис. 4. РЭМ-изображение наночастиц Pd на поверхности мембраны Нафион.

Вышеприведенные результаты позволяют предполагать, что металлополимерные композиты Pd с Нафион представляют собой наночастицы металлов, окруженные молекулами полимера. Расположение в полимерной матрице предохраняет наночастицы и от десорбции и от агломерации. Размеры наночастиц в объеме мембраны не должны превышать 6 нм. На поверхности мембраны фрагменты внутренних полостей – кластеров полимерной цепи – стимулируют адсорбцию низкоразмерных сферических наночастиц, ограничивают их агломерацию, способствуют равномерному распределению наночастиц-катализаторов в пленке. Выбор величины ω_0 позволяет контролировать размеры и количество формирующихся наночастиц.

Проводимость в мембранах Нафион осуществляется посредством транспорта гидрати-

рованных протонов через сегментальноподвижные нанопоры. Гибкие перфторированные цепи с гидрофильными сульфогруппами вытягиваются в водной фазе с образованием контактных ионных пар [2]. Протоны перемещаются путем перескока по активным центрам на поверхности стенок пор [3]. Особенность лимитирующей стадии переноса протона заключается в молекулярной переориентации полимерной цепи, которая и обеспечивает униполярную проводимость. Асимметрия транспорта протонов через мембрану обусловлена неэквивалентностью активных центров стенок пор при сегментальных колебаниях полимерной цепи. Различия в энергетических состояниях протонов в сополимерах винилбутилового эфира и неэквивалентность протонов звена CH_2OSi в комплексах лантаноидов с силаксоциклогексанами были доказаны нами методами ЯМР¹ H и ¹³C [11, 12]. Возрастание протонной проводимости наблюдалось при модифицировании перфторированных мембран наночастицами Ag и Cu размером 2-5 нм. Увеличение ионной проводимости объясняется появлением возможности дополнительной миграции протонов по внедрённым наночастицам металлов [6]. Локализация наночастиц палладия внутри полости мембраны увеличивает асимметрию в сегментальной подвижности полимерных цепей и должна стимулировать вытеснение гидратированных протонов из полостей мембраны в катодное пространство, то есть повышать скорость протонного транспорта.

ВЫВОДЫ

Установлена возможность формирования металлополимерных нанокатализаторов палладия на поверхности и в объеме мембраны Нафион. Показано влияние степени солубилизации и размеров мицелл на параметры частиц катализаторов. Проведено сопоставление оптических свойств наночастиц палладия в исходных растворах и размеров металлополимерных композитов палладия. Металлополимеры на основе Нафион не только являются каталитически активными компонентами ХИТ, но и могут способствовать увеличению протонной проводимости мембран. Дальнейшее уточнение механизма протонной проводимости в металлополимерах является необходимой задачей для контролируемого формирования металлополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №09-08-00547 и №09-08-00758).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Волков В.В., Мchedlishvili Б.В., Ролдушин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11-12. С. 67–99.
2. Иванчев С.С. Фторированные протонпроводящие мембраны типа Нафион – прошлое и настоящее // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. № 4. С. 529–545.

3. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лаффинт Б., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. № 5. С. 515–527.
4. Feng C., Chan P.C.H., Hsing I.-M. Catalyzed microelectrode mediated by polypyrrol/Nafion composite film for microfabricated fuel cell applications // *Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. P. 89–93.
5. Chen F.L., Chang M.H., Lin M.K. Analysis of membranelless formic acid microfuel cell using a planar microchannel // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52. № 7. P. 2506–2514.
6. Сафронова Е.Ю., Лысова А.А., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Механизм ионного переноса в гибридных мембранах // *Научные химические технологии: тез. докл. XIII Междунар. конф., Иваново, 28 июня–2 июля 2010. – Иваново, 2010. С. 20.*
7. Курьсь Я.И., Нетяга Н.С., Походенко В.Д. Нанокпозиционные электрокатализаторы восстановления кислорода для топливных элементов на основе электропроводящих полимеров // *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: тез. докл. VII Междунар. конф., Саратов, 23–27 июня 2008. – Саратов, 2008. С. 142–144.*
8. Астафьев Е.А., Добровольский Ю.А. Поведение мембранно-электродных блоков полимерных топливных элементов: электрохимические методы исследований каталитической активности и коррозионной устойчивости электродов // *Альтернат. энергетика и экология*. 2007. № 12. С. 21–27.
9. Ревина А.А., Докучаев А.Г., Хайлова Е.Б., Тедорадзе М.Г. Оптические и электрические характеристики полимерных пленок, модифицированных наноструктурными агрегатами серебра // *Химия высоких энергий*. 2001. Т. 35. № 2. С. 96–100.
10. Лившиц Р.М., Майба О.В., Цургозен Л.А., Яштулов Н.А. Уретановый олигомер в качестве связующего для лакокрасочных материалов и способов его получения: а.с. 1647007 СССР. № 4607706/05; заявл. 12.10.1988; опубл. 07.08.1991, Бюл. № 17. 27 с.
11. Яштулов Н.А., Добровинский Л.А., Черкасов А.Н., Камышина Л.Г., Лившиц Р.М. Изучение продуктов взаимодействия фульвенов с винилбутиловым эфиром методом ЯМР // *Журн. общей химии*. 1987. Т. 57. № 3. С. 576–579.
12. Тай-Мун К., Ястребов В.В., Григорьев Е.А., Альтшуль А.А., Яштулов Н.А. О причинах появления дополнительной неэквивалентности протонов лигандов при образовании парамагнитных комплексов // *Журн. общей химии*. 1984. Т. 54. № 12. С. 2725–2730.
13. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Ларионов О.Г., Дубенчук В.Т. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия // *Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева*. 2006. № 4. С. 55–60.
14. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. 592 с.
15. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Лабунов В.А., Ревина А.А. Пористый кремний как каталитическая наноматрица для микромощных источников тока // *Нано- и микросистемная техника*. 2008. № 8. С. 20–23.
16. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Ревина А.А., Флид В.Р. Формирование наноккомпозитных катализаторов палладия на пористом кремнии для анодов топливных элементов // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2010. № 8. С. 1450–1455.
17. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Танасюк Д.А., Ревина А.А. Синтез и контроль размеров наночастиц палладия в жидкой фазе и адсорбированном состоянии // *Журн. неорган. химии*. 2010. Т. 55. № 2. С. 180–184.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИЗОМЕРОВ МОНО- И ДИАНИОНОВ ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТОВ

С.П. Князев, доцент, А.Ю. Костюкович, аспирант

кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений

им. К.А. Андрианова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: knyazev.s.p@mail.ru

В приближениях B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311+G**, M062X/6-311+G**, MP2/6-311+G**, PCM/B3LYP/6-311+G**, G2MP2 и G2 рассчитаны структурные и термодинамические параметры изомеров моно- и дианионов дикарба-нидо-ундекаборатов.

The structural and thermodynamic parameters of isomers of mono- and dianions of dicarba-nido-undecaborates were calculated by DFT (B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311+G**, M062X/6-311+G**, PCM/B3LYP/6-311+G**), MP2 (MP2/6-311+G**), G2MP2, G2 approximations.

Ключевые слова: дикарба-нидо-ундекаборат, квантово-химические расчеты, строение, энергия, термодинамические параметры.

Key words: dicarba-nido-undecaborates, computational chemistry, structure, energy, thermodynamic parameters.

Дикарба-нидо-ундекабораты представляют собой 11-вершинные фрагменты икосаэдрического *клозо*-карборана (12). Они являются исходными соединениями для синтеза средних *клозо*- и *нидо*-карборанов рядов C_2B_6 , C_2B_7 , C_2B_8 . Основное направление практического использования дикарба-нидо-ундекаборатов связано с получением на их основе многочисленных комплексов с переходными металлами, которые нашли применение в каталитических системах, в качестве модификаторов полимерных композиций, в компонентах систем экстракции изотопов цезия и стронция из продуктов переработки ТВЭЛов ядерных реакторов. Теоретический интерес к этим соединениям обусловлен их необычным электронным строением, которое невозможно описать в рамках классической теории химической связи. Всего возможно 9 изомеров положения атомов углерода в дикарба-нидо-ундекаборатах (7,8-; 7,9-; 2,9-; 2,7-; 2,8-; 1,7-; 2,4-; 2,3- и 1,2-изомеры). Экспериментально получено 5 изомеров: 7,8-; 7,9- и 2,9-изомеры синтезированы щелочным расщеплением 1,2-, 1,7- и 1,2-дикарба-*клозо*-додекаборанов (12) [1, 2], а 2,7- и 2,8-изомеры – в результате химически инициируемых термических перегруппировок 7,8- и 7,9-дикарба-нидо-ундекаборатов [3, 4].

Важнейшими параметрами, определяющими возможность существования и направления перегруппировок изомеров дикарба-нидо-ундекаборатов, являются их термодинамические характеристики. В настоящее время опубликован ряд расчетных работ, в которых обсуждается строение и устойчивость дикарба-нидо-ундекаборатов [5–7]. Однако в них рассматриваются либо не все возможные изомеры, либо термодинамическая стабильность этих соединений обсуждается в рамках одного метода без учета его ограничений. Учитывая теоретическую и практическую значимость химии 11-вер-

шинных *нидо*-карборанов, нами проведены систематические исследования закономерностей строения и реакционной способности этих соединений. В данной статье впервые в методически обоснованных приближениях квантовой химии рассчитаны фундаментальные термодинамические параметры всех возможных изомеров моно- и дианионов дикарба-нидо-ундекаборатов, что создает научную основу целенаправленного синтеза этих соединений. В последующих публикациях будут приведены результаты исследований закономерностей перегруппировок и электронного строения дикарба-нидо-ундекаборатов.

МЕТОДЫ И ПРИБЛИЖЕНИЯ РАСЧЕТОВ

В данной работе с применением программного комплекса Gaussian 09 [8] проведены расчеты и анализ структур, энергий и термодинамических параметров всех изомеров дианионов дикарба-нидо-ундекабората(2-) ($C_2B_9H_{11}^{2-}$) в приближениях B3LYP/6-311+G**, MP2/6-311+G**, G2MP2 и G2. Учет влияния среды (тетрагидрофуран) осуществлен с использованием континуальной модели PCM (оптимизация геометрии и расчет термодинамических параметров в приближении B3LYP/6-311+G**). Рассчитаны литиевые соли изомеров дикарба-нидо-ундекаборатов $C_2B_9H_{11}Li_2$ и $C_2B_9H_{12}Li$ в приближениях MP2/6-31G** и B3LYP/6-311+G**. Методами Функционала плотности (B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311+G** и M062X/6-311+G**) и Меллера-Плессета 2-го порядка (MP2/6-311+G**) найдены структуры и термодинамические параметры моноанионов дикарба-нидо-ундекабората(1-) ($C_2B_9H_{12}^{-}$).

Оптимизацию структур и расчет термодинамических функций проводили для молекул в основном синглетном состоянии ($S = 1$). Анализ частот по окончании расчетов показал отсутствие мнимых колебаний. Это свидетельствует

о нахождении стационарных точек, отвечающих минимуму потенциальной энергии.

В приближении B3LYP/6-311G** и M062X/6-311+G** найдены переходные состояния миграций мостикового протона в $C_2B_9H_{12}^-$, что подтверждено наличием одной мнимой частоты у каждой структуры.

Средние отклонения межатомных расстояний $7,8-C_2B_9H_{12}^-$, рассчитанные в приближениях HF/6-311+G**, B3LYP/6-311+G** и MP2/6-311+G**, от экспериментальных значений ((PSH⁺)(7,8- $C_2B_9H_{12}^-$), где PS – «Proton sponge» – 1,8-бис-(диметиламино)нафталин (метод дифракции нейтронов, [9]), не превышают 0.012, 0.009 и 0.011 Å, а максимальные отклонения – 0.032, 0.017 и 0.020 Å, соответственно. Средние отклонения межатомных расстояний для литиевой соли $7,8-C_2B_9H_{12}^-Li^+$, рассчитанной в приближении B3LYP/6-311+G**, составляют 0.011 Å, а максимальное отклонение – 0.029 Å. Структурные параметры, полученные с использованием DFT и MP2 вычислений, лучше согласуются с экспериментальными данными, чем результаты расчетов методом Хартри-Фока. Различия значений структурных параметров, рассчитанных в приближениях B3LYP/6-311+G** и MP2/6-311+G**, и экспериментальных величин незначительны – 0.002 Å.

В статье принята следующая нумерация соединений: дианионы дикарба-*нидо*-ундекабората обозначаются числами от 1 до 9 в порядке увеличения их относительных энергий. Моноанионы обозначены двузначными цифрами, первое значение которых определяет положение атомов углерода в каркасе, а второе – положение мостикового протона над открытой гранью. Литиевые соли дианионов и моноанионов пронумерованы трехзначными цифрами, где первые два значения имеют смысл, указанный выше, а третье определяет положение противоиона (противоионов).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ величин энергий (табл. 1) и термодинамических параметров (значения термодинамических параметров, полученные методом G2, приведены в табл. 2) изомеров дианионов дикарба-*нидо*-ундекабората(2-) свидетельствует об уменьшении стабильности этих соединений в ряду: 7,9-, 7,8-, 2,9-, 2,8-, 1,7-, 2,7-, 2,4-, 2,3-, 1,2- $C_2B_9H_{11}^{2-}$ (рис. 1). Относительные энергии дианионов дикарба-*нидо*-ундекабората, полученные методами G2MP2 и G2, хорошо согласуются между собой и различаются менее чем на 0.4 кДж/моль. Максимальные отклонения значений энергий изомеров, полученных в приближениях B3LYP/6-311+G** и MP2/6-311+G**, от аналогичных параметров, рассчитанных методами G2MP2 и G2, невелики и составляют 9.64 (для 9) и 4.78 кДж/моль (для 3),

соответственно. Таким образом, при ограничении расчетных возможностей для применения методов G2MP2 и G2, оптимальными приближениями для исследования дикарба-*нидо*-ундекаборатов, имеющими лучшее соотношение точности и расчетного времени являются B3LYP/6-311+G** или MP2/6-311+G**.

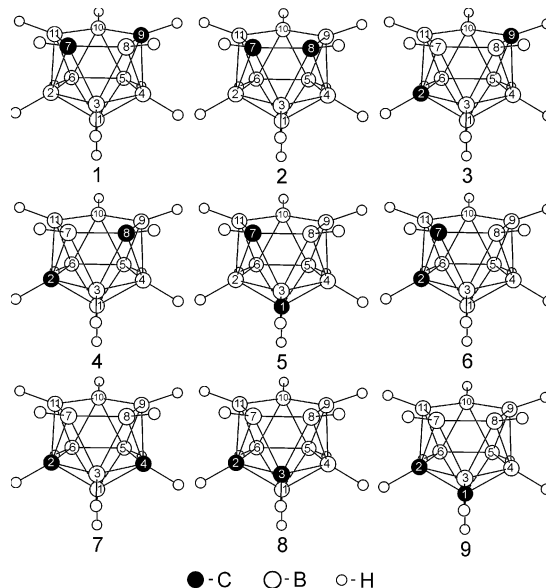


Рис. 1. Изомеры дианионов дикарба-*нидо*-ундекабората.

Дипольные моменты изомеров дианионов дикарба-*нидо*-ундекаборатов(2-) различаются в пределах от 2.77 (7,9-изомер) до 10.11 Д (1,2-изомер). Для оценки влияния этого фактора на термодинамическую устойчивость дикарба-*нидо*-ундекаборатов в растворе были проведены расчеты изомеров $C_2B_9H_{11}^{2-}$ в рамках континуальной модели поляризованного континуума. Ряд возрастания энергий, полученный в рамках этого приближения (табл. 1, столбец PCM_B3LYP/6-311+G**, в скобках указаны значения дипольных моментов структур), совпадает с рядами, вычисленными в приближении изолированных молекул. Наибольшие различия в величинах энергий, как и следовало ожидать, наблюдаются для изомеров, чьи дипольные моменты максимально отличаются от дипольного момента 7,9-изомера, энергия которого принята за ноль.

Использование приближения изолированных молекул для моделирования анионов дикарба-*нидо*-ундекаборатов и описания их реакционной способности в растворе предполагает, что в растворе соли 11-вершинных *нидо*-карборанов в значительной степени диссоциированы и существуют в виде отдельных сольватированных ионов $C_2B_9H_{11}^{2-}$ (или $C_2B_9H_{12}^-$) и M^+ . В литературе на этот счет существуют различные точки зрения, как рассматривающие соли ундекаборатов с противоионами Li, Na, K, Cs и с тетраалкиламмониевым противоионом, существующими в растворе в виде отдельных сольватированных ионов [10], так и предпо-

лагающие значительное взаимодействие между катионом и открытой гранью каркаса в солях $M_2(C_2B_9H_{11})$ [5]. Последняя точка зрения основывается на том, что химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{11}B 7,9-, 7,8- и 2,9-изомеров зависят от природы противоиона, а в спектрах ЯМР 7Li растворов этих изомеров в CD_3CN

различаются два пика. Так как в конденсированных фазах возможно влияние взаимодействия отрицательно заряженного каркаса с противоионами на термодинамическую стабильность системы, нами была проведена оптимизация геометрии и расчет энергий литиевых солей ундекаборатов в приближениях MP2/6-31G**.

Таблица 1. Относительные энергии (кДж/моль) изомеров дианионов дикарба-нидо-ундекаборатов ($C_2B_9H_{11}^{2-}$).

Изомер	№	B3LYP/ 6-311+G**	MP2/ 6-311+G**	G2MP2	G2	PCM_B3LYP/ 6-311+G**	MP2/ 6-31G**_2Li+
7,9	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (2.77*)	0.00 {101**}
7,8	2	69.09	64.78	67.67	67.96	59.62 (6.71)	32.77{201}
2,9	3	114.81	107.81	112.59	112.71	112.46 (3.61)	77.14{301}
2,8	4	123.86	120.09	120.71	120.84	117.49 (6.03)	64.65{401}
1,7	5	141.04	140.83	137.18	137.39	146.94 (6.95)	71.69{501}
2,7	6	182.35	174.68	177.28	177.49	169.61 (8.36)	105.21{601}
2,4	7	244.99	235.02	237.99	238.41	250.39 (7.37)	148.91{701}
2,3	8	перегруппировывается в 7,8-изомер					185.45{801}
1,2	9	319.49	311.11	309.85	310.40	298.87 (10.11)	215.16{901}

*В круглых скобках указано значение дипольного момента, Д.

**В фигурных скобках указан номер соответствующей дилитиевой соли дикарба-нидо-ундекабората(2-).

Таблица 2. Термодинамические параметры: энергия с поправкой на нулевое колебание ($\Delta(E+ZPE)$), энтальпия (ΔH) и свободная энергия (ΔG) изомеров дикарба-нидо-ундекабората(2-). Расчет G2.

Изомер	$\Delta(E+ZPE)$, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
7,9	0.00	0.00	0.00
7,8	67.67	67.96	67.71
2,9	110.83	112.71	111.71
2,8	118.45	120.84	119.58
1,7	134.71	137.39	136.34
2,7	174.01	177.45	175.73
2,4	233.72	238.41	235.77
1,2	304.32	310.40	307.46

В литиевых солях дианионов дикарба-нидо-ундекабората (рис. 2) катион занимает место недостающей вершины икосаэдра. Второй противоион занимает экзо-положение у боковой треугольной грани полиэдра. Проведенные нами расчеты структур с различным положением атома лития возле боковой грани свидетельствуют о том, что катион локализован у тех атомов бора, которые занимают несмежные с атомами углерода положения, и большинство которых находятся в открытой грани, причем первое условие предпочтительней.

Ряд возрастания значений энергии дилитиевых солей ундекабората (табл 1, столбец MP2/6-31G**_2Li, в фигурных скобках указан

номер соединения) не согласуется с аналогичным рядом этих соединений, рассчитанных без противоионов. Отклонения наблюдаются в порядке стабильности близких по энергии 2,9-, 2,8- и 1,7-изомеров. Если для изолированных дианионов был следующий порядок стабильности: 2,9- > 2,8- > 1,7-изомер, то для дилитиевых солей — это ряд: 2,8- > 1,7- > 2,9-изомер. Однако различия в рассматриваемых величинах энергий этих изомеров невелики и не превышают 13 кДж/моль.

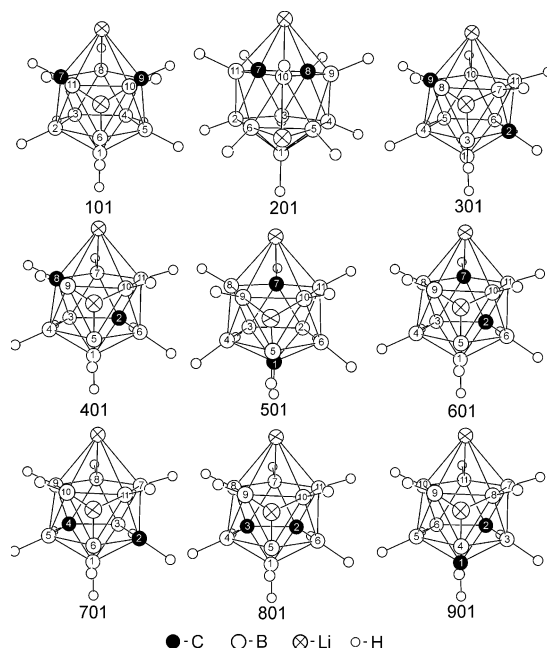


Рис. 2. Литиевые соли дианионов дикарба-нидо-ундекабората.

Полученные данные свидетельствуют о соизмеримости энергий 2,9-, 2,8- и 1,7- дикарба-*нидо*-ундекаборатов(2-). Таким образом, термодинамическая стабильность дианионов дикарба-*нидо*-ундекабората характеризуется следующим рядом возрастания энергии: 7,9- > 7,8- > 2,9- ~ 2,8- ~ 1,7- > 2,7- > 2,4- > 2,3- > 1,2-изомер.

Моноанионы дикарба-*нидо*-ундекабората (рис. 4) имеют мостиковый атом водорода (H_a), который может занимать различные положения между двумя атомами бора открытой грани. Мы провели расчеты (B3LYP/6-31G** и M062X/6-311+G**) соответствующих структур с разной локализацией H_a . Так как в 7,9-дикарба-*нидо*-ундекаборате есть только два смежных атома бора в открытой грани (B10-B11), а в 7,8- $C_2B_9H_{12}^-$ положения B9-B10 и B10-B11 эквивалентны, то для этих структур нет различных изомеров положения мостикового протона. Энергия структур, в которых возможны различные положения мостикового атома водорода представлены в табл. 3. Полученные данные свидетельствуют о том, что в более стабильных структурах мостиковый атом водорода занимает положение в открытой грани между атомами бора, максимально удаленными от атомов углерода. Например, в 2,3-изомере мостиковому

атому водорода выгоднее занимать положение между атомами B9 и B10. 8,9- H_a -2,3- $C_2B_9H_{12}^-$ менее стабилен на 27.57 (B3LYP/6-31G**) и 30.82 кДж/моль (M062X/6-311+G**). В этом изомере один из атомов бора, между которыми локализован атом водорода, является смежным атому углерода. В самой нестабильной структуре оба таких атома бора смежные атомам углерода. Для дикарба-*нидо*-ундекаборатов с одним атомом углерода в открытой грани мостиковому протону более выгодно занимать положение между атомами бора смежными атому углерода открытой грани, чем закрытой. В качестве примера, иллюстрирующего данную закономерность, можно привести разницу в 18.73 (B3LYP/6-31G**) и 17.18 кДж/моль (M062X/6-311+G**) для соединений 9,10-Н- и 10,11-Н-2,8- $C_2B_9H_{12}^-$. Результаты расчетов основных состояний структур с разным положением мостикового протона в приближениях B3LYP/6-31G** и M062X/6-311+G** хорошо согласуются между собой. Отклонения относительных энергий рассматриваемых молекул не превышают 2.72 кДж/моль. Аналогичные результаты получаются при анализе термодинамических параметров моноанионов дикарба-*нидо*-ундекаборатов (табл. 3).

Таблица 3. Энергия и термодинамические параметры: энергия с поправкой на нулевое колебание ($\Delta(E+ZPE)$), энтальпия (ΔH) и свободная энергия (ΔG) дикарба-*нидо*-ундекаборатов с различным расположением мостикового атома водорода (B3LYP/6-31G** и M062X/6-311+G**).

Изомер	Положение H_a	№	ΔE , B3LYP/ 6-31G**	M062X/6-311+G**			
				ΔE	$\Delta(E+ZPE)$	ΔH	ΔG
2,9	7-11	31	0	0	0	0	0
	7-8;10-11	32	14.50	13.37	14.25	14.41	14.08
2,8	9-10	41	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	10-11	42	18.73	17.18	14.67	14.75	14.62
	7-11	43	19.53	19.94	18.94	19.23	18.73
1,7	9-10	51	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	8-9;10-11	52	8.76	8.97	10.01	10.14	9.89
2,7	9-10	61	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	8-9	62	10.27	9.76	10.48	10.64	10.35
	10-11	63	31.80	31.63	28.99	29.92	28.20
2,4	8-9;7-11	71	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	9-10;10-11	72	5.49	4.78	4.44	4.40	4.48
	7-8	73	31.05	28.37	26.69	26.90	26.52
2,3	9-10	81	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	8-9;10-11	82	27.57	26.36	23.55	23.88	23.34
	7-8;7-11	83	42.07	42.11	39.76	40.31	39.39
1,2	8-9;9-10	91	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	7-11	92	20.32	20.99	20.49	20.82	20.24
	7-8;10-11	93	27.53	26.77	25.81	26.10	25.60

В растворах $C_2B_9H_{12}^-$ возможны переходы H_a между различными атомами бора открытой грани. Данные переходы отражаются в спектрах этих соединений. Например, спектр ЯМР ^{11}B

раствора моноаниона 7,8-изомера является симметричным, в нем наблюдаются усредненные значения хим. сдвигов (рис 3) [11]. При расшифровке и интерпретации спектров моно-

анионов дикарба-*нидо*-ундекабората важно иметь возможность оценить влияние упомянутых динамических эффектов на полученные данные. Миграции мостикового протона являются отдельными стадиями перегруппировок этих соединений. Так как в литературе отсутствуют систематические исследования данного явления, мы провели расчеты переходных состояний миграций H_a . Наименьшие потенциальные барьеры переходов мостиковых протонов из наиболее стабильного положения в менее стабильное колеблются в пределах от 5.41 для 7,8-изомера до 30.96 кДж/моль для 1,2-изомера по данным расчета B3LYP/6-31G**, и от 4.15 для 7,8-изомера до 29.54 кДж/моль для 1,2-изомера по данным расчета M062X/6-311+G** (табл. 4). При этом по «подвижности» мостикового протона изомеры моноанионов дикарба-*нидо*-ундекабората можно условно разделить на 4 группы: изомер, в котором не происходит миграций H_a (7,9-изомер); изомеры, имеющие относительно

высокие – 30.6-31.0 (B3LYP/6-31G**) и 28.1-29.7 кДж/моль (M062X/6-311+G**) потенциальные барьеры миграций (2,3-, 1,2-изомеры); структуры, чьи потенциальные барьеры миграций мостикового протона лежат в пределах 17.2-21.8 (B3LYP/6-31G**) и 15.9-20.1 кДж/моль (M062X/6-311+G**) (2,9-, 2,8-, 1,7-, 2,7-, 2,4-изомеры); и изомер с относительно «подвижным» протоном, потенциальный барьер миграции которого составляет 5.41 (B3LYP/6-31G**) и 4.15 кДж/моль (M062X/6-311+G**) (7,8-изомер). Результаты расчетов переходных состояний в приближениях B3LYP/6-31G** и M062X/6-311+G** также хорошо согласуются между собой. Соответствующие расхождения в потенциальных барьерах не превышают 2.72 кДж/моль. Значения потенциальных барьеров, полученные в результате анализа термодинамических параметров в среднем на 4.2 – 6.3 кДж/моль меньше, а барьер миграций мостикового протона в 7,8-изомере близок к нулю.

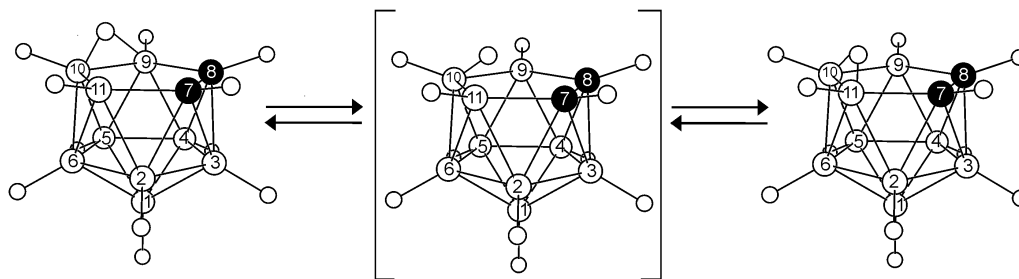
Рис. 3. Миграция H_a в 7,8- $C_2B_9H_{12}$.

Таблица 4. Потенциальные барьеры миграций мостикового протона (B3LYP/6-31G** и M062X/6-311+G**).

Структура	B3LYP/6-31G**		M062X/6-311+G**				
	ΔE	ν, cm^{-1}	ΔE	$\Delta(E+ZPE)$	ΔH	ΔG	ν, cm^{-1}
10a-H-7,8	5.41	-533.5	4.15	0.34	-0.13	0.50	-529.73
7a-H-2,9	21.70	-597.8	19.02	14.50	14.25	14.62	-620.92
10a-H-2,8	21.66	-618.9	20.03	13.70	13.45	13.87	-611.01
9a-H-1,7	17.05	-658.3	16.05	11.44	11.23	11.52	-715.74
9a-H-2,7	21.41	-653.1	19.45	13.97	13.72	14.11	-722.08
9a-H-2,4	20.82	-739.3	17.68	11.98	11.69	12.15	-754.57
10a-H-2,3	30.67	-658.4	28.41	22.08	21.87	22.25	-581.81
8a-H-1,2	30.96	-644.9	29.54	23.97	23.72	24.09	-643.39

Полученные в различных приближениях данные по стабильности моноанионов дикарба-*нидо*-ундекаборатов(1-) (табл. 5, рис. 4) не определяют однозначно порядок устойчивости 2,9-, 2,8-, и 1,7-изомеров. В приближении B3LYP/6-311+G** 2,9-изомер на 3.73 кДж/моль выше по энергии, чем 2,8- $C_2B_9H_{12}^-$. В приближении MP2/6-311+G**, напротив, 2,9-изомер ниже по энергии на 3.14 кДж/моль. В целом, как и в случае дианионов, 2,9-, 2,8-, и 1,7- дикарба-*нидо*-ундекабораты(1-) близки по энергии — различия не превышают 12 кДж/моль.

Как отмечалось, для литиевых солей дианиона дикарба-*нидо*-ундекабората(2-) наиболее выгодное положение противоиона $\square$ на месте недостающей вершины икосаэдра. В случае литиевых солей моноанионов дикарба-*нидо*-ундекаборатов(1-) это правило не всегда соблюдается. Исключения составляют 7,9- и 7,8-изомеры, содержащие два атома углерода в открытой грани и 2,7-изомер (рис. 5). Во всех остальных изомерах наиболее выгодное расположение противоиона — на месте недостающей вершины икосаэдра.

Таблица 5. Относительные энергии и термодинамические параметры изомеров моноанионов дикарба-нидо-ундекаборатов ($C_2B_9H_{12}^-$).

Изомер	№	B3LYP/ 6-311+G**	MP2/ 6-311+G**	B3LYP_Li+/ 6-311+G**	M062X/6-311+G**			
					ΔE	$\Delta(E+ZPE)$	ΔH	ΔG
7,9	11	0.00	0.00	0.00 {111}	0.00	0.00	0.00	0.00
7,8	21	68.00	60.67	42.86 {211}	67.84	65.41	65.66	65.28
2,9	31	110.16	100.69	85.56 {311}	110.99	107.01	107.52	106.72
2,8	41	106.43	103.83	82.63 {411}	107.05	104.54	104.96	104.33
1,7	51	120.21	114.68	87.78 {511}	119.54	115.31	115.77	115.06
2,7	61	159.68	149.21	137.18 {611}	161.73	157.21	157.75	156.92
2,4	71	228.36	219.30	160.18 {711}	231.04	225.04	226.13	224.37
2,3	81	272.48	259.44	207.66 {811}	276.83	270.46	271.60	269.84
1,2	91	290.41	280.35	215.66 {911}	294.31	286.51	287.73	285.84

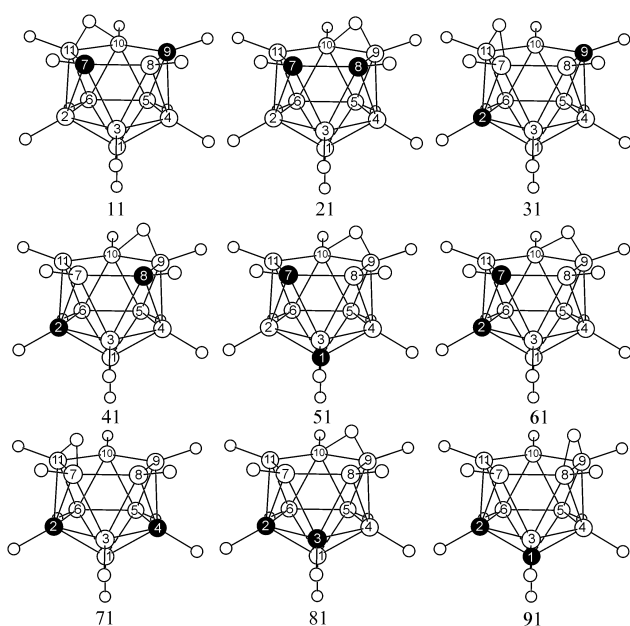


Рис. 4. Изомеры моноанионов дикарба-нидо-ундекаборатов с наиболее выгодным расположением мостикового атома водорода.

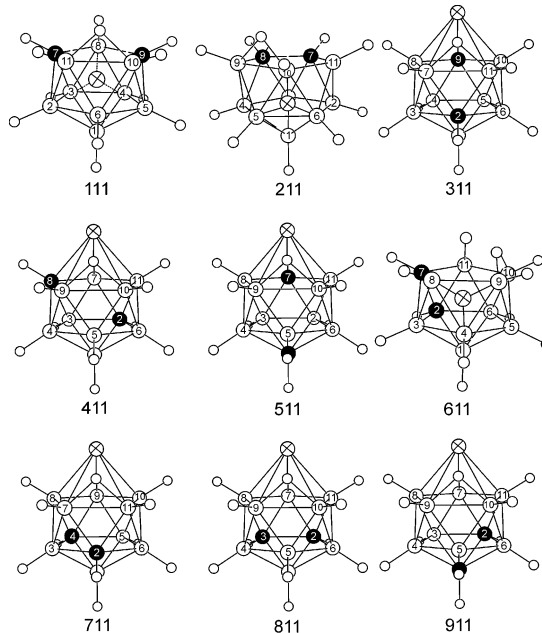


Рис. 5. Литиевые соли моноанионов дикарба-нидо-ундекабората с наиболее выгодной локализацией атомов лития.

Ряды устойчивости изомеров моноанионов дикарба-нидо-ундекаборатов и их литиевых солей согласуются между собой (табл. 5). В данном случае, использование модели с введенным в систему противоионом не дает принципиально других результатов.

Таким образом, получается следующий ряд понижения стабильности моноанионов дикарба-нидо-ундекаборатов: $7,9 > 7,8 > 2,9 \sim 2,8 \sim 1,7 > 2,7 > 2,4 > 2,3 > 1,2$.

ВЫВОДЫ

1. Проведены компьютерное моделирование и расчеты структур и термодинамических параметров всех возможных изомеров моно- и дианионов дикарба-нидо-ундекаборатов в приближениях B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311+G**, M062X/6-311+G**, MP2/6-311+G**, PCM/B3LYP/6-311+G**, а также впервые в G2MP2 и G2.

2. Получены методически корректные термодинамические параметры дикарба-нидо-ун-

декаборатов, свидетельствующие о следующем ряде уменьшения стабильности их изомеров: $7,9 > 7,8 > 2,9 \sim 2,8 \sim 1,7 > 2,7 > 2,4 > 2,3 > 1,2$. Более стабильны дикарба-нидо-ундекабораты с атомом(и) углерода в открытой грани полиэдра и максимально удаленными друг от друга.

3. Найдены структурные и термодинамические параметры всех возможных изомеров положения мостикового атома водорода в моноанионах дикарба-нидо-ундекаборатов(1-). В более стабильных структурах мостиковый атом водорода занимает положение над открытой гранью между атомами бора, максимально удаленными от атомов углерода. Для дикарба-нидо-ундекаборатов с одним атомом углерода в открытой грани H_a выгоднее занимать положение между атомами бора смежными атому углерода открытой грани, чем закрытой.

4. Найдены структурные и термодинами-

ческие параметры переходных состояний миграций мостиковых протонов, потенциальные барьеры которых колеблются в пределах

5.41 – 30.96 (B3LYP/6-31G**) и 4.15 – 29.54 кДж/моль (M062X/6-311+G**).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Schwerin S.G., Hawthorne M.F., Young D.C., Garret P.M., Owen D.A., Tebbe F.N., Wegner P.A. The preparation and characterization of the (3)-1,2, and (3)-1,7-dicarbadodecahydroundecaborate(-1) Ions // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. №. 4. P. 862–868.
2. Busby D.C., Hawthorne M.F. The crown ether promoted base degradation of p-carborane // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 4101–4107.
3. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Структурные перегруппировки в ряду дикарба-нидоундекаборатов при алкилировании. Получение и свойства нового типа дикарба-нидоундекабората(1-) – 11-R-2,7-C₂B₉H₁₁⁻ // ДАН СССР. 1977. Т. 234. С. 837–840.
4. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Получение и свойства μ -акил-7,9-дикарба-нидоундекаборатов(1-) // Журн. общей химии. 1977. Т. 47. № 11. С. 2627–2628.
5. Fox M.A., Hughes K., Johnson A.L., Paterson Michael A. J. Do the discrete dianions C₂B₉H₁₁²⁻ exist? Characterisation of alkali metal salts of the 11-vertex *nido* dicarboranes, C₂B₉H₁₁²⁻, in solution // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 2002. P. 2009–2019.
6. Fox M.A. Crystal and molecular structures of the *nido*-carborane anions, 7,9- and 2,9-C₂B₉H₁₂⁻ // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 2002. P. 2132–2141.
7. Kiani F.A., Hofmann M. Structural increment system for 11-vertex *nido*-boranes and carboranes // Inorg. Chem. 2004. V. 42. №. 26. P. 8561–8571.
8. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
9. Fox M.A., Goeta A.E., Judith A. K. Howard, Hughes A.K., Johnson A.L., Keen D.A., Wade K., Wilson C.C. The molecular structure of (PSH⁺)(*nido*-7,8-C₂B₉H₁₂⁻) determined by neutron diffraction (PS = proton sponge, 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene) // Inorg. Chem. 2001. V. 40. №. 1. P. 173–175.
10. Saxena A.K., Maguire J.A., Hosmane N.S. Recent advances in the chemistry of heterocarborane complexes incorporating s- and p-block elements // Chem. Rev. 1997. V. 97. №. 6. P. 2421–2462.
11. Howe D.V., Jones C.J., Wiersema R.J., Hawthorne M. F. Deuteration and spectroscopic studies of (3)-1,2- and (3)-1,7-dicarba-nido-dodecahydroundecaborate(1 -) and (3)-1,2-dicarba-nido-undecaborane(13) // Inorg. Chem. 1971. V. 10. № 11. P. 2516–2523.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ In^{3+} МЕТОДОМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ. СТАДИЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ

П.П. Кочетков, студент, *В.В. Егорова, аспирант,

Ю.М. Глубоков, профессор, *А.В. Крылов, доцент

кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина,

*кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: pkochetkov@gmail.com, yegorova-v-v@yandex.ru

Выполнено квантово – химическое моделирование ряда процессов, происходящих при экстракции редких и рассеянных элементов фосфорорганическими кислотами. Рассмотрено исходное состояние катиона металла в водной фазе и экстрагента в неполярном растворителе. Проведено исследование основных каналов взаимодействия активированных форм фосфорорганических кислот с катионом экстрагируемого металла.

Quantum chemical modeling of some processes, occurring upon extraction of rare and trace elements by organophosphorus acids, was performed. The initial state of a metal cation in the aqueous phase and of the extractant in a non-polar solvent is considered. A study of the basic channels of interaction of the activated forms of organophosphorus acids with the extracted metal cation was carried out.

Ключевые слова: редкие и рассеянные элементы, индий, экстракция, фосфорорганические кислоты, алкилфосфорные кислоты, водные ассоциаты, квантово – химическое моделирование, метод функционала плотности, программа Priroda.

Key words: rare and trace elements; indium; extraction; organophosphorus acids; alkylphosphoric acids; water associates; quantum chemical modeling; density functional theory; program Priroda.

В последние годы резко возросла потребность в редких и рассеянных элементах, таких как индий и галлий, а также в их соединениях высокой чистоты. Основным источником их получения являются технологические растворы производства ряда цветных металлов. Обычно при выделении индия из технологических растворов, например, Zn – производства используют экстракцию, а в качестве основного экстрагента – ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Возможно также применение в качестве экстрагента фосфиновых кислот: изододecilфосфетановой (ИДДФК) и диизооктилфосфиновой (ДИОФК).

Единого мнения о механизме экстракции индия этими кислотами не существует. Прежде всего, расхождения наблюдаются в оценке состава экстрагируемого комплекса. По мнению одних исследователей экстракция происходит в виде частично дегидратированного, а других – частично гидролизованного катиона индия. Допускается также извлечение полимеризованной формы катиона [1]. Наиболее часто используется извлечение In^{3+} из сернокислых растворов с концентрацией H_2SO_4 равной 10 – 20 г/л [2]. Извлечение иона происходит в среду с низкой диэлектрической постоянной – керосин. Повышение углеводородной части радикалов фосфорной кислоты должно способствовать увеличению коэффициента извлечения, что подтверждается экспериментальными данными [3]. Установлено, что извлечение металлов, таких как индий и галлий, увеличивается при замене экстрагента в ряду ДИОФК > ИДДФК > Д2ЭГФК, причём коэффициенты распределения

индия заметно выше, чем галлия. Полученный ряд, в целом, коррелируется с длиной органического радикала и его разветвленностью в молекуле ФОК.

Процесс экстракции протекает через ряд стадий с образованием промежуточных интермедиатов, которые не могут быть выделены и охарактеризованы физико-химическими методами. В этом случае методы квантово-химических расчетов являются единственными, позволяющими предсказать наиболее вероятный механизм протекания сложного процесса.

Для расчетов в методе DFT была использована программы PRIRODA 6 [4], функционал PBE [5], включающий градиент электронной плотности и расширенные базисные наборы функций Гауссова типа. Оптимизация геометрии выполнена без ограничения на симметрию молекулы и с использованием аналитических градиентов. Характер найденных стационарных точек определен на основе аналитического расчета вторых производных энергии по координатам. Представленные в работе термодинамические характеристики рассчитаны с использованием приближений идеального газа, жесткого ротатора и гармонического осциллятора.

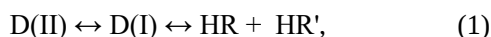
ИСХОДНАЯ СИСТЕМА

Фосфорорганические кислоты (ФОК) в чистом виде, а также в растворах инертных органических растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью присутствуют в форме циклического димера $\text{D}(\text{II})$ с двумя водородными связями (BC). Такое состояние данных кислот сказывается на их реакционной способ-

ности экстрагировать катионы металлов.

В качестве экстрагента были рассмотрены диметилфосфорная кислота (ДМФК) и практически применяемая Д2ЭГФК. Нами изучен процесс последовательного распада димера D(II) в газовой фазе с образованием соответственно димера с одной ВС D(I) и мономеров

HR и HR' (рис.1.):



где HR и HR' – мономерные молекулы ФОК.

HR = HR' – для гомоассоциата ФОК и HR ≠ HR' – для гетероассоциата ФОК.

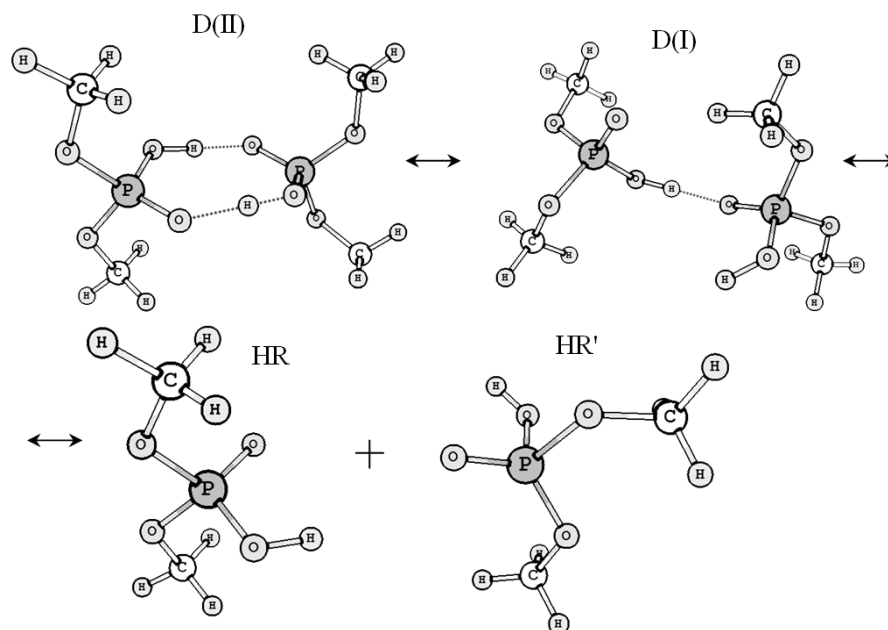


Рис. 1. Схема последовательного разрыва водородных связей в молекуле димера ФОК в газовой фазе.

Указанный процесс можно отнести и к органическим средам с низкой диэлектрической постоянной (например – керосин).

В результате квантово-химических расчё-

тов возможности разрыва водородных связей в димере ДМФК и Д2ЭГФК были получены следующие термодинамические данные (табл. 1):

Таблица 1. Термодинамические параметры процесса разрыва водородных связей в димерах диметилфосфорной и ди-2-этилгексилфосфорной кислот в газовой фазе.

ФОК	Стадия D(II) ↔ D(I)			Стадия D(I) ↔ HR + HR'		
	ΔH ₂₉₈ , кДж/моль	ΔS ₂₉₈ , Дж/моль·К	ΔG ₂₉₈ , кДж/моль	ΔH ₂₉₈ , кДж/моль	ΔS ₂₉₈ , Дж/моль·К	ΔG ₂₉₈ , кДж/моль
ДМФК	58.07	13.97	53.76	35.31	4.94	33.81
Д2ЭГФК	49.12	7.41	46.94	34.89	28.20	26.53

Как видно из приведённых данных величина ΔG реакции разрыва в газовой фазе как первой, так и второй ВС в димере заметно положительна (> 26 кДж/моль), что согласуется с экспериментальными данными о димерном состоянии ФОК в средах с низкой диэлектрической постоянной. При этом следует отметить, что наибольшие затраты энергии наблюдаются при разрыве первой ВС.

Увеличение длины алкильного радикала при переходе от ДМФК к Д2ЭГФК мало сказывается на полученных результатах, что позволяет предположить, что мономеризация ФОК в растворе керосина не лимитирует процесс. Это позволяет предположить, что необходимой стадией экстракции является активация ФОК в водном растворе под действием молекул – активаторов, с образованием с молекулами ФОК аддуктов, спо-

собных существовать на поверхности раздела фаз.

Учитывая сильную склонность молекул воды к самоассоциации, нами проведены расчёты взаимодействия между димером ФОК и молекулами воды в форме мономера, димера, циклических тримера и тетрамера (рис. 2):

Предложенные формы ассоциатов воды отвечают «глобальному» минимуму энергии структуры водных кластеров (H₂O)_n, для n = 3–5, что было подтверждено нашими расчётами и согласуются с литературными данными [6]. При этом предполагалось, что n-мер молекул воды встраивается в связь –P=O...HO–P– без разрыва водородных связей между молекулами воды, так как это привело бы к ярко выраженной невыгодности процесса, связанной с разрушением водородных связей H₂O - H₂O сольватной оболочки.

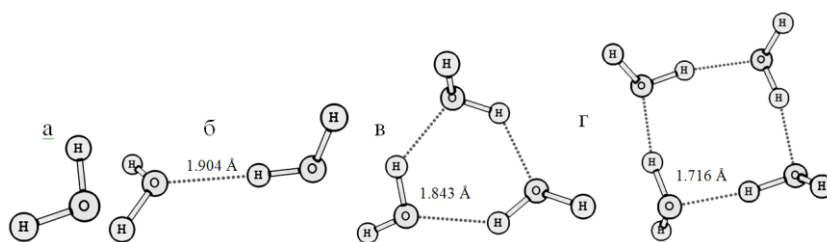


Рис. 2. Формы п-меров воды и длины водородных связей в них: а – мономер; б – димер; в – циклический тример; г – циклический тетрамер.

Нами установлено, что наиболее термодинамически выгодным оказывается процесс разры-

ва одной связи $-P=O \cdots HO-P-$ со встраиванием одной молекулы воды из ассоциата:

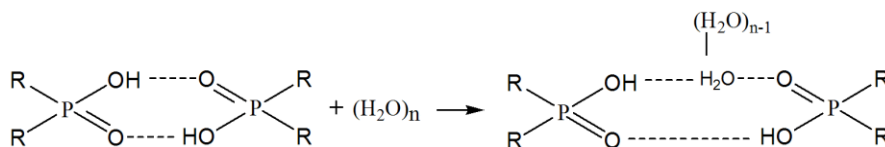


Рис. 3. Разрыв водородной связи в димере фосфорорганической кислоты молекулами воды.

Таблица 2. Характер изменения ΔG в зависимости от количества молекул воды, активирующих разрыв водородной связи в димерах ДМФК.

$n(H_2O)$	1	2	4
ΔG_{298} , кДж/моль	8.12	11.97	8.62

Полученные результаты показывают, что свободная энергия Гиббса мало зависит от размера циклического п – мера воды. При этом только одна молекула воды образует прочные водородные связи с фосфорорганическими кислотами: $R_{OH \cdots OH} = 1.046 \text{ \AA}$ и $R_{OH \cdots OH_2} = 1.624 \text{ \AA}$, остальные же молекулы воды остаются в системе в виде самоассоциата, на что указывают средние значения водородных связей: $R_{non-H \cdots non-H} = 1.755 \text{ \AA}$. Это позволило, в дальнейшем, в качестве реакционной формы фосфорорганической кислоты рассматривать ассоциат $D(I) \cdot H_2O$, в котором значение длин ВС меняются (рис. 4) в том же направлении.

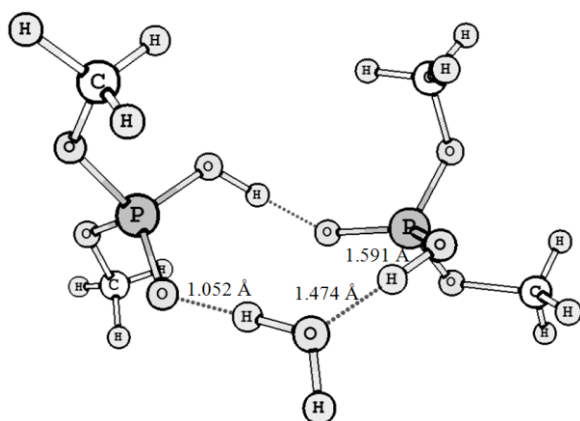


Рис. 4. Реакционная форма экстрагента $[(CH_3O)_2POOH]_2 \cdot H_2O$.

Известно [1,2], что ионы и $In(III)$, в водных растворах присутствуют в виде гексаакватиона $[In(H_2O)_6]^{3+}$, но, наряду с этим, также подвержены гидролизу, который протекает ступенчато с последовательным образованием гидролитических продуктов и возможной их поли-

меризацией на любой стадии реакции, однако в диапазоне $pH \approx 0 \div 2,5$ этим процессом можно пренебречь.

В сульфатных растворах индий и галлий существуют в виде комплексов состава $[Me(H_2O)_4SO_4]^+$, $[Me(H_2O)_2(SO_4)_2]^-$, $[Me(SO_4)_3]^{3-}$, с константами устойчивости для галлия соответственно $5.88 \cdot 10^2$ и $1.14 \cdot 10^5$, для индия – $1.09 \cdot 10^3$ и $9.94 \cdot 10^4$ (для первых двух комплексов) [3]. Наряду с ними в сернокислых растворах присутствуют комплексы, в которых сульфат-ион образует монодентантную связь с индием, а также сольватно - разделённые пары $[Me(H_2O)_6]^{3+}SO_4^{2-}$ и $[Me(H_2O)_6]^{3+}(SO_4^{2-})_2$, в которых сульфат-ион отделён от иона металла, по крайней мере, одной молекулой воды.

Таким образом, в исходных водных растворах индий и галлий могут содержаться в виде гидратированных катионов, катионных гидроксокомплексов и различных комплексных анионов. Поскольку каждая из этих форм, в той или иной мере, может обуславливать механизм экстракции, необходимо проведение отдельных исследований реакционной способности каждой исходной формы извлекаемого элемента.

Несмотря на высокие значения констант устойчивости сульфатных комплексов, концентрация воды на несколько порядков больше, чем сульфат-иона и в этом случае концентрация $In^{3+}(H_2O)_6$ сравнима с содержанием сульфатных форм индия.

Это позволяет рассматривать исходную систему как смесь гексаакватиона индия (III), сульфат-иона (отделенного от $In(H_2O)_6^{3+}$ молекулами воды) и димера ФОК, активированного молекулой воды $D(I) \cdot H_2O$:



В ходе экстракции идет образование ряда комплексных ионов индия с различным зарядом, что может влиять на характер процесса. Из общих закономерностей [7] можно предполо-

жить, что зарядовое состояние комплексного иона будет влиять на степень экстракции металла. Проведенный нами расчет показывает, что наблюдается снижение эффективного заря-

да иона индия : от 0.819 а.е. в случае $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, до 0.669 а.е. в случае $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$, и, в конечном счёте, до 0.648 а.е. в рассматриваемой исходной системе ($\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{D(I)} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

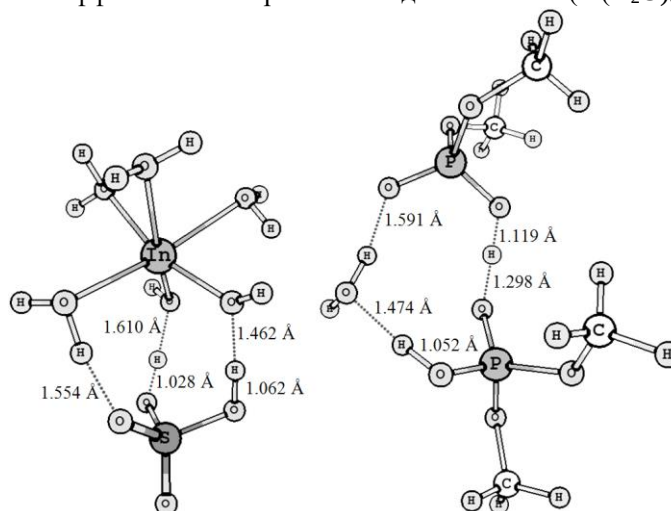
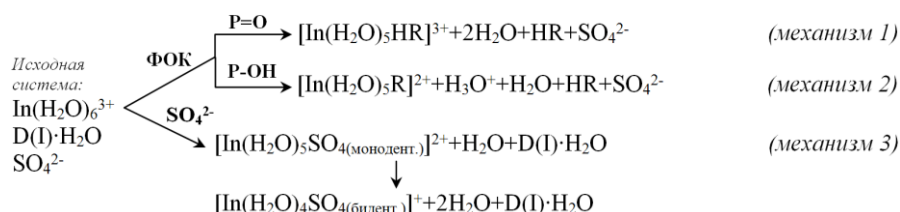


Рис 5. Исходная система, состоящая из $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{D(I)} \cdot \text{H}_2\text{O}$, SO_4^{2-} .

В настоящей работе проведено исследование основных каналов взаимодействия активированных форм фосфорорганических кислот с катионом экстрагируемого металла в исходной системе.

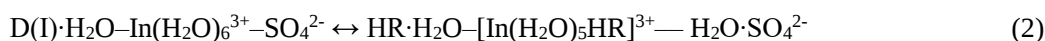
РАССМОТРЕННЫЕ МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ



Взаимодействие реакционной формы ФОК с гексааквакатионом индия было рассмотрено как: а) по сохранившейся водородной связи димера $\text{P}=\text{O} \cdots \text{HO}-\text{P}$, так и б) по гидратированной связи $\text{P}=\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{HO}-\text{P}$, при этом учитывалась возмож-

ность присоединения как по фосфорильному атому кислорода (механизм 1), так и по гидроксильной группе $\text{P}-\text{OH}$ (механизм 2)

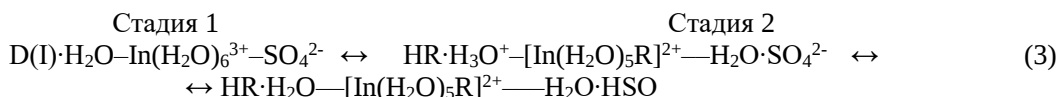
В механизме 1 процесс присоединения ФОК можно описать следующим уравнением:



В механизме 2, при присоединении ФОК по гидроксильной группе $\text{P}-\text{OH}$ процесс должен сопровождаться переносом протона на лиганды координационной сферы (H_2O , SO_4^{2-}). Можно предположить, что подобный процесс может осуществляться постадийным переносом протонов сначала на молекулу воды, сольватиру-

ющую димер ФОК, а затем, – на более нуклеофильный сульфат – ион с дальнейшим переходом в водную фазу:

Квантово – химические расчеты проведены по обоим стадиям, составляющим реакцию переноса протона по «эстафетному» механизму.



Для реакции замещения молекулы воды в координационной сфере индия молекулой фосфорорганической кислоты по фосфорильной

группе $\text{P}=\text{O}$ (механизм 1) получены следующие данные (табл. 3):

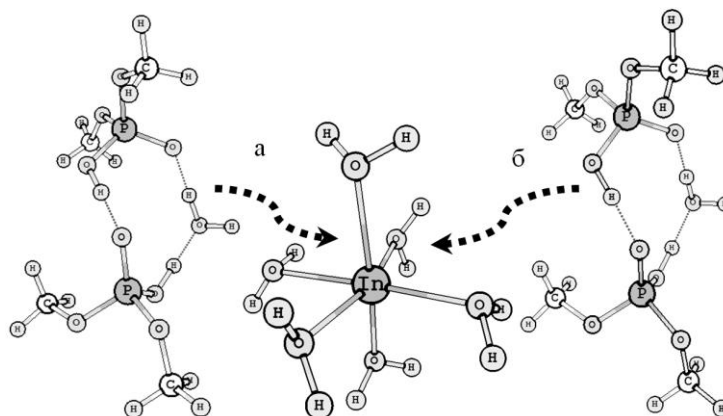


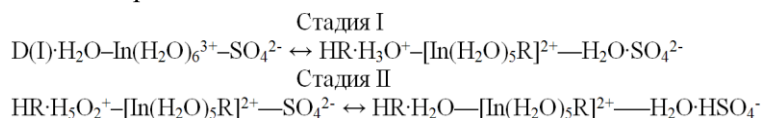
Рис. 6. Варианты рассмотренных взаимодействий ФОК и гексааквакатиона индия относительно положения аддукта экстрагента: по активированной стороне димера ФОК (а), по неактивированной стороне димера ФОК (б).

Таблица 3. Термодинамические параметры процесса замещения молекулы воды в координационной сфере индия ассоциатом $D(I) \cdot H_2O$ по фосфорильной группе $P=O$ (механизм 1).

№	Атакующая функциональная группа $D(I) \cdot H_2O$	ΔH_{298} , кДж/моль	ΔS_{298} , Дж/моль $\cdot$ К	ΔG_{298} , кДж/моль
1	$-P=O \cdots HO-P-$	2.93	1.26	2.55
2	$-P=O \cdots H_2O \cdots HO-P-$	-0.42	-8.91	2.22

Из приведённых данных видно, что величина ΔG реакции присоединения ФОК по фосфорильному атому кислорода практически близка к нулю независимо от типа атакующей группы. При этом наблюдается компенсационный эффект между ΔH_{298} и ΔS_{298} , что характерно для сольватационных процессов.

Для реакции замещения молекулы воды в координационной сфере индия молекулой фосфорорганической кислоты по гидроксильной группе $P-OH$ были получены следующие термодинамические данные моодентантного присоединения ФОК по стадиям I и II (табл. 4), отличающиеся механизмом переноса протона.



Из приведённых данных видно, что процесс замещения молекулы воды в координационной сфере индия по механизму 2 более выгоден по сравнению с механизмом 1, и перенос протона на сульфат – ион является, по-видимому, основным каналом взаимодействия последнего с гексааквакатионом индия (III).

Сравнение данных табл. 3 и табл. 4 показывает, что процесс замещения воды в координационной сфере индия молекулой фосфорорганической кислоты по фосфорильной группе $P=O$ термодинамически мало выгоден.

Обобщая полученные данные, можно сделать вывод о том, что необходимой стадией процесса экстракции является активация димера

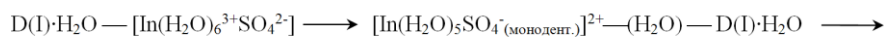
ФОК молекулой воды. Присоединение ФОК осуществляется преимущественно по гидроксильной группе $P-OH$, при этом происходит перенос протона на сульфат – ион с образованием HSO_4^- , что понижает его конкурирующее действие по отношению к $In(H_2O)^{3+}$.

Нами была изучена также возможность протекания параллельного процесса образования координационных соединений с участием сульфат-иона (механизм 3). В этом случае предполагалось, что фосфорорганическая кислота не образует соединения с индием, а сульфат-ион присоединяется моно- или бидентантно, замещая молекулы воды в координационной сфере индия:

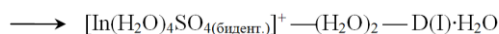
Таблица 4. Термодинамические параметры процесса замещения молекулы воды в координационной сфере индия ассоциатом $D(I) \cdot H_2O$ по гидроксильной группе $P-OH$ (механизм 2).

№	Стадия	Атакующая функциональная группа ассоциата $D(I) \cdot H_2O$	ΔH_{298} , кДж/моль	ΔS_{298} , Дж/моль $\cdot$ К	ΔG_{298} , кДж/моль
1	I	$-P=O \cdots HO-P-$	9.12	-8.74	11.72
2	II		-33.35	26.86	-41.38
3	Σ		-24.27	18.12	-29.66
4	I	$-P=O \cdots H_2O \cdots HO-P-$	-23.22	-24.77	-15.86
5	II		-23.85	15.02	-28.33
6	Σ		-46.82	-8.95	-44.14

Стадия 1



Стадия 2



Для реакции замещения молекул воды в координационной сфере индия сульфат-ионом

(4) были получены следующие термодинамические данные (табл. 5):

Таблица 5. Термодинамические параметры процесса замещения одной или двух молекул воды в координационной сфере индия сульфат-ионом (механизм 3).

№	Стадия*	Атакующая функциональная группа	ΔH , кДж/моль	ΔS_{298} , Дж/моль·К	ΔG_{298} , кДж/моль
1	I	$SO_4(монодентант.)$	-38.12	-33.51	-28.12
2	II		5.61	17.78	0.29
3	Σ	$SO_4(бидентант.)$	-32.51	-15.69	-27.82

Как видно из табл. 5, бидентантное присоединение сульфат-иона не вносит существенных изменений в термодинамику процесса и энергетический эффект определяется монодентантным присоединением.

Обобщая данные, полученные в ходе квантово-химических расчётов рассмотренных механизмов, можно провести сравнение возможности протекания реакций по данным направлениям (табл. 6):

Таблица 6. Сравнение термодинамических параметров процесса замещения молекулы воды в координационной сфере индия различными лигандами.

№	Механизм	Стадия	Атакующая функциональная группа	ΔH_{298} , кДж/моль	ΔS_{298} , Дж/моль·К	ΔG_{298} , кДж/моль
1		-	$-P=O \cdots HO-P-$	2.93	1.26	2.55
2	1	-	$-P=O \cdots H_2O \cdots HO-P-$	-0.42	-8.91	2.22
3	2	Σ	$-P-OH \cdots H_2O \cdots O=P-$	-46.82	-8.95	-44.14
4	3	Σ	SO_4^{2-}	-32.51	-15.69	-27.82

Из полученных данных для различных механизмов можно сделать вывод, что наиболее выгодным оказывается присоединение ФОК по гидроксильной группе с переходом протона на сульфат-ион по механизму 2. Оценивая конкурентное присоединение к катиону металла ФОК и сульфат-иона, можно отметить, что более выгодным оказывается образование координационного соединения индия с фосфорорганической кислотой, а не с сульфат-ионом. В данном случае сульфат-ион является акцеп-

тором протонов, благодаря чему его нуклеофильная активность значительно ослабляется. Таким образом, координация ФОК с ионом индия является согласованным процессом с переносом протона на сульфат-ион и далее – в водную фазу.

Присутствие в системе сульфат-иона приводит к снижению эффективного заряда иона индия в рассматриваемой исходной системе $(In(H_2O)_6^{3+} + SO_4^{2-} + D(I) \cdot H_2O)$, что также способствует повышению эффективности процесса экстракции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Федоров П.И. Акчурин Р.Х. Индий. – М.: Наука, 2000. 276 с.
2. Козлов П.А., Казанбаев Л.А., Затонский А.В., Травкин В.Ф. Экстракционно-электролизные методы переработки цинкового сырья. – М.: Руда и металлы, 2008. 272 с.
3. Бусыгина Н.С. Экстракционное извлечение и концентрирование галлия и индия фосфорорганическими кислотами и их смесями: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2008. 162 с.
4. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation term using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151–156.
5. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. P. 820–826.
6. Карговский А.В. Анггармонические колебательные резонансы в малых водных ассоциатах // Компьют. исследования и моделирование. 2009. Т. 1. № 3. С. 321–336.
7. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Грановский А.Д. Координационная химия. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 487 с.

КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА ДЛЯ СОВМЕСТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ МЕТАНОЛ-ВОДОРОД, МЕТАНОЛ-АММИАК

Г.В. Мещеряков, заведующий кафедрой,

*Ю.А. Комиссаров, заведующий кафедрой

кафедра Процессы и аппараты химической технологии

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

*кафедра Электротехники и электроники

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

e-mail: marinanirhtu2009@rambler.ru

В работе приведены требования, предъявляемые к отделениям конверсии совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак. Проведен анализ существующих методов конверсии природного газа. Показано, что в совместных производствах целесообразно использовать паровую конверсию и комбинированную, состоящую из паровой и парокислородной конверсий. Проведен анализ трубчатых печей и шахтных реакторов конверсии природного газа. Предложены конструкции реакторов конверсии природного газа.

In this work the requirements are shown for conversion branches of co-productions of methanol-hydrogen and methanol-ammonia. Analysis of existing methods of natural gas conversion was carried out. Using steam conversion and combined one, consisting of steam and steam-hydrogen conversion was shown to be expedient. Analysis of pipe-still heaters and mine reactors for natural gas conversion was carried out. Designs of reactors for natural gas conversion are offered.

Ключевые слова: природный газ, конверсия, паровая, парокислородная, трубчатая печь, шахтный реактор, горячий байпас.

Key words: natural gas, conversion, steam, steam-hydrogen, pipe-still heater, mine reactor, hot by-pass.

Химическая промышленность является одним из основных потребителей природного газа. Из природного газа получают водород, аммиак, метанол, ацетилен, высшие спирты и т.д. [1, 2]. В большинстве из этих производств на первом этапе из природного газа получают синтез-газ, состоящий из оксида и диоксида углерода, водорода и незначительного количества примесей, основными из которых являются азот, аргон и непрореагировавший метан [3]. Перечисленные производства используют не все, а только отдельные компоненты синтез-газа. Так производства водорода и аммиака используют только водород, производства метанола, высших спиртов и т.д. используют оксид и диоксид углерода и водород в различных соотношениях, причем водород используется не полностью. Таким образом, отходами в одних производствах являются оксиды углерода, а в других – водород. В условиях ограниченности природных ресурсов, особенно углеводородов, такое использование природного газа в химической промышленности является нецелесообразным. Кроме этого, количество получаемого в производствах водорода и аммиака диоксида углерода настолько велико, что его невозможно полностью использовать в промышленности. Поэтому значительная часть диоксида углерода выбрасывается в атмосферу. Диоксид углерода относится к парниковым газам, на выбросы которых наложены ограничения Международными соглашениями в связи с загрязнением окружающей среды [4].

В связи с этим создание совместных производств, объединяющих, с одной стороны, производства, использующие только водород, а с другой – производства, использующие оксид и диоксид углерода, и водород в различных соотношениях, является актуальной проблемой.

Развитие альтернативных источников энергии, к основным из которых относится водород, приводит к необходимости создания новых производств водорода и производств метанола, как энергоносителя водорода [5].

Существующие производства водорода и аммиака, которые используют из синтез-газа только водород, потребляют синтез-газ в несколько раз больше, чем остальные производства, использующие из синтез-газа оксид и диоксид углерода, и водород. В свою очередь производства метанола используют синтез-газ в количестве, превышающем практически в 1.5-2 раза все остальные производства.

Таким образом, наиболее перспективным направлением с точки зрения комплексной переработки природного газа в химической промышленности, позволяющей повысить степень использования природного газа, а, следовательно, снизить количество потребляемого природного газа на единицу продукции и снизить загрязнение окружающей среды диоксидом углерода, является создание совместных производств метанол-водород и метанол-аммиак.

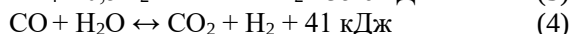
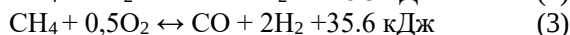
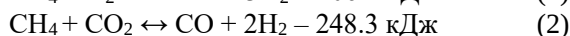
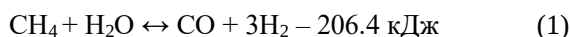
Синтез-газ для этих производств в настоящее время получают конверсией природного газа. В его состав входят оксид и диоксид уг-

лерода, водород, непрореагировавший метан и небольшое количество инертных, входящих в состав природного газа.

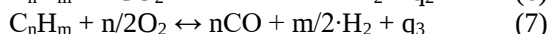
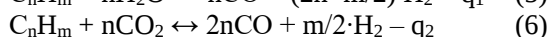
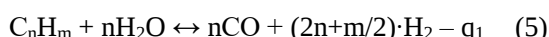
В производстве метанола используются диоксид углерода, оксид углерода и водород в соотношении $f = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]} = 2$ [6], в произ-

водствах водорода и аммиака – только водород [7]. В связи с этим к конверсии природного газа для совместных производств предъявляется требование максимально возможного выхода водорода на единицу использованного природного газа.

В процессе конверсии природного газа в качестве окислителей метана и его гомологов, входящих в состав природного газа, используются водяной пар, кислород и диоксид углерода. При этом протекают следующие реакции:



Реакции окисления гомологов метана:



Тепловые эффекты реакций (5, 6, 7) для различных углеводородов, встречающихся в составе природного газа, приведены в табл. 1.

В зависимости от окислителя, применяемого при конверсии природного газа, различают: паровую конверсию, кислородную или

парциальную, углекислотную, парокислородную, паровоздушную, пароуглекислотную, парокислородоуглекислотную.

Таблица 1. Тепловые эффекты окисления углеводородов различными окислителями.

углеводороды	q ₁ , кДж	q ₂ , кДж	q ₃ , кДж
C ₂ H ₆	347.6	429.7	303.9
C ₆ H ₆	704.9	952.0	745.9
C ₇ H ₁₆	1106.9	1395.0	1505.7

Наибольшее применение в промышленности получили паровая, парокислородная, паровоздушная, пароуглекислотная конверсии и комбинированная, состоящая из последовательно расположенных паровой, парокислородной или паровоздушной конверсий.

Парокислородная и паровоздушная конверсии – это автотермичные процессы, которые проводят в шахтных печах различных конструкций.

Паровая и пароуглекислотная конверсии проводятся в трубчатых печах, в которых температурный режим в зоне реакции поддерживается сжиганием части природного газа, поступающего в отделение.

При проведении сравнительного анализа способов получения синтез-газа использовались следующие показатели: соотношение пар/углерод; кислород/углерод, функционал f; остаточное содержание метана; соотношение водород/углерод [8].

Последний показатель рассчитывается без учета и с учетом количества природного газа, сжигаемого в трубчатой печи. Значения всех перечисленных показателей приводятся в табл. 2.

Таблица 2. Показатели различных процессов получения синтез-газа.

Параметр	Виды конверсии				
	паровая	кислородная	парокислородная	комбинированная	пароуглекислотная
Пар/углерод	2.7	0.2	1.2	1.45	1.3
Кислород/углерод	-	0.6÷4	0.6÷2	0.48	-
f	2.69	1.71	1.74	1.96	1.355
Остаточное содержание CH ₄ , об. %	3.3	0.15	0.48	0.8	3.0
Водород/метан без учета сжигания газа	3.4	2	2	3.2	1.5
Водород/метан с учетом сжигания газа	2.34	2	2	2.2	1.03

Анализ показателей, приведенных в табл. 2, позволил сделать вывод о том, что для совместных производств метанол-водород и метанол-аммиак экономически целесообразно использование либо паровой конверсии, либо

комбинированной, состоящей из паровой и парокислородной конверсий.

Основными аппаратами, используемыми в этих конверсиях, являются трубчатые печи для проведения паровой конверсии и шахтные

реактора для парокислородной конверсии.

Трубчатые печи состоят из одной или нескольких радиальных секций, в которых установлен один или несколько рядов труб, в которых находится катализатор. Для обогрева печи используются горелки различных конструкций. Количество природного газа, сжигаемого на горелках трубчатой печи, составляет 45÷50 % от количества природного газа, подаваемого в трубное пространство на конверсию [9]. Для утилизации тепла дымовых газов используются различные устройства, позволяющие утилизировать до 85 % тепла, отходящего с дымовыми газами.

Паровая конверсия для производств метанола и аммиака проводится при давлениях 3÷4 МПа. Материал труб печи не позволяет поднять температуру процесса выше 850 °С. В связи с этим соотношение пар : природный газ на входе печи должно поддерживаться в пределах 3÷4 для снижения остаточного содержания метана в конвертированном газе до 3÷4 об. %.

Шахтный реактор парокислородной конверсии это вертикальный аппарат, внутри которого находится катализатор [10]. На вход реактора подается смесь из природного газа, пара и кислорода в соотношении 1 : 0.6 : 1÷2.

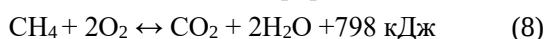
При проведении сравнительного анализа процессов, протекающих в трубчатой печи и в шахтном реакторе, использовались следующие показатели: соотношение кислород/природный газ; водяной пар/природный газ; температура конвертированного газа на выходе из катализаторной зоны; остаточное содержание метана; водородный показатель (табл. 3).

Таблица 3. Показатели трубчатой печи и шахтного реактора.

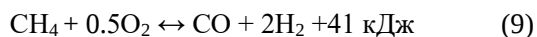
Показатель	Трубчатая печь	Шахтный реактор
O_2/CH_4	0.62	0.6
H_2O/CH_4	3÷4	1÷2
$T, ^\circ C$	700	927
Остаточное содержание CH_4 , % об.	3.8	0.5
Водородный показатель	2.3	2

Анализ показал, что количество кислорода, используемого в этих реакторах на единицу природного газа, одинаково. Только в трубчатой печи используется кислород воздуха, поступающего в радиальные секции, а в шахтном реакторе кислород подают в чистом виде.

Кислород в трубчатой печи используется для полного сжигания природного газа.



При этом сжигается 30 % природного газа, поступающего в реактор. В шахтном реакторе протекает реакция парциального окисления



Как видно из тепловых эффектов реакций, при использовании одинакового количества кислорода в трубчатой печи выделяется значительно больше тепла, чем в шахтном реакторе.

Соотношение водяной пар : природный газ в шахтном реакторе меньше, чем в трубчатой печи. Однако это отличие кажущееся.

Во-первых, количество водяного пара, подаваемого в трубчатую печь, относится к количеству природного газа, идущего собственно на конверсию, т.е. 70 % природного газа используется в данном реакторе. В шахтном реакторе количество водяного пара относится ко всему количеству природного газа, участвующего в процессе.

Во-вторых, в шахтном реакторе за счет протекания реакции (8) полного окисления метана образуется водяной пар.

В-третьих, количество природного газа, которое участвует в паровой конверсии в шахтном реакторе, меньше, чем количество природного газа, поступающего в реактор, так как часть природного газа участвует в протекании реакций (8) и (9).

Таким образом, если брать отношение водяного пара к природному газу, участвующему в паровой конверсии, то эти отношения в рассматриваемых реакторах близки.

Средняя температура процесса в шахтном реакторе выше температуры в трубчатой печи, что позволяет получить более высокую степень превращения метана.

К основным недостаткам трубчатых печей относятся:

- необходимость сжигания от 30 до 35 % природного газа, поступающего на производство;
- потеря значительного количества тепла с дымовыми газами;
- низкая степень превращения метана при повышенных давлениях;
- выбросы в атмосферу дымовых газов, в состав которых входит диоксид углерода и окислы азота, образующиеся в процессе сжигания природного газа с воздухом.

К недостаткам шахтного реактора следует отнести низкий водородный показатель, что снижает экономические показатели совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак при использовании в них отделений парокислородной конверсии природного газа.

Проведенный анализ позволил разработать реактор конверсии метана с улучшенными показателями. Упрощенная схема трубчатой печи с использованием дымовых газов в процессе конверсии приведена на рис. 1.

На горелки трубчатой печи подается природный газ после сероочистки и кислород в соотношении 1 : 2. При использовании современных горелок

метан и его гомологи полностью сгорают с образованием CO_2 и H_2 . CO в дымовых газах практически отсутствует, коэффициент избытка кислорода колеблется от 1.03 до 1.2.

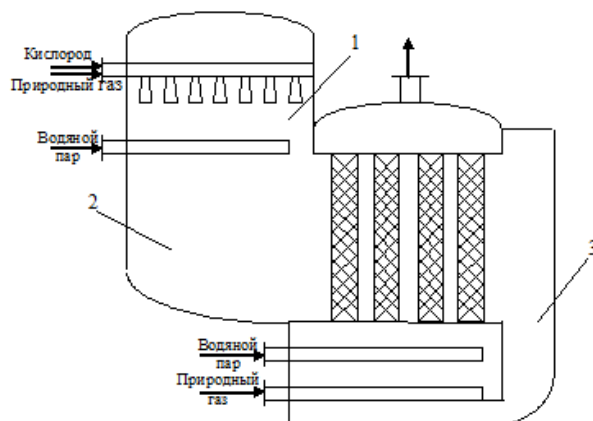


Рис. 1. Трубчатый реактор конверсии природного газа с использованием дымовых газов
1 – камера сгорания природного газа; 2 – камера смешения продуктов сгорания с водяным паром; 3 – камера смешения парогазовой смеси после межтрубного пространства 3 с 70 % природного газа и оставшимся количеством водяного пара, необходимого для процесса конверсии.

Для поддержания температурного режима в радиантных секциях, аналогичного температурному режиму, получаемому при сжигании природного газа с воздухом, необходимо в радиантные секции вдувать водяной пар в количестве, эквивалентном азоту, поступающему с воздухом. Водяной пар необходимо подавать в количестве 0.83 от расхода азота, либо 0.66 от расхода воздуха при температуре водяного пара, равной температуре воздуха. Если температура водяного пара больше температуры воздуха, то количество пара, который нужно подавать для компенсации азота, увеличивается.

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{N}_2} \cdot \frac{c_{p\text{N}_2}}{c_{p\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{T_{\text{д.г.}} - T_{\text{возд.}}}{T_{\text{д.г.}} - T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх}}} \right), \quad (10)$$

где $G_{\text{H}_2\text{O}}$ – расход водяного пара, $\text{м}^3/\text{с}$; G_{N_2} – расход азота, поступающего с воздухом, $\text{м}^3/\text{с}$; $c_{p\text{N}_2}$ – теплоемкость азота, $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$; $c_{p\text{H}_2\text{O}}$ – теплоемкость водяного пара, $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$; $T_{\text{д.г.}}$ – температура дымовых газов, К ; $T_{\text{возд.}}$ – температура воздуха, подаваемого в трубчатую печь, К ; $T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх}}$ – температура водяного пара на входе в реакционную камеру, К ;

Дымовые газы смешиваются с природным газом, поступающим на конверсию. В смешительную камеру подается водяной пар, если соотношение водяной пар : природный газ

меньше 4, полученная смесь подается на никелевый катализатор в трубное пространство конвертора, где и происходит паровая конверсия природного газа.

Упрощенная схема шахтного реактора с отдельными зонами полного сгорания части природного газа и паровой конверсии другой части природного газа приведена на рис. 2.

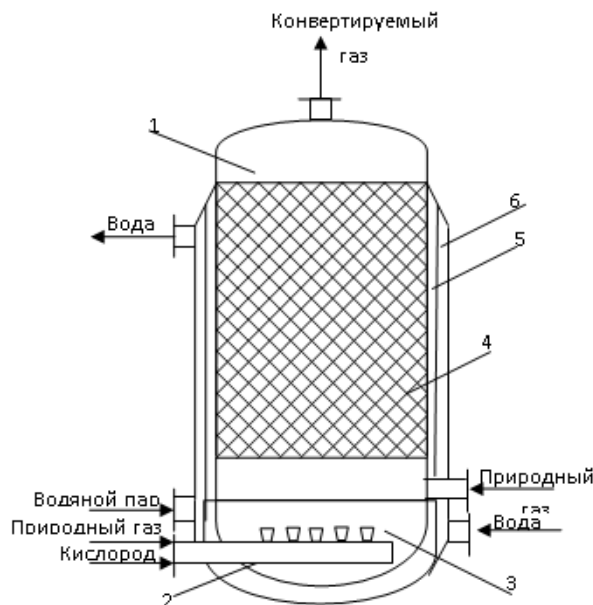


Рис. 2. Упрощенная схема шахтного реактора
1 – реактор; 2 – горелки; 3 – смешительные камеры; 4 – катализатор; 5 – футеровка; 6 – водяная рубашка.

Природный газ разделяется на два потока. Первый, составляющий 15-20 %, и кислород подаются на горелки, где происходит полное сгорание метана и его гомологов. Продукты сгорания смешиваются со вторым потоком природного газа и водяным паром и подаются в катализаторную зону реактора, где протекает паровая конверсия метана. Для получения высокой степени превращения метана на входе катализаторной зоны необходимо поддерживать высокую температуру. При температуре близкой к температуре разрушения никелевого катализатора (1450°C), остаточное содержание метана в конвертируемом газе колеблется от 1 до 2 % об.

Снизить температуру на входе в катализаторную зону и повысить степень превращения метана можно за счет использования реактора с горячим байпасом (рис. 3). Природный газ разделяется на три потока. Первый подается в камеру сгорания перед первым слоем катализатора. Продукты сгорания смешиваются со вторым потоком природного газа и паром и с температурой 1300°K подаются на первый слой катализатора. Третий поток природного газа подается в камеру сгорания перед вторым слоем катализатора. Продукты сгорания смешиваются с синтез-газом после первого слоя катализатора.

Смесь с температурой 1300 К подается на второй слой катализатора. Содержание остаточного метана в конвертированном газе на выходе из реактора не превышает 0.2 % об.

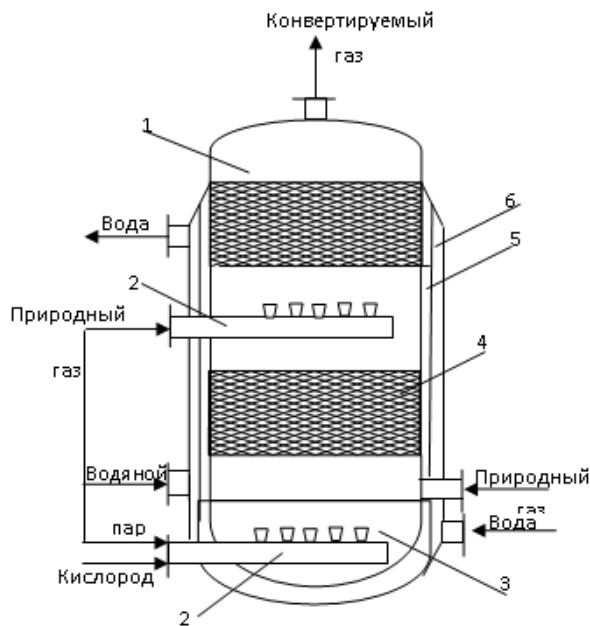


Рис. 3. Шахтный реактор с горячими байпасами
1 – реактор; 2 – горелки; 3 – смесительные камеры; 4 – катализатор; 5 – футеровка; 6 – водяная рубашка.

Все предложенные реакторы являются реакторами паровой конверсии метана. Отличаются они друг от друга только устройствами передачи тепла от камеры сгорания к катализаторной зоне. По сложности устройства передачи тепла в катализаторной зоне реактора можно расположить в следующей последовательности:

1. Реактор с самым простым и с самым неравномерным распределением температуры по катализаторной зоне – это шахтный реактор с отдельными зонами полного окисления части природного газа и паровой конверсией другой части природного газа. Основным недостатком

такого реактора является высокая температура газовой смеси на входе катализаторной секции.

2. Шахтный реактор с горячими байпасами. Конструкция реактора более сложная. Катализаторная часть состоит из нескольких слоев катализатора, между которыми смонтированы смесительные камеры для подачи горячих байпасов. Достоинством данного реактора является более низкая температура на входе в катализаторную секцию, более равномерное распределение температур по катализаторной секции. Это позволяет получить практически любую степень превращения метана.

3. Трубчатый реактор паровой конверсии природного газа с использованием дымовых газов. Наиболее сложная конструкция теплопередающего устройства. Катализатор находится в трубках. Основная часть тепла, необходимая для протекания эндотермических реакций паровой конверсии, передается через стенки катализаторных труб. Такая конструкция обеспечивает наиболее равномерное распределение температур по катализаторной зоне, что способствует более равномерному срабатыванию катализатора и продлению его службы. Основным недостатком является то, что при высоких давлениях невозможно получить высокую степень превращения метана, так как материал труб не позволяет поддерживать необходимые температуры конвертированного газа (более 850°C).

Разработанные реакторы конверсии природного газа обладают повышенным выходом водорода по сравнению с существующими конверторами. С учетом перечисленных достоинств и недостатков разработанных реакторов, наиболее перспективным для использования в совместных производствах метанол-водород, метанол-аммиак является шахтный реактор конверсии природного газа с горячими байпасами. В настоящее время этот реактор обеспечивает наибольший выход водорода на единицу сырья.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Андреев В.А., Алексеев А.М. Технология связанного азота. – М.: Химия, 1996. 343 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1982. 736 с.
3. Степанов А.В. Получение водорода и водородсодержащих газов. – Киев: Наукова думка, 1982. 312 с.
4. Коробкин В.И., Передельский Л.В. Экология. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2004. 576 с.
5. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Рос. хим. журнал. 2006. Т. 1. № 6. С. 5–18.
6. Караваев М.М., Мастеров В.П. Производство метанола. – М.: Химия, 1973. 285 с.
7. Справочник азотчика: в 2 т. / Под ред. Е.Я. Мельникова. – М.: Химия, 1967. Т. 1. 492 с.
8. Махлин В.А., Цецерук Я.Р. Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа // Хим. пром. сегодня. 2010. № 3. С 6–17.
9. Вакк Э.Г., Семенов В.П. Каталитическая конверсия углеводородов в трубчатых печах. – М.: Химия, 1973. 192 с.
10. Гуцин А.Д., Семенов В.П. Каталитическая конверсия природного газа. – М.: Химия, 1970. 186 с.

СОВМЕСТНЫЕ ПРОИЗВОДСТВА В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Г.В. Мещеряков, заведующий кафедрой,

*Ю.А. Комиссаров, заведующий кафедрой

кафедра Процессы и аппараты химической технологии

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
имени Д.И. Менделеева.

*кафедра Электротехники и электроники

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

e-mail: marinanirhtu2009@rambler.ru

В работе проведена оценка основных источников углеводородного сырья. Перечислены основные производства химической промышленности, использующие в качестве сырья синтез-газ, полученный конверсией природного газа. Показаны производства, которые можно объединить в совместные технологические схемы. Предложена классификация совместных производств химической промышленности.

In work the estimation of the basic sources of hydrocarbonaceous raw materials is made. The basic productions of the chemical industry using as raw materials synthesis gas, received by natural gas conversion are listed. Productions which can be aggregated in joint flow diagrammes are shown. Classification of co-productions of the chemical industry is offered.

Ключевые слова: химическая промышленность, природный газ, синтез-газ, метанол, аммиак, водород, уксусный ангидрид, конверсия, совместные производства.

Key words: chemical industry, natural gas, synthesis gas, methanol, ammonia, hydrogen, acetic anhydride, conversion, co-productions.

Последнее столетие ознаменовалось бурным ростом промышленности, транспорта, энергетики, что привело к резкому повышению уровня жизни. Все это было достигнуто благодаря использованию нефти, которая остается до последнего времени основным источником сырья для получения топлив и продуктов основного органического синтеза. Однако в настоящий момент перед человечеством встала проблема ограниченности природных запасов нефти, что требует пересмотра сырьевой базы. Оценка основных природных источников углеводородного сырья показывает, что человечество может существовать в течение многих столетий за счет работ других полезных ископаемых [1] (табл. 1).

Таблица 1. Запасы углеводородного сырья.

Природные ресурсы	Объем в нефтяном эквиваленте, млрд. баррелей	Срок истощения, годы
Битумные пески	1500	40
Нефть	2000	50
Горючие сланцы	2500	65
Природный газ	3000	75
Уголь	53000	1300

Наиболее перспективным с точки зрения существующих технологий переработки и сохранения окружающей среды является использование природного газа.

С другой стороны, многие экономически

развитые страны не имеют собственных запасов нефти и газа, а в условиях постоянного роста цен на энергоносители они уделяют большое внимание разработкам технологий получения альтернативных источников энергии [2].

Одним из наиболее перспективных источников в настоящее время является использование в качестве топлива водорода [3]. Структура мирового производства водорода приведена в табл. 2.

Таблица 2. Структура мирового производства водорода.

Источник	Водород, %
Уголь	4
Электролиз	4
Нефть	7
Природный газ	85

Химическая промышленность играет важную роль в переработке природного газа в синтетическое жидкое топливо (СЖТ) и водород. При реализации этих проектов количество природного газа, перерабатываемого в химической промышленности, резко возрастет.

Сейчас природный газ используется в химической промышленности для производства водорода, аммиака, метанола, синтеза высших спиртов и т.д. Продукты химического синтеза приведены в порядке убывания используемого количества природного газа, причем на производство первых четырех продуктов расходуется до 90 % потребляемого в химической промышленности природного газа. С учетом разрабатываемых технологий синтеза СЖТ и водорода резко возрастает количество природ-

ного газа, потребляемого на производство водорода и СЖТ. К основным СЖТ можно отнести метанол, высшие спирты и синтетическую дизельную фракцию.

Все производства химической промышленности можно разбить на две группы. К первой относятся производства, использующие из синтез-газа только водород. Это собственно производства водорода и производства аммиака. Ко второй группе относятся производства, использующие оксиды углерода и водород в различных соотношениях. Соотношения оксида углерода и водорода, используемые в различных производствах второй группы приведены в табл. 3.

Синтез-газ, получаемый в наиболее широко используемых конверсиях природного газа, к которым относятся: паровая, парокислородная, паровоздушная и двухступенчатые конверсии, состоящие из паровой и парокислородной или паровоздушно-кислородной, имеет соотношение оксида углерода и водорода более трех [4]. Соотношения $\text{CO}:\text{H}_2$ и $(\text{CO}+\text{CO}_2):\text{H}_2$ для различных конверсий приведены в таблице 4.

Таблица 3. Соотношения оксида углерода и водорода, используемые в производствах второй группы.

Производства	Соотношения $\text{CO}:\text{H}_2$
Синтез метанола	2:1
Синтез высших спиртов	2:1
Синтез Фишера-Тропша	2:1
Уксусный ангидрид	$\alpha:1$, где $1 < \alpha < 2$
Ацетальдегид	$\alpha:1$, где $1 < \alpha < 2$
Этиленгликоль	1:1
Винилацетат	1:1
Уксусная кислота	

Таблица 4. Соотношения $\text{CO}:\text{H}_2$ и $(\text{CO}+\text{CO}_2):\text{H}_2$ для различных конверсий.

Типы конверсии	Соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$	Соотношения $(\text{CO}+\text{CO}_2):\text{H}_2$
Паровая	$4 \div 8.7$	$3.2 \div 3.6$
Парокислородная	$3 \div 3.7$	$2 \div 2.2$
Паровоздушно-кислородная	$2.9 \div 3.5$	$2 \div 2.1$
Паровая + парокислородная	4.3	2.8
Паровая + паровоздушно-кислородная	4.2	2.7

Таким образом, производства второй группы не могут полностью использовать водород синтез-газа.

В настоящее время применяются два технологических решения. Первое состоит в искусственном снижении соотношения $\text{CO}:\text{H}_2$ до необходимого значения за счет добавки к синтез-

газу CO и CO_2 из внешних источников. Второй – использование отходящих газов, содержащих большое количество не прореагировавшего водорода на технологические нужды. Например, отходящие газы производства метанола в ряде технологических схем, использующих в качестве топливного газа в отделении паровой конверсии природный газ. Одним из перспективных направлений является использование не прореагировавшего водорода в качестве сырья в других производствах.

В условиях ограниченности природных ресурсов неполное использование продуктов, получаемых в процессе конверсии природного газа, является расточительством. Кроме этого, часть газов, а именно CO_2 , являющийся отходом производств водорода и аммиака, производится в количестве во много раз превышающем потребности промышленности. В связи с этим большая часть произведенного диоксида углерода выбрасывается в атмосферу. Диоксид углерода относится по международной классификации к парниковым газам. Выбросы его в атмосферу ограничены международным соглашением по охране окружающей среды, получившим название «Киотский протокол» [5]. Создание химических технологий по комплексной переработке природного газа позволяет частично решить задачи, связанные с ограниченностью природных ресурсов (природного газа) и загрязнения окружающей среды. Основной задачей комплексной переработки сырья является снижение до минимума отходов.

Наиболее простой и более часто применяемый способ комплексной переработки – это последовательная переработка. Сырье поступает на первое производство, отходы первого производства в качестве источника сырья подаются на второе и т.д. Примером такой технологии могут служить производства ацетилена и метанола. Отходящие газы производства ацетилена используются в качестве синтез-газа для производства метанола. Достоинством этого способа является возможность использования хорошо отработанных технологий отдельных продуктов практически без изменений, это резко снижает затраты на проектирование. К недостаткам можно отнести большие капитальные затраты, затраты трудовых ресурсов на обслуживание и энергетические затраты, связанные с функционированием нескольких производств.

Повысить экономические показатели можно за счет разработки технологических схем, позволяющих получать одновременно несколько продуктов.

Приведенный выше анализ химических производств первой и второй групп показал, что для комплексной переработки природного газа необходима разработка технологий, объединяющих получение продуктов производств первой

и второй групп. Например, метанол - водород, метанол - аммиак, высшие спирты - водород, высшие спирты - аммиак, синтез Фишера-Тропша - водород, синтез Фишера-Тропша - аммиак и т.д.

Производства первой группы используют 81% производимого синтез-газа. Из 19%, приходящихся на вторую группу, 12.7% перерабатывается на производствах метанола.

При условии развития водородной энергетики резко возрастает выпуск водорода и метанола, как жидкого носителя водорода. При развитии использования синтетических жидких топлив возрастут мощности по производству метанола, высших спиртов, синтетического дизельного топлива (синтез Фишера-Тропша). Все это приводит к необходимости строительства больших мощностей по производству перечисленных продуктов химического синтеза.

С учетом изложенного выше экономически целесообразно строительство совместных производств.

Термин «совместное производство» используется достаточно часто при описании химической технологии. Однако производства, которые называются совместными, сильно отличаются друг от друга. В одних получают один продукт, являющийся смесью химических соединений, в других получают несколько продуктов [6]. В одних для получения каждого продукта используются все аппараты технологической схемы, в других только часть аппаратов задействована в общем процессе производства.

В связи с этим предлагается следующая классификация химических совместных производств.

По количеству выпускаемых продуктов совместные производства делятся на одноассортиментные и многоассортиментные или совмещенные производства.

Одноассортиментное совместное производство - это производство, выходом которого является один продукт, состоящий из двух и более химических соединений. Примером такого производства могут служить производства высших спиртов, синтез Фишера-Тропша и т.д.

Многоассортиментное совместное производство - это производство, выходом которого являются два и более продуктов. Примером такого производства может служить производство аммиака [7], водорода [8] (рис. 1) и т.д. Продуктами этих производств являются аммиак и диоксид углерода (рис. 1 а, б), водород и диоксид углерода (рис. 1 в).

Совмещенные или многоассортиментные производства по количеству оборудования, используемого при получении каждого продукта, делятся на полностью совмещенные и частично совмещенные.

Полностью совмещенные производства - это производства, в которых для получения каждого продукта используется все оборудование.

Примером может служить производство водорода, которое состоит из отделения сероочистки, отделения конверсии природного газа, конверсии СО и абсорбера СО₂, где происходит отделение СО₂ от технического водорода. Частично совмещенное производство - это производство, в котором для получения одного или нескольких продуктов используется дополнительное оборудование. Пример - производство аммиака. Продуктами являются СО₂ и NH₃. Общие стадии: компрессия, сероочистка, конверсия природного газа, конверсия СО, удаление СО₂. Для производства аммиака дополнительно используется удаление остатков СО и СО₂, компрессия до 30 МПа, синтез аммиака.

Частично совмещенные производства по расположению отделений синтеза основных продуктов относительно друг друга делятся на параллельные и последовательные.

Параллельные частично совмещенные производства - это производства, в которых совместными являются отделения подготовки сырья. После этих отделений сырьё разделяется на потоки, каждый из которых направляется в отделение синтеза основных продуктов. Примером может служить совместное производство метанола и аммиака [9] (рис. 2).

Природный газ проходит стадии компрессии, сероочистки, конверсии, а затем разделяется на два потока. Один направляется на производство аммиака. Он проходит стадии конверсии СО, удаления СО₂, компрессию до 30 МПа, удаление остатков СО и СО₂ и насыщение водорода аммиаком, синтез аммиака. Второй направляется на производство метанола. В него добавляется диоксид углерода до получения функционала

$$f = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]} = 2,$$

где [H₂], [CO₂], [CO] - концентрации водорода, диоксида углерода и оксида углерода в синтез-газе. Далее газ направляется в отделение синтеза метанола, а затем на ректификацию.

Последовательные частично совмещенные производства - это производства, в которых продукты производятся последовательно. Примером может служить совместное производство ацетилен-метанол [10] (рис. 3).

Природный газ подается в отделение синтеза ацетилена. После прохождения отделения синтеза ацетилена очищенный газ разделяется на ацетилен и синтез-газ, который подается в отделение синтеза метанола. Предварительно в него вводится диоксид углерода до поддержания $f = 2$.

С учетом вышеизложенного для комплексной переработки природного газа в химической

промышленности предлагаются совместные производства метанол-водород, метанол-аммиак с частично совмещенными схемами с последовательной структурой. Водород синтез-газа в таких схемах перерабатывается полностью, а

выбросы диоксида углерода сокращаются на величину выбросов отдельных производств водорода или аммиака с аналогичной производительностью.

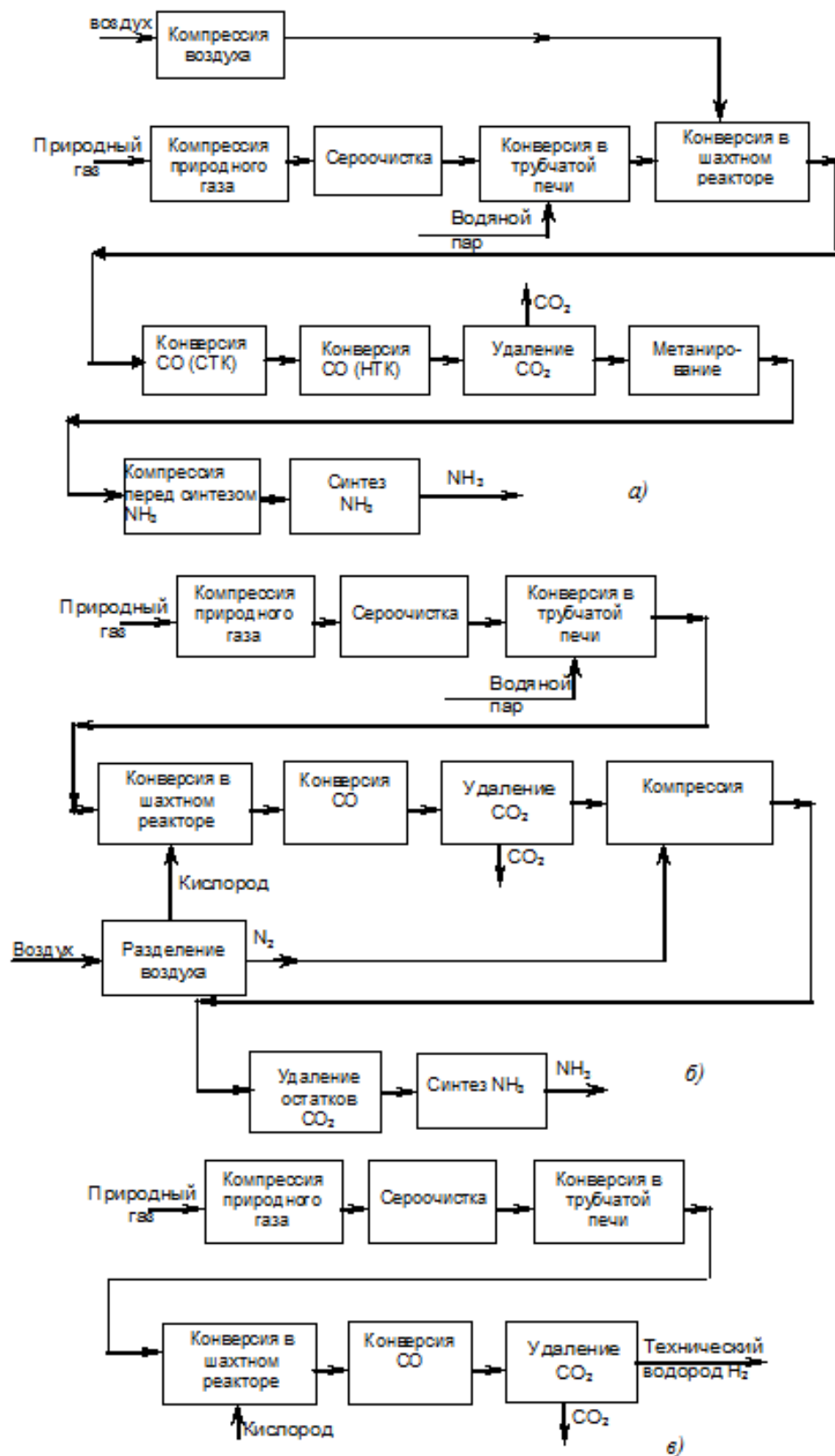


Рис. 1. Основные стадии производства аммиака (а) и (б) и водорода (в).



Рис. 2. Основные стадии совместных производств метанол-аммиак с параллельной структурой

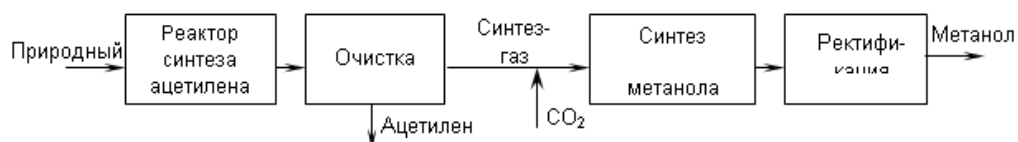


Рис. 3. Основные стадии совместного производства ацетилен-метанол с последовательной структурой.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Елисеев О.П. Технология «газ в жидкость» // Рос. хим. журнал. 2008. Т. LII. № 6. С 53–62.
2. Арутюнов В.С. Некоторые тенденции энергетики начала XXI века // Рос. хим. журнал. 2006. Т. 1. № 6. С 4–10.
3. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Рос. хим. журнал. 2006. Т. 1. № 6. С. 5–18.
4. Справочник азотчика: в 2 т. / Под ред. Е.Я. Мельникова. – М.: Химия, 1967. Т. 1. 492 с.
5. Коробкин В.И., Передельский Л.В. Экология. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2004. 576 с.
6. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1982. 736 с.
7. Атрощенко В.И., Алексеев А.М. Курс технологии связанного азота. – М.: Химия, 1969. 364 с.
8. Письмин М.К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. – М.: Химия, 1976. 208 с.
9. Ermanno Filippi. Process for ammonia and methanol co-production: Пат. 6333014 США. № 0257295; заявл. 20.03.1997; опубл. 24.02.1998.
10. Караваев М.М., Мастеров В.П. Производство метанола. – М.: Химия, 1973. 285 с.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ПРОПОЛИСА, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ЗАМЕНЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

М.Ю. Плетнев, заведующий кафедрой, Т.С. Соловьева, старший научный сотрудник, Д.А. Блинов, доцент

кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого, МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: mypletnev@gmail.com

Смешением спиртового раствора прополиса с дистиллированной водой или водным раствором, моделирующим состав морской воды, получены его дисперсии, в том числе в присутствии эмульгатора. Наибольшая устойчивость дисперсии достигается при использовании в качестве эмульгатора смеси сорбитанолеат/полисорбат-80 со значением гидрофильно-липофильного баланса 13.9. Исходный размер частиц дисперсии практически одинаков вне зависимости от присутствия ПАВ и минерализации среды, однако в последнем случае получается более монодисперсная и потому более устойчивая к коагуляции и расслоению дисперсия. Основной вклад в устойчивость водной дисперсии прополиса, по-видимому, вносит структурно-механический барьер, который образован толстым адсорбционным слоем неионогенного ПАВ, сольватированного водой.

Mixing an alcoholic extract of propolis with distilled water or aqueous solution, which model seawater composition, give rise to aqueous dispersions with or without emulsifier. High dispersion stability is attained at hydrophylic-lipophilic balance equaled 13.9 using sorbitan oleate and polyoxyethylene sorbitan monooleate (Polysorbate-80) as a binary emulsifier. The initial particle size of dispersions is almost identical regardless of the presence of the emulsifier or water salinity. However, in the latter case a dispersion with essentially narrow size distribution is formed and, as a result, the dispersion is more resistant to coagulation and phase separation. Apparently, the main contribution to the stability of the aqueous propolis dispersion is made by the structural-mechanical barrier, which is formed by a thick adsorption layer of the hydrated nonionic surfactant.

Ключевые слова: дисперсия прополиса водная, метод замены растворителя, ζ -потенциал, ПАВ, размер частиц, стабильность дисперсии, эмульгатор сорбитанолеат/полисорбат-80.

Key words: aqueous propolis dispersion, solvent diffusion method, ζ -potential, nonionic surfactant, particle size, stability, sorbitan oleate/ Polysorbate-80 emulsifier.

Введение

Прополис, или пчелиный клей является продуктом пчеловодства, который обычно используется в медицине в форме спиртовой настойки, а также в виде мазей, кремов, БАД или спреев с бактерицидным, противовирусным, противовоспалительным, антиокислительным и заживляющим эффектом. У препаратов, содержащих прополис, также выявлен иммуномодулирующий и противораковый эффект [1–5].

В состав прополиса входит смесь смолистых веществ, воска, эфирных масел и других соединений, обладающих фармакологической активностью. Химический анализ показывает наличие в прополисе ряда природных биологически активных веществ, в частности: флавонолов, флавонов, флавононов, терпенов, сахаров, производных коричной и бензойной кислот, ацетоксибетулинола и др. В большинстве своем они растворимы в этаноле и малорастворимы в воде. Впрочем, состав спиртовой настойки прополиса может сильно варьировать в зависимости от места его происхождения (см., например, [6]).

Ряд применений не допускает введения спиртовых галеновых форм. Литературные данные относительно других форм доставки практически отсутствуют. Поэтому было предпринято исследование коллоидно-химических

свойств водно-дисперсионных форм прополиса, в том числе в присутствии различных эмульгаторов.

Прополис не растворим в воде, поэтому его водную дисперсию обычно получают конденсационным методом замены растворителя, а именно – заменой спирта на водную среду. Здесь и далее будем использовать термин «дисперсия», а не «эмульсия», так как прополис дает коллоидную систему с не вполне жидкой дисперсной фазой.

Экспериментальная часть

Для получения водных дисперсий использовали спиртовую настойку прополиса (производства ЗАО «Вифитех») с содержанием экстрактивных веществ 6.9% мас. При перемешивании ее вливали в дистиллированную воду или в водный раствор, моделирующий состав морской воды. В результате была получена серия водных дисперсий с желтоватым оттенком, с концентрацией прополиса: 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 и 2.0% об. или 0.0172, 0.0345, 0.069, 0.1035 и 0.138 г/100 мл.

Раствор, моделирующий состав морской воды, с содержанием солей 2% мас. готовили с использованием товарной «морской соли» (ТУ 9158-001-52476982-2001), он имел следующий солевой состав, % мас.: NaCl – 98.8, CaCl₂ – 0.7, MgSO₄ – 0.25 и K₂SO₄ – 0.25.

В работе использованы смеси неионных эмульгаторов, масло- и водорастворимого, а именно: а) сорбитанмоностеарата (Crill 3) и полисорбата-60 (Tween 60); б) сорбитанмоноолеата (Crill 4) и полисорбата-80 (Tween 80). «Полисорбат-Х» – общее название оксипропилированных эфиров жирных кислот и ангидросорбита. Все ПАВ любезно предоставлены Российским отделением фирмы Croda Chemicals.

Сведения, касающиеся среднего диаметра, распределения по размерам и заряда частиц дисперсии, получали с использованием прибора-анализатора частиц «Delsa Nano C» фирмы Beckman Coulter.

Результаты и их обсуждение

Для получения устойчивой дисперсии в воде или в присутствии электролитов представлялось целесообразным добавить поверхностно-активный эмульгатор (ПАВ). Выбранное ПАВ должно отвечать следующим условиям: оно должно быть нетоксичным и разрешено к использованию в наружных медицинских или косметических препаратах; подходить по гидрофильно-липофильному балансу (ГЛБ). Были выбраны системы классических неионогенных эмульгаторов: а) сорбитанмоностеарата (ГЛБ = 4.7) и полисорбата-60 (ГЛБ = 14.9); б) сорбитанмоноолеата (ГЛБ = 4.3) и полисорбата-80 (ГЛБ = 15.0). Стабильность дисперсий с 1% смесевым эмульгатором и без него оценивали в стеклянных пробирках визуально, в течение 4-х месяцев со дня приготовления.

В результате оценки объемов отслоившихся водной и масляной фаз установлено, что максимум устойчивости дисперсии прополиса в дистиллированной и «морской» воде соответствует массовому соотношению водо- и водорастворимого ПАВ 1 : 9, т.е. смеси ПАВ с ГЛБ, равном 13.9. При этом выяснилось, что как стабилизаторы производные стеариновой кислоты (сорбитанмоностеарат + полисорбат-60) заметно уступают производным олеиновой кислоты (сорбитанмоноолеат + полисорбат-80).

В течение 3–4 суток дисперсии прополиса в дистиллированной воде своего внешнего вида не меняли, и заметного расслоения не происходило. Дисперсия прополиса в «морской» воде тоже сохраняла однородность в течение 2–3 дней. При дальнейшем наблюдении было заметно расслоение, и появлялась более или менее выраженная граница раздела фаз. Происходила коагуляция дисперсии, особенно заметная на стенках стеклянной пробирки.

Образцы дисперсий прополиса с системой эмульгаторов, отвечающей оптимуму ГЛБ, равному 13.9, в течение 4-х месяцев не меняли внешних данных.

Далее исследовали коллоидно-химические свойства двух «постаревших» образцов и двух аналогичных свежеприготовленных образцов дисперсий (в воде и солевом растворе), стабилизированных смесью ПАВ с тем же оптимальным ГЛБ. Средний диаметр частиц, их ζ -потенциал и распределение по размерам исследованы на анализаторе частиц «Delsa Nano C». В основе его действия лежит метод фотон-корреляционной спектроскопии в сочетании с электрофорезом в электрическом поле. Пример обработки данных лазерного светорассеяния показан на рис. 1, а полученные данные сведены в табл. 1.

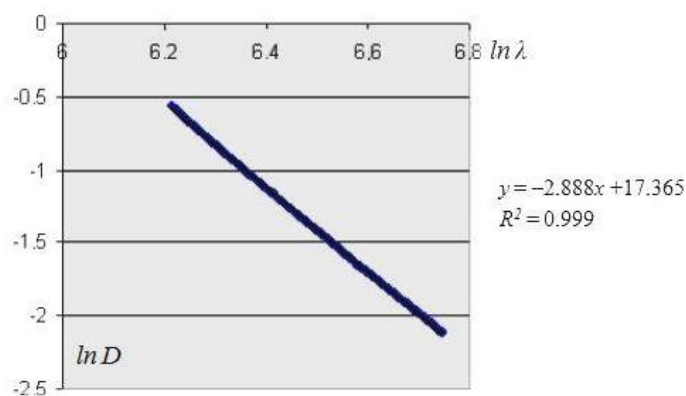


Рис 1. Билогарифмическая зависимость оптической плотности от длины волны для водной дисперсии прополиса (1.0% об. экстракта).

Таблица 1. Средний диаметр, распределение по размерам и заряд частиц (ζ -потенциал) дисперсий прополиса, стабилизированных смесью сорбитанмоноолеат/полисорбат-80 (1 : 9).

Параметры	Дисперсия в дистил. воде		Дисперсия в «морской» воде	
	исходный образец	4 месяца спустя	исходный образец	4 месяца спустя
Диаметр частиц, нм	301	2672	299	1004
Полидисперсность	0.355	0.985	0.232	0.417
ζ -потенциал, мВ	-19.33	-11.80	+8.92	+1.74
Проводимость, Ом ⁻¹	0.129	0.236	22.454	25.289

Результаты исследования показали, что для получения дисперсии прополиса, устойчивой в воде и водном растворе электролитов, наиболее

подходит система масло- и водорастворимого неионогенных эмульгаторов с ГЛБ = 13.9. Это – так называемый «требуемый ГЛБ масла» [7], в

данном случае – прополиса. В наших экспериментах хорошая устойчивость достигалась, когда углеводородные цепи эмульгатора содержали двойную связь (олеоил-производные лучше, чем стеароил-производные). В растворе электролитов, моделирующем состав морской воды, получается однородная, монодисперсная, а потому более устойчивая дисперсия – это особенно заметно в случае «постаревших» образцов, сохраняющих более узкое распределение частиц по размерам (см. табл. 1).

Таким образом, данные измерений среднего диаметра частиц дисперсии прополиса, ее распределения по размерам и заряда частиц позволяют сформулировать следующие выводы:

1. Исходный размер частиц практически не зависит от минерализации воды и составляет ~300 нм. Однако в растворе электролита получается более монодисперсная и потому более устойчивая к коагуляции и расслоению дисперсия.

2. Исходный размер частиц дисперсии про-

полиса всегда практически одинаков. Это свидетельствует о том, что главенствующую роль в диспергировании выполняет не выигрыш свободной поверхностной энергии, обусловленный присутствием ПАВ-эмульгатора, а энергия сольватации спирта, выделяющаяся при его переносе в водную фазу.

3. Укрупнение и осаждение частиц дисперсии прополиса (с ПАВ или без) происходит быстрее в дистиллированной воде, чем в растворе электролитов, моделирующем состав морской воды.

4. Наличие отрицательного заряда частиц в дистиллированной воде и небольшого положительного заряда в «морской» воде, по-видимому, не является существенным препятствием для укрупнения частиц. Основной вклад в устойчивость водной дисперсии прополиса, судя по всему, вносит структурно-механический барьер, который образован толстым адсорбционным слоем неионогенного эмульгатора, сольватированного водой.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Krell R. Value-added products from beekeeping / FAO Agricultural Services Bull. № 124. – Rome: FAO UN, 1996. Ch. 5.
2. Хисматулина Н.З. Апитерапия. – Пермь: Мобиле, 2005. 296 с.
3. Kumazawa S., Hamaoka T., Nakayama T. Antioxidant activity of propolis of various geographic origins // Food Chem. 1987. V. 84. № 3. P. 329–339.
4. Lotfy M. Biological activity of bee propolis in health and disease // Asian Pacific J. Cancer Prev. 2006. V. 7. P. 22–31.
5. Kalogeropoulos N., Konteles S.J., Troullidou E., Mourtzinis I., Karathanos V.T. Chemical composition, antioxidant activity and antimicrobial properties of propolis extracts from Greece and Cyprus // Food Chem. 2009. V. 116. № 2. P. 452–461.
6. Bankova V., Popova M., Bogdanov S., Sabatini A.-G. Chemical composition of European propolis: Expected and unexpected results // Z. Naturforsch. 2002. V. 57. P. 530–533.
7. Эмульсии: пер. с англ. / Под ред. Ф. Шермана. – Л.: Химия, 1972. 448 с.

ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ЭМУЛЬГАТОРОВ И СО-ПАВ

С.В. Жаченков, докторант, И.А. Грицкова, профессор, *С.М. Левачёв, доцент, М. Хаддаж, докторант

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений

им. С.С. Медведева, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: zchachenkovsv@mail.ru

Изучена кинетика образования микроэмульсии стирола в присутствии цетилового спирта, нормального додецилмеркаптана и их смеси.

Показано, что цетиловый спирт и додецилмеркаптан при прочих равных условиях по-разному влияют на интенсивность микроэмульгирования на межфазной границе и скорость полимеризации.

Установлено, что концентрация додецилмеркаптана в месте реакции полимеризации соответствует заданной рецептом полимеризации только в присутствии более поверхностно-активных, чем меркаптан, эмульгаторов.

The kinetics of styrene microemulsion formation in the presence of cetyl alcohol, *n*-dodecylmercaptan (*n*-DDM), and mixtures of both substances under conditions close to the emulsion polymerization was investigated. It was shown that cetyl alcohol and dodecylmercaptan differently influence under similar conditions on the intensity of the microdroplet creation on the phase boundary and on the rate of polymerization. It was shown that the concentration of *n*-DDM in the place of the polymerization corresponds to its value in the polymerization recipe only in the case of presence of more surface-active emulsifiers than *n*-DDM.

Ключевые слова: квазиспонтанное эмульгирование мономера на межфазной границе, адсорбционный слой, со-ПАВ, цетиловый спирт, нормальный додецилмеркаптан, молекулярные массы полистирола, молекулярно-массовое распределение полистирола

Key words: quasispontaneous emulsifying of monomer at the interface surface, adsorption layer, co-surfactant, cetyl alcohol, *n*-dodecylmercaptan, molecular mass of polymer, polystyrene molecular mass distribution.

Отсутствие в литературе однозначной теории, описывающей механизм образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) объясняется сложностью изучения начальной стадии полимеризации из-за одновременно протекающих нескольких процессов.

Это эмульгирование мономера с формированием межфазных адсорбционных слоёв на поверхности частиц, инициирование полимеризации, диспергирование мономера, образование ПМЧ и на их поверхности адсорбционного слоя. Разделить эти стадии, для того чтобы изучить каждую из них подробно, невозможно, так как каждая из них протекает в совокупности с другими.

В связи с этим создают модельные системы, позволяющие наблюдать за изменениями, происходящими на начальной стадии процесса.

Обычно эти исследования проводят в статических условиях, осторожно насаивая органическую фазу (например, ксилол, толуол, стирол и т.п.) на водную, а затем инициируя полимеризацию (в случае использования мономеров, например, стирола).

Этот подход был использован для изучения микроэмульгирования стирола, изопрена, акриловых мономеров на границе раздела фаз при добавлении ПАВ в мономер и в воду и позволил показать роль массопереноса ПАВ в процессе формирования микроэмульсии [1–8].

В данной работе такая схема была использована для изучения влияния *n*- додецилмеркаптана и цетилового спирта, применяемых в качестве регулятора молекулярной массы полимера и со-ПАВ, соответственно, на микроэмульгирование стирола и кинетические закономерности полимеризации стирола в статических условиях.

Полимеризацию проводили в отсутствие кислорода воздуха при температуре 50°C в специально изготовленном градуированном стеклянном реакторе, обеспечивающем возможность изучения кинетики роста слоя микроэмульсии на межфазной границе и скорости полимеризации стирола в статических условиях.

В качестве ПАВ использовали водный раствор калиевого мыла диспропорционированной канифоли (КМ) и парафината калия (ПК), взятых в массовом соотношении, равном 9 : 1, соответственно. Концентрация водного раствора ПАВ составляла 1.75 % масс. в расчете на воду.

В качестве со-ПАВ использовали цетиловый спирт (ЦС), нормальный додецилмеркаптан (*n*-ДДМ), или их смесь, а инициатора – персульфат калия (K₂S₂O₈), концентрация которого составляла 0.23 г/100 мл воды.

Результаты проведённых исследований должны объяснить полученные ранее данные

[3, 6, 7] о несоответствии значений ММ полимеров заданной рецептом полимеризации концентрации регулятора молекулярной массы (меркаптана) и его влиянии на микроэмульгирование мономера и скорость полимеризации.

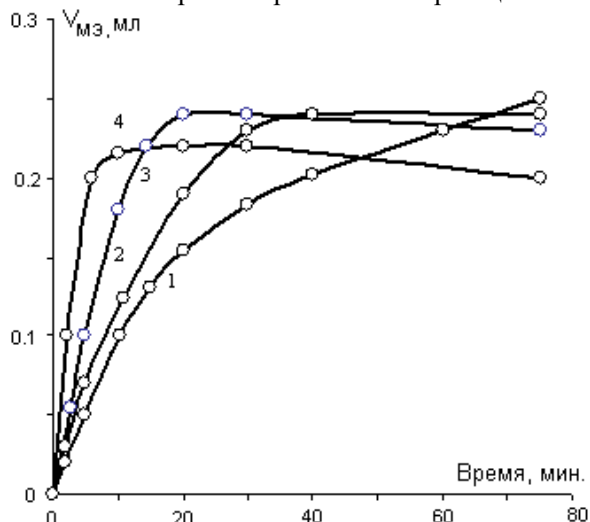


Рис. 1 Изменение объема микроэмульсии на границе раздела (мономер+ЦС)/водный р-р ПАВ. [ПАВ] – (КМ+ПК) – 1.75 г/100 мл воды; 1 – [ЦС] – отсутствует; 2 – [ЦС] – 0.6 масс. % от массы стирола; 3 – [ЦС] – 0.3 масс. % от массы стирола; 4 – [ЦС] – 0.1 масс. % от массы стирола.

На рис. 1 в качестве примера представлены кинетические кривые роста слоя микроэмульсии стирола, содержащего разные концентрации ЦС (в интервале от 0.0 до 0.6 % масс. от массы стирола) на границе раздела фаз в отсутствие инициатора.

Обращает на себя внимание то, что при содержании в мономере 0.1 % масс. ЦС максимальный объем микроэмульсии достигается уже в течение 10 минут, в то время, как в отсутствие спирта аналогичный объем микроэмульсии образуется только через 50 минут выдерживания реакционной системы.

На рис. 2 представлены зависимости скорости роста слоя микроэмульсии стирола на границе раздела фаз от концентрации ЦС и *n*-ДДМ. Видно существенное влияние природы со-ПАВ на характер этой зависимости: если в присутствии ЦС при концентрации, равной 0.10-0.15 масс. % от массы стирола, скорость образования микроэмульсии составляет $40 \cdot 10^{-3}$ мл/мин, то в присутствии *n*-ДДМ – $5.0 \cdot 10^{-3}$ мл/мин.

Нормальный додецилмеркаптан при концентрации 0.2 – 0.3 масс. % от массы стирола в некоторой степени даже подавляет рост слоя микроэмульсии.

При использовании смеси ЦС (от 0.0 до 0.8 масс. % от массы стирола) и *n*-ДДМ (0.1 масс. % от массы стирола) наблюдается экстремальный характер этой зависимости, но максимальное значение скорости роста слоя

микрокапель примерно в 2 раза ниже, чем в случае использования только ЦС.

Полученные результаты можно объяснить тем, что, обладая поверхностно-активными свойствами, и ЦС и *n*-ДДМ принимают участие в формировании адсорбционного слоя на поверхности микрокапель мономера, и таким образом снижается их участие в массообмене между мономерной и водной фазами.

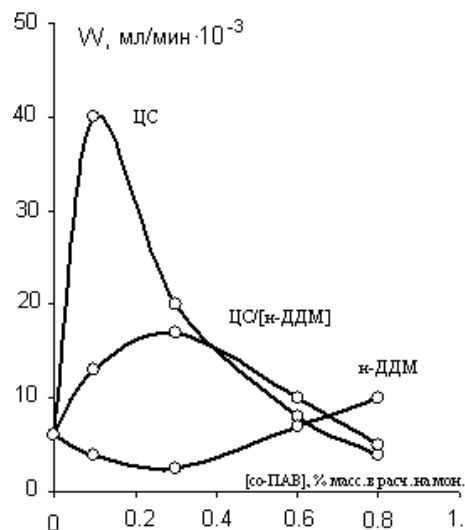


Рис. 2. Зависимость скорости роста слоя микроэмульсии на границе раздела «стирол-водный р-р ПАВ» в присутствии ЦС, *n*-ДДМ и смеси ЦС и *n*-ДДМ.

[ПАВ] – (КМ+ПК)-1.75 г/100 мл воды; [ЦС]:[*n*-ДДМ] – от (0.0:0.1) до (0.8:0.1).

Данные по скорости полимеризации стирола в рассматриваемых условиях и ММР полимеров, полученных при иницировании полимеризации в статической системе при различных концентрациях ЦС и *n*-ДДМ, представлены на рисунках 3 – 5, а также в табл. 1.

Было отмечено, что присутствие в системе ЦС или *n*-ДДМ скорость полимеризации стирола возрастает, но в случае использования ЦС она на 30 % выше.

Зависимость величины ММ полистиролов от концентрации ЦС в стироле носит экстремальный характер. Максимальное значение ММ, равное $1.8 \cdot 10^6$, наблюдается при содержании ЦС – 0.1 масс. % от массы стирола (рис. 3.).

При использовании смеси ЦС с *n*-ДДМ при постоянной концентрации *n*-ДДМ и переменной ЦС характер зависимости ММ от концентрации со-ПАВ изменяется: при концентрации ЦС – 0.1 масс. % от массы стирола, наблюдается минимальное значение ММ (массовое соотношение ЦС/*n*-ДДМ равно 1 : 1, рис. 3).

ММР полимеров приведены на рис. 4 и 5. Видно существенное различие ММР полимеров, полученных в присутствии смеси ЦС с *n*-ДДМ (табл. 1) от ММР полимеров, синтезированных только в присутствии ЦС, обусловленное существенно большим содержанием в полимере

низкомолекулярной фракции, что можно объяснить значительно большей концентрацией *n*-ДДМ в зоне реакции. Это, видимо, обусловлено тем, что ПАВ и ЦС, как более поверхностно-активные, вытесняют *n*-ДДМ с поверхности ПМЧ в зону реакции, тем самым повышая там концентрацию передатчика цепи.

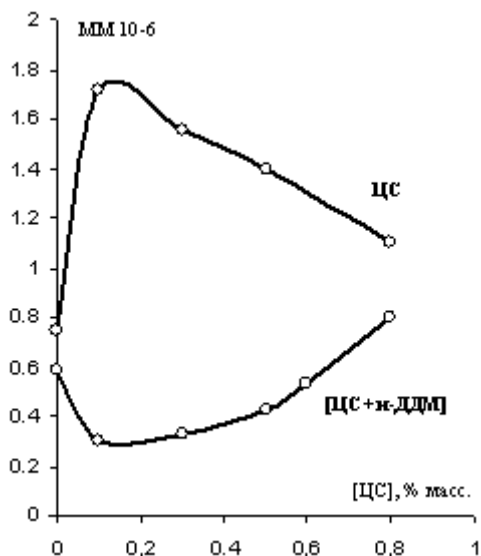


Рис. 3. Изменение молекулярных масс полистирола (M_n), образованного при полимеризации стирола в микроэмульсии, в статических условиях на границе раздела мономер - водный раствор КМ+ПК, при разной концентрации в стирое - ЦС и смеси ЦС с *n*-ДДМ в стироле. [ПАВ] – 1.75 г/100 мл воды; $[K_2S_2O_8]$ – 0.23 г/100 мл воды; [*n*-ДДМ] – 0.1 масс. % от массы стирола.

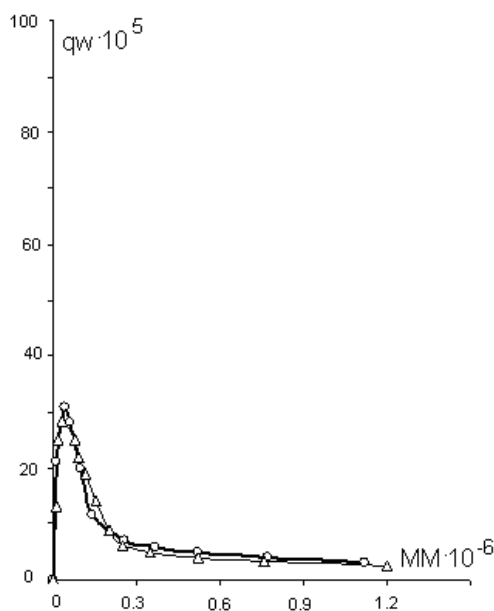


Рис. 4. ММР полистиролов, синтезированных при полимеризации стирола в микроэмульсиях, образующихся в статических условиях на границе раздела мономер - водный раствор ПАВ (КМ+ПК). “—” — в отсутствие добавок; “----” — в присутствии в мономере ЦС – 0.1 масс. % от массы стирола. [ПАВ] – 1.75 г/100 мл воды; $[K_2S_2O_8]$ – 0.23 г/100 мл воды.

Представленные данные указывают на имеющее место взаимное влияние ПАВ и со-ПАВ (ЦС и *n*-ДДМ) при формировании межфазных слоёв ПМЧ.

Таким образом, полученные результаты однозначно указывают на необходимость учёта поверхностно-активных свойств со-ПАВ, что особенно важно, если их роль заключается и в процессе регулирования молекулярной массы полимеров (меркаптаны).

С другой стороны, эти экспериментальные данные показывают на то, что в формировании поверхностного слоя ПМЧ принимают участие все поверхностно-активные компоненты рецептуры полимеризационной системы.

Таким образом, проведенное исследование кинетики образования микроэмульсии стирола в присутствии цетилового спирта, нормального додецилмеркаптана и их смеси в условиях, приближенных к условиям полимеризации стирола в эмульсии, показало, что ЦС, *n*-ДДМ при прочих равных условиях по-разному влияют на интенсивность образования микрокапель на межфазной границе и скорость полимеризации.

Показано, что при полимеризации мономеров в присутствии передатчика цепи, додецилмеркаптана для регулирования ММ полимера необходимо использовать ПАВ с более поверхностно-активными свойствами, чем *n*-ДДМ, для исключения его участия в формировании поверхностного слоя ПМЧ.

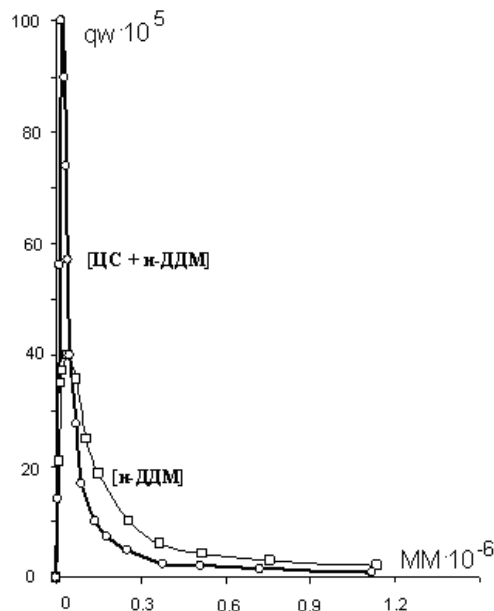


Рис. 5. ММР полистиролов, синтезированных при полимеризации стирола в микроэмульсиях, образующихся в статических условиях на границе раздела мономер - водный раствор ПАВ (КМ+ПК). “—” — в присутствии в мономере *n*-ДДМ – 0.1 масс.% от массы стирола. “----” — в присутствии в мономере смеси со-ПАВ: (ЦС + *n*-ДДМ) – 1 : 1; [ПАВ] – 1.75 г/100 мл воды; $[K_2S_2O_8]$ – 0.23 г/100 мл воды.

Таблица. 1. Молекулярно-массовые параметры полистиролов, синтезированных при полимеризации стирола на границе раздела фаз мономер-водный раствор смеси ПАВ.

параметры	в отсутствие со-ПАВ	[ЦС] – 0.1 масс.% от массы стирола	[<i>n</i> -ДДМ] – 0.1 масс.% от массы стирола	[ЦС+ <i>n</i> -ДДМ] – 0.2 масс.% от массы стирола
M _w	745 748	1 360 215	615 000	638 667
M _n	80 414	101 162	103 000	32 539
M _w /M _n	9.27	13.45	5.99	19.63

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кирютина О.П. Изучение начальной стадии гетерофазной полимеризации стирола: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2008.
2. Вильсон-Политт. Полимеризация стирола в статических условиях: автореф. дис. ...канд. хим. наук. – Варшава, 2001. 24 с.
3. Грицкова И.А., Седакова Л.И., Мурадян Д.С., Синикаев Б.М., Павлов А.В., Праведников А.Н. Топохимия и массоперенос при эмульсионной полимеризации // Доклады АН СССР. 1978. Т. 243. № 2. С. 403–406.
4. Праведников А.Н., Симакова Г.А., Грицкова И.А., Прокопов Н.И. Образование ПАВ на границе раздела фаз в процессе эмульсионной полимеризации // Коллоидн. журн. 1985. Т. 47. № 1. С. 192–194.
5. Бахарванд Х., Капустина А.А., Гжива-Никсиньская И., Оганесян А.А., Грицкова И.А., Нусс П.В., Измайлова В.И. Термодинамические и реологические характеристики межфазной границы раздела мономер/вода при полимеризации стирола в статических условиях, инициированной персульфатом калия // Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 299–303.
6. Яковлева И.М. Влияние условий приготовления эмульсий на их устойчивость в исходных системах и в процессе полимеризации: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1983.
7. Бутарева С.В. Сополимеризация изопрена со стиролом при различном механизме образования полимерно-мономерных частиц: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1988.
8. Вирасурия Г.С. Влияние природы и способа введения ПАВ и соПАВ на коллоидно-химические характеристики эмульсионной системы при полимеризации стирола в статических условиях: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1985.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ДИАНОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАРОК НА КИНЕТИКУ УСАДКИ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ

И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой, Н.В. Апексимов, магистр, А. Н. Трофимов, соискатель, П.В. Суриков, доцент, А.К.Хомяков, старший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: plastmassy@mitht.ru

В работе исследовано влияние молекулярной массы на кинетику усадки при отверждении эпоксидных олигомеров промышленных марок. Показано, что конечная усадка эпоксидных олигомеров практически не зависит от их молекулярных характеристик. Впервые определены значения усадки на разных стадиях процесса гелеобразования эпоксидных олигомеров с различной молекулярной массой. Установлено, что эпоксидные олигомеры и их смеси с низкой молекулярной массой имеют наиболее высокое значение усадки к моменту начала гелеобразования.

Influence of molecular characteristics on the kinetics of contraction of epoxy oligomers and their mixes upon solidification was investigated. The generalised dependences of the volume shrinkage of epoxy oligomers and their mixes on average MW at the time of gelation beginning and gel time were obtained.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, отвердитель, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, объемная усадка, кинетика, гелеобразование.

Key words: epoxy resins, hardener, molecular weight, volume contraction, kinetics, volume shrinkage.

Полимерные материалы на основе эпоксидных смол отличаются уникальным комплексом свойств. Они дешевы, обладают хорошими технологическими свойствами, высокой адгезией ко многим материалам, небольшой усадкой, хорошими электроизоляционными свойствами, химической стойкостью, высокой прочностью и малой ползучестью под нагрузкой.

Диановые эпоксидные олигомеры (ЭО) являются наиболее распространенными среди эпоксидных смол, их производство составляет более 70% от общего выпуска.

Важным показателем ЭО является химическая объемная усадка, которая происходит при отверждении в результате взаимодействия активных функциональных групп ЭО и отвердителя и формирования трехмерной пространственной структуры полимера.

Усадка при отверждении ЭО связана с завершённостью процесса формирования трехмерной структуры и влияет на стабильность размеров и физико-механические свойства полимерных материалов и изделий, а также на остаточные (внутренние) напряжения, возникающие при ограничении деформации полимера. Она связана с изменением свободного объема, плотностью упаковки и макромолекулярной подвижностью. Как правило, в технологии переработки ПКМ стараются уменьшить усадку при отверждении ЭО.

По результатам работ [1–3] объемная усадка ЭО составляет ~ 5 об. %, однако, данных о кинетике усадки при отверждении явно недостаточно. Практически отсутствуют данные о влиянии молекулярной массы, ММР, структурной неоднородности ЭО на кинетику и

конечную усадку. Ранее в работе [4] были изучены реокинетические зависимости отверждения ЭО и установлены характерные времена процесса гелеобразования при формировании трехмерной структуры полимера. Представляло интерес установить связь между реокинетическими параметрами и кинетическими параметрами усадки при отверждении и формировании трехмерных структур ЭО с разными молекулярными массами.

В настоящей работе приведены данные о кинетике усадки и конечной усадке диановых ЭО с разными молекулярными характеристиками.

В качестве объектов исследования использовали выпускаемые отечественной промышленностью ЭО марок ЭД-20, ЭД-16 и ЭД-8 (ГОСТ 10587-84), а также импортные образцы марок DER-330 и DER-332 (фирма Dow Chemical). Выбор марок ЭО обусловлен их существенным различием по ММ_{ср}, ММР и содержанию 1-ой фракции в фракционном составе ЭО. Данные по молекулярным характеристикам ЭО промышленных марок приведены в работах [5, 6]. В качестве отвердителя ЭО использовали выпускаемый промышленностью жидкий алифатический отвердитель аминного типа – триэтилентетрамин (ТЭТА) (фирма Dow Chemical), содержащий две первичные и две вторичные аминогруппы, что обуславливает формирование при отверждении ЭО трехмерной пространственной структуры. Количество вводимого отвердителя рассчитывали, исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов.

Кинетику объемной усадки в ходе отверждения ЭО исследовали методом дилатометрии с

использованием разборного стеклянного дилатометра с градуированным капилляром с ценой деления – 0.01 мл. В качестве измерительной жидкости применяли высококипящее низковязкое минеральное масло марки И-8А, которое практически не взаимодействует с ЭО и отвердителем. Для снижения адгезии ЭО к стенкам дилатометра их обрабатывали парафиновой смазкой «Gruber Care».

Кинетику усадки определяли при следующем ступенчатом режиме отверждения ЭО: 1-ая стадия – при 25°C в течение 24 часов (усадка – Y_{25}); 2-ая стадия – при 50°C в течение 6 часов (Y_{50}) и 3-я стадия – при 80°C в течение 4 часов (конечная усадка – Y_k). Все стадии процесса отверждения проводили в изотермическом режиме. Значения усадки ЭО фиксировали также при разных временах гелеобразования (при $t_{нг} - Y_{нг}$ и $t_r - Y_r$), полученных из работы [4]. Для высоковязкого ЭО марки ЭД-16 и твердого ЭД-8 кинетические кривые отверждения при 25°C получить не удастся, и поэтому исследовали усадки их смесей с низковязким ЭО марки DER-330.

В работе изучали плотность и температуру стеклования образцов полимеров, полученных на разных стадиях процесса отверждения (при 25, 50 и 80°C). Температуру стеклования ($T_{ст}$) отвержденных ЭО определяли термомеханическим методом на приборе УИП-70. Плотность (ρ) исходных жидких ЭО и отвердителя находили пикнометрическим методом, а отвержденных образцов – методом гидростатического взвешивания (после отверждения при 25 – ρ_{25} , 50 – ρ_{50} и 80°C – ρ_k).

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые объемной усадки ЭО промышленных марок DER-332 и ЭД-20, которые различаются по $MM_{ср}$ – 340 и 403, числом фракций – 1 и 3 и содержанием 1-ой низкомолекулярной фракции – 99.1 и 81 масс. %, соответственно. На кривой стрелкой указано время гелеобразования, полученное из работы [4].

Аналогичные кинетические кривые усадки были получены для всех изученных ЭО и их смесей.

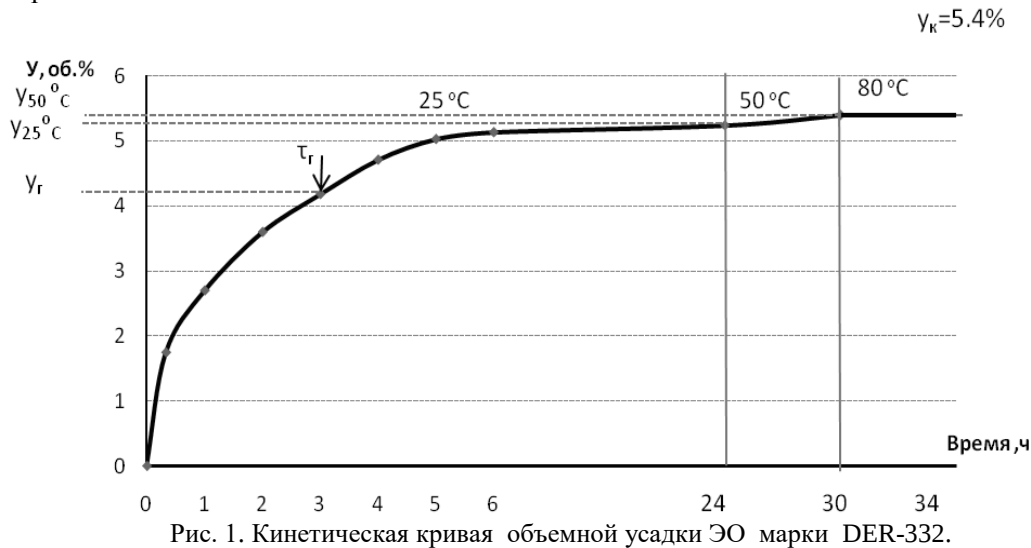


Рис. 1. Кинетическая кривая объемной усадки ЭО марки DER-332.

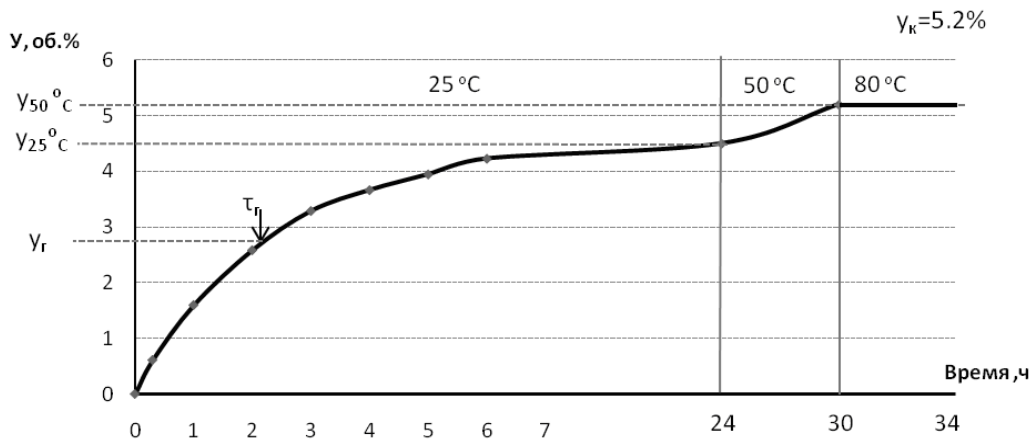


Рис. 2. Кинетическая кривая объемной усадки ЭО марки ЭД-20.

Как видно из рис. 1 и 2 зависимости носят нелинейный характер, а основная усадка проходит за первые 6 часов отверждения (78 – 94 об. %).

Начальный участок (до 6 часов), хорошо описывается экспоненциальной зависимостью и в ее координатах может быть линеаризован. Конс-

танта k_y , полученная по этим зависимостям, почти не зависит от эпоксидного числа и составляет приблизительно $6.5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Исключение составляет ЭО марки DER-332, который является практически чистым диглицидиловым эфиром бисфенола А (ДГЭБА) ($k_y = 8.8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$).

Кинетика усадки ЭО на первых стадиях отверждения (до точки гелеобразования) хорошо коррелирует с данными по кинетике расхода функциональных групп при прохождении химических реакций [2].

Отверждение ЭО при 25°C в течение 24 часов практически приводит к завершению процесса усадки. Доля Y_{25} в общей конечной усадке достигает 86 - 96%. Величина усадки Y_{25} зависит от молекулярной массы ЭО и чем меньше MM_{cp} , тем больше усадка.

Небольшой вклад в конечную усадку (не более 10-15%) наблюдается при прогреве композиций при 50°C в течение 6 часов (Y_{50}), а при дальнейшей термообработке при 80°C

усадка практически не изменяется (табл. 1).

Следует отметить, что более высокие значения конечной усадки (5.4 об. %) и плотности (1.185 г/см^3) были получены для образцов ЭО с наименьшей молекулярной массой и наибольшим содержанием 1-ой низкомолекулярной фракции – для ЭО марки DER-332.

Однако молекулярные характеристики ЭО практически слабо влияют на конечную усадку при отверждении, которая находится в пределах от 5.0 до 5.4% для всех изученных систем. Таким образом, конечная усадка для всех систем находится в пределах 10%-ой ошибки и составляет $\sim 5.2 \pm 0.2 \text{ об. \%}$.

На основании полученных результатов можно предположить, что молекулярная масса ЭО является существенным фактором, который определяет кинетику и величину усадки и, соответственно, плотность полученного полимера только на начальных стадиях процесса отверждения (до гелеобразования).

Таблица 1. Усадка ЭО и их смесей в процессе отверждения.

Состав ЭО и их смесей, масс. %					MM_{cp}	η при 20°C, Па·с	Время, мин.		Усадка, %		Y_{25} , %		Y_{50} , %	Y_k , %
DER-332	DER-330	ЭД-20	ЭД-16	ЭД-8			$t_{нг}$	t_r	$Y_{нг}$	Y_r	за 6ч	за 24ч		
100	-	-	-	-	346	9	125/101	230/186	3.2 (59%)	4.3 (79%)	5.1 (94%)	5.2 (96%)	5.4 (100%)	5.4
-	100	-	-	-	364	11	65/53	120/97	2.1 (39%)	3.2 (60%)	4.4 (85%)	4.8 (91%)	5.3 (100%)	5.3
-	-	100	-	-	403	20	34/28	90/73	1.1 (21%)	2.3 (44%)	4.3 (83%)	4.6 (88%)	5.2 (100%)	5.2
-	60	-	40	-	476	65	31/26	80/59	0.9 (17%)	2.0 (39%)	4.3 (85%)	4.5 (88%)	5.1 (100%)	5.2
-	70	-	-	30	632	287	22/18	60/48	0.7 (14%)	1.8 (35%)	4 (78%)	4.4 (86%)	5.1 (100%)	5.1

Примечание: Время при 20/25°C; в скобках указана доля усадки (в %) от Y_k .

Установлено, что прогрев образцов при 80°C практически не оказывает влияния на усадку, но приводит к повышению температуры стеклования, что связано с прохождением физико-химических процессов по совершенствованию пространственной структуры полимера (табл. 2). Однако в указанных условиях не были достигнуты значения максимальной температуры стеклования ЭО систем.

После точки гелеобразования реакция отверждения ЭО контролируется диффузионными процессами и не описывается кинетическими уравнениями реакции отверждения [2]. В этом случае полнота (степень) и время отверждения ЭО хорошо контролируются по изменению диэлектрической проницаемости (молекулярной и групповой подвижности) в процессе отверждения [2].

Таблица 2. Температуры стеклования ЭО и их смесей.

Конечная температура отверждения, °C	Температура стеклования ЭО и их смесей, °C				
	DER-332	DER-330	ЭД-20	DER-330(60) + ЭД-16 (40 масс. %)	DER-330(75) + ЭД-16 (25 масс. %)
25	70	60	50	55	63
50	77	80	75	75	85
80	88	90	85	95	98
120	100	103	98	102	105

Важным технологическим параметром полимерных связующих на основе ЭО является «время жизни», в пределах которого возможна переработка ПКМ. Этот параметр характеризуется временем начала гелеобразования ($t_{нг}$). При значениях времени, превышающих время гелеобразования (t_g), композиция полностью теряет текучесть и перерабатываемость. Значения времен $t_{нг}$ и t_g были определены в работе [4].

В табл. 1 приведены усадки ЭО и их смесей при времени $t_{нг}$ и t_g . Обобщенные зависимости $U_{нг}$ и U_g от $MM_{ср}$ ЭО представлены на рис. 3.

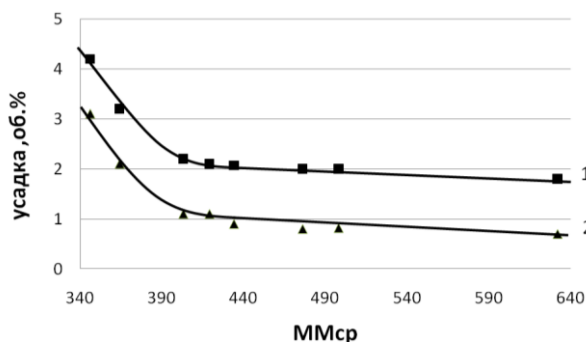


Рис. 3. Зависимость объемной усадки для ЭО и их смесей от $MM_{ср}$ (1 – U_g ; 2 – $U_{нг}$).

На данных кривых можно выделить два участка: первый участок, где усадки изменяются с большой скоростью от $MM_{ср}$ (от 340 до 420 г/моль) и второй участок, на котором усадки практически не зависят от $MM_{ср}$ (от 420 до 630 г/моль).

Зависимости $U_{нг}$ и U_g от $MM_{ср}$ симбатны относительно друг друга, что позволяет судить о едином механизме отверждения ЭО на начальных стадиях процесса, и имеют нелинейный характер. При молекулярных массах более 400 эти усадки практически не изменяются с ростом $MM_{ср}$ до 630 и более. Наибольшие усадки наблюдаются при $MM_{ср}$ равной 340 для ЭО марки DER-332. При увеличении $MM_{ср}$ от 340 до 400 усадки – $U_{нг}$ и U_g снижаются в 2-3 раза. Однако, уменьшение усадки в точке геле-

образования (U_g) и, соответственно, ее доли в общей усадке могут привести к росту остаточных напряжений в отвержденном материале. В технологии переработки полимерных связующих на основе ЭО и ПКМ, наоборот, следует повышать долю усадки при t_g (U_g), тогда уровень остаточных напряжений будет снижаться вследствие быстрой релаксации, благодаря высокой молекулярной подвижности до точки гелеобразования. Последующие небольшие усадки после точки гелеобразования не смогут резко увеличить остаточные напряжения в структуре отвержденного полимера. При низких молекулярных массах ЭО – от 340 до 360 (марки DER-332 и DER-330) достигаются максимальные относительные усадки при t_g – $U_g \approx 65-79$ об. % от U_k . Так как большая часть усадки проходит до точки гелеобразования, где система теряет подвижность, можно предположить, что это приведет к снижению остаточных напряжений при отверждении связующих на основе ЭО марки DER-332 и DER-330.

Обобщенные зависимости (рис. 3) усадки на начальных стадиях процесса отверждения (до гелеобразования) от $MM_{ср}$ и данные работы [4] по реокINETИКЕ ЭО позволяют прогнозировать технологические параметры процессов переработки для ЭО с различными молекулярными характеристиками и их смесей.

Таким образом, в работе получены данные о влиянии молекулярной массы на кинетику усадки при отверждении ЭО промышленных марок. Показано, что конечная усадка ЭО практически не зависит от их молекулярных характеристик. Впервые получены обобщенные зависимости усадки при $t_{нг}$ и t_g от молекулярной массы ЭО. Установлено, что ЭО и их смеси с низкой молекулярной массой (до 360) имеют наиболее высокие значения усадки к моменту начала гелеобразования (до 79 % от конечной усадки), что позволяет получать ПКМ с низким уровнем остаточных напряжений и высокими физико-механическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров. – М.: Наука, 1998. 470 с.
2. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. – М.: Наука, 2008. 269 с.
3. Бабаевский П.Г. Отверждающиеся олигомер – олигомерные и олигомер-полимерные композиции // Пластические массы. 1981. № 4. С. 37–41.
4. Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Зарубина А.Ю., Щеулова Л.К., Трофимов А.Н. Обобщенные зависимости влияния молекулярных характеристик и гетерогенности структуры эпоксидных олигомеров и их смесей на вязкостные и реокINETИЧЕСКИЕ свойства // Пластические массы. 2010. № 9. С. 3–7.
5. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Щеулова Л.К., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 87–90.
6. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Симонов-Емельянов И.Д., Щеулова Л.К., Кандырин Л.Б. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства // Пластические массы. 2009. № 9. С. 3–6.

АНАЛИЗ НАРКОТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ЛАТЕКСНОЙ АГГЛЮТИНАЦИИ

Н.М. Солодухина, аспирант, *М.А. Мягкова, профессор,

*Т.В. Абраменко, старший научный сотрудник, И.А. Грицкова, профессор

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных веществ им. С.С. Медведева,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка

e-mail: naadya@mail.ru

Метод латексной агглютинации положен в основу разработки экспресс-определения трех наиболее распространенных наркотических веществ в физиологических жидкостях человека, относящихся к группам опиатов, каннабиноидов, барбитуратов. Созданные тест-системы позволяют надежно, быстро, с высокой достоверностью и минимальными затратами установить факт употребления наркотических субстанций указанных групп.

The method of latex agglutination was used to develop express diagnostics of the most extended groups of drugs (opiates, cannabinoides and barbiturates). The new reliable, quick and low-cost method of diagnostics confirms the drug abuse intoxication for the groups of the substances mentioned above.

Ключевые слова: латексная агглютинация, полистирольные микросферы, морфин, каннабиноиды, барбитураты, методы диагностики низкомолекулярных соединений.

Key words: latex agglutination, polystyrene microspheres, morphine, cannabinoid, barbiturate, diagnostics of low-molecular compounds.

Проблема наркомании в России очень актуальна. Не более двадцати лет назад наркомания была редкой болезнью, но на сегодняшний день она приобрела масштабы катастрофической эпидемии. Число наркоманов в стране, в особенности наркоманов молодого возраста, неуклонно увеличивается. Следствием является рост преступности, связанный с употреблением наркотиков, смертность среди молодежи.

Диагностика была и остается важнейшей частью комплексных мер по предупреждению и борьбе с наркозависимостью в России.

Для определения низкомолекулярных наркотических веществ, в том числе опиатов, каннабиноидов, барбитуратов, используют широкий круг методов. Среди них наиболее важное место занимают методы иммуноанализа, такие как иммунохроматографический (ИХА) [1], иммуноферментный (ИФА) [2, 3], поляризационно-флуоресцентный (ПФИА) [4, 5] методы, иммуноэлектрофорез [6, 7], иммунорадиометрический анализ (ИРМА).

Перспективным направлением для исследователей является поиск новых неизотопных способов иммунохимического анализа, которые не требуют дорогостоящего приборного оснащения и могут использоваться в полевых условиях.

Таким требованиям удовлетворяет метод, основанный на реакции латексной агглютинации, заключающийся в протекании высокоспецифической реакции между антигеном и антителом, один из которых иммобилизован на поверхности полимерных микросфер. В результате агглютинации образуются комплексы, раз-

меры которых во много раз превышают размеры исходных полимерных частиц, что может быть зафиксировано различными методами, в том числе и визуально. Метод используется для скрининг-диагностики, включает выявление различных биомолекул: как белков, так и соединений низкомолекулярного ряда. Данный способ анализа имеет преимущества по сравнению с другими иммунохимическими видами определения. Он отличается простотой исполнения, позволяет одновременно анализировать несколько проб, не включает предварительную обработку анализируемого объекта, исследование не требует высоких материальных затрат. Диагностические тест-системы, полученные на основе полимерных микросфер и работающие по принципу латексной агглютинации, выпускают многие коммерческие зарубежные фирмы. Потребность в создании отечественных диагностикомов подобного типа чрезвычайно велика.

Метаболиты наркотических веществ в моче сохраняются в течение 1-3 суток после последнего употребления. Таким образом, с помощью тест-систем определения наркотических веществ и их метаболитов в моче возможно установить факт приема наркотиков в течение последних нескольких суток.

Цель настоящего исследования состоит в разработке эффективного иммунохимического метода определения наркотических веществ (опиатов, каннабиноидов, барбитуратов) в физиологической жидкости человека (моче) на основе реакции латексной агглютинации с использованием функциональных полистирольных микросфер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали функциональные полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам со средним диаметром 0.6 мкм. Их получали в присутствии поверхностно активного вещества α,ω -бис[10-карбоксидецил]-полиметилсилоксана, нерастворимого в водной фазе эмульсии и несовместимого с образующимся раствором, в качестве инициатора использовали персульфат калия. В присутствии такого типа ПАВ образуются полимерные микросферы типа «ядро-оболочка», что позволяет фиксировать в межфазном слое полимерных микросфер определенное количество карбоксильных групп, необходимых для модификации поверхности частицы.

Антитела кроличьи, специфичные к морфину, дельта-9-тетрагидроканнабинолу (ТГК), 5-этил-5-изоамилбарбитурату натрия (барбитамилу) с исходным разведением 1:3000, 1:2000, 1:1000, соответственно, получены ранее [8].

Конъюгированные антигены производных наркотических веществ (морфина, барбитамилу, дельта-9-тетрагидроканнабинола), ковалентно связанных с овальбумином, получены ранее [9, 10].

В работе использовали водорастворимый 1-этил-3(3'-диметиламинопропил)карбодиимид, неорганические соли и гидроксид натрия квалификации «х.ч.» («Реахим», Россия), фильтр нитроцеллюлозный с диаметром пор 0.2 мкм (Schleicher and Schuell, Германия).

Для оценки диагностической значимости разработанного метода исследования и проверки достоверности результатов анализа, полученных на основе новых иммунохимических латексных тест-систем, были использованы образцы мочи пациентов, предоставленные наркодиспансером № 1, г. Москва.

Сравнительный анализ указанных проб проводили тест-полосками: «Иммунохром-морфин-экспресс», «Иммунохром-марихуанна-экспресс» и «ИХА-барбитураты-фактор» российских производителей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для разработки метода анализа опиатов, барбитуратов, каннабиноидов с помощью метода латексной агглютинации были получены иммунохимические реагенты: конъюгаты полимерных микросфер, модифицированные низкомолекулярными наркотическими веществами, связанными с белковой матрицей (овальбумином). Латексные конъюгаты синтезировали с помощью стандартного карбодиимидного метода с использованием водорастворимого 1-этил-3(3'-диметиламинопропил)карбодиимида [11].

Был проведен подбор условий для кова-

лентного связывания функциональных групп конъюгированных антигенов и полимерных микросфер. При этом изменяли соотношение компонентов реакции и оценивали эффективность проведения анализа методом латексной агглютинации.

Ниже перечислены параметры, при изменении которых достигалось увеличение эффективности проведения анализа в модельных тест-системах:

- 1) концентрация полимерной суспензии;
- 2) количество моль гаптена, приходящееся на 1 моль белка в белковом конъюгате;
- 3) степень разведения кроличьих антител, специфичных к выбранному наркотическому веществу.

Реализованы оптимальные условия: 4% латексная суспензия, соотношение моль морфина/моль овальбумина = 0.0634, моль барбитамилу/моль овальбумина = 0.0276, моль ТГК/моль овальбумина = 0.021, степень разведения кроличьих антител, специфичных к морфину в концентрации 0.1 % 1/8-1/64, специфичных к ТГК в концентрации 0.1 % 1/16-1/512, специфичных к барбитамилу в концентрации 1 % 1/256-1/512.

Выбор рабочего диапазона разведений для антител кроличьих, специфичных к морфину, барбитуратам и каннабиноидам, проводили с помощью метода прямой латексной агглютинации.

При проведении анализа гаптенных перечисленных выше наркотических веществ определяли эффективность модельных тест-систем по следующим параметрам:

- 1) чувствительность;
- 2) срок сохранения диагностической эффективности тест-системы.

Чувствительность каждого модельного диагностикума проверяли с помощью метода ингибирования латексной агглютинации. Реакцию латексной агглютинации по торможению проводили с пробами, содержащими двукратно снижающиеся концентрации исследуемого вещества. В качестве контроля использовали фосфатно-солевой буферный раствор. Время проведения реакции составляло от 2 до 5 мин.

Результаты прямой и обратной агглютинации определяли визуально по появлению творожистого белого осадка в конечном растворе, что явно отличалось от картины, наблюдаемой в контрольном растворе, где осадка не образовывалось. Фиксировали результат с помощью метода «четыре плюса», знак минус ставился в случае полного отсутствия образования осадка.

Результаты по определению чувствительности модельных диагностических систем, созданных на основе полистирольной карбокси-

лированной полимерной суспензии, для определения наркотических веществ (морфина,

барбамила, дельта-9-тетрагидроканнабинола) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Чувствительность диагностических систем, основанных на реакции латексной агглютинации.

Исследуемое наркотическое вещество	Чувствительность реакции латексной агглютинации для исследуемого вещества, нг/мл
Морфин	300
Барбамил	300
Дельта-9-тетрагидроканнабинол	150

Для оценки диагностической значимости разработанного метода анализа с применением новых тест-систем было выполнено сравнительное определение проб физиологической жидкости человека (мочи) на содержание в них морфина, барбамила, дельта-9-тетрагидроканнабинола. Оценку проводили описанным выше методом латексной агглютинации. Исследовали содержание каждого наркотика в 5 образцах мочи пациентов.

Одновременно образцы биоматериала проверяли на содержание морфина, барбамила, дельта-9-тетрагидроканнабинола двумя независимыми методами: методом иммуноферментного анализа (ИФА) и методом иммунохроматографического анализа (ИХА).

Сравнительные результаты подтверждения диагностической значимости применения в анализе разработанных тест-систем приведены в табл. 2.

Таблица 2. Подтверждение диагностической значимости разработанных тест-систем.

№	Содержание гаптена по данным ИФА, нг/мл	Результат исследования иммунохроматографическим методом	Результат исследования методом латексной агглютинации
1	150	-	-
2	300	+	+
3	70	-	-
4	-	-	-
5	-	-	-
6	300	+	+
7	100	-	-
8	-	-	-
9	350	+	+
10	-	-	-
11	50	-	-
12	-	-	-
13	-	-	-
14	150	+	+
15	100	-	-

Данные анализа, представленные в таблице, показывают, что в образцах мочи с отрицательными результатами на наличие наркотических веществ, исследованных методами ИФА и ИХА, не наблюдалось ингибирования реакции латексной агглютинации (РЛА).

В образцах мочи, где методом ИФА определили содержание морфина или барбамила ≥ 300 нг/мл, отмечено явное ингибирование РЛА. В остальных случаях ингибирования РЛА не наблюдалось.

В образцах мочи, где методом ИФА определили содержание каннабиноидов ≥ 150 нг/мл, также наблюдали ингибирование РЛА. В других случаях ингибирования РЛА не отмечено.

Таким образом, разработанная методика исследования может быть использована на прак-

тике, так как установлено совпадение результатов анализа в 99.5% случаев с подтверждающими независимыми методами определения.

ВЫВОДЫ

1. В результате работы были получены иммунохимические реагенты для проведения исследования физиологических жидкостей человека на предмет содержания опиатов, барбитуратов и каннабиноидов – конъюгаты полимерных микросфер, модифицированные низкомолекулярными наркотическими веществами, связанными с белковой матрицей.

2. Разработан метод исследования физиологических жидкостей человека на предмет содержания опиатов, барбитуратов и каннабиноидов на основе реакции латексной агглютинации.

3. Созданы и апробированы экспресс-тест-системы на основе метода латексной агглютинации для определения морфина, барбитуратов и каннабиноидов в физиологических жидкостях человека. Чувствительность разработанных тест-систем составила 300 нг/мл для

определения морфина и барбитуратов, 150 нг/мл для определения каннабиноидов. Тест-система по моче позволяет выявить факт употребления психотропных веществ в течение 3-х суток с момента последнего употребления.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Воронин А.В., Шаталаев И.Ф., Воеводина Т.В., Пурыгин П.П. Идентификация морфина и кодеина методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии в химико-токсикологических исследованиях // Вестник СамГУ. 2007. № 6 (56). С. 385–392.
2. Кишкун А.А. Иммунологические исследования и методы диагностики инфекционных заболеваний в клинической практике. – М.: Мед. информ. агентство, 2009. 712 с.
3. Егоров А.М., Осипов А.П., Дзантиев Б.Б., Гаврилова Е.М. Теория и практика иммуноферментного анализа. – М.: Высшая школа, 1991. 288 с.
4. Катаев С.С., Зеленина Н.Б., Оборин Д.Б., Малкова Т.Л. Применение метода флюоресцентно-поляризованного иммуноанализа для выявления опиатов в крови // Суд.-мед. экспертиза. 2006. № 1. С. 20–24.
5. Mahler M., Ngo J.T., Schulte-Pelkum J., Luettich T., Fritzler M.J. Limited reliability of the indirect immunofluorescence technique for the detection of anti-Rib-P antibodies // Arthritis Res. & Therapy. 2008. V. 10. № 68. P. 131–136.
6. Bando S., Oishi K. The detection for *Streptococcus pneumoniae* antigen // [Nippon Rinsho](#). 2010. V. 6. P. 169–171.
7. Kelsey M.C., Reed C.S. Countercurrent immunoelectrophoresis: Improved detection of pneumococcal capsular antigens in sputum by incorporation of a carboxylated derivative of phenyl boronic acid // J. Clin. Pathol. 1979. V. 32. № 9. P. 960–962.
8. Мягкова М.А., Морозова В.И., Валуев Д.И. Создание иммунохимических диагностических тест-систем для выявления лиц, злоупотребляющих наркотическими препаратами // Здравоохранение Башкартостана. 2002. № 2. С. 156–158.
9. Демерчян Ш.А., Петроченко С.Н., Копоров Д.С., Мягкова М.А., Абраменко Т.В., Фурсова А.Д., Смирнов А.В., Воложин А.В. Разработка иммуноферментного анализа иммуноглобулинов класса А, связывающих производные опиатов, каннабиноидов, амфетаминов в слюне и сыворотке крови у больных наркоманией // Биотехнология. 2007. № 2. С. 91–96.
10. Даньков Ю.В., Полевая О.Ю., Мягкова М.А. Твердофазный ИФА количественного определения барбитуратов // Суд.-мед. экспертиза. 1993. Т. 36. № 1. С. 39–42.
11. Солодухина Н.М., Абраменко Т.В., Мягкова М.А., Грицкова И.А. Латексные микросферы для определения морфина в физиологических жидкостях человека // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 2. С. 55–59.

ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИИ

М. Хаддаж, докторант, С.В. Жаченков, докторант,

И.А. Грицкова, профессор

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им С.С. Медведева,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: zchachenkovsv@mail.ru

Введение ионогенных и неионных эмульгаторов в разные фазы системы существенно влияет на коллоидно-химические характеристики ПАВ, на свойства исходной эмульсии, на кинетические параметры полимеризации стирола, и на размер латексных частиц и их распределение по размерам.
The introduction of ionic and non-ionic surfactants in different phases of the system significantly influences the colloidal-chemical characteristics of surfactants, the properties of the initial emulsion, the kinetics of styrene polymerization, the size of latex particles and their size distribution.

Ключевые слова: ПАВ, разное введение, стирол, эмульсионная полимеризация, межфазное натяжение, микроэмульсия, латексные частицы.

Key words: surfactants, different surfactant introduction, styrene, emulsion polymerization, interfacial tension, microemulsions, initial stage, latex particles.

Эмульсионная полимеризация протекает в сложной многокомпонентной системе, в которой одновременно имеют место несколько физических и химических процессов. Это: диспергирование мономера, перераспределение эмульгатора между мономерной и водной фазами согласно растворимости, распад инициатора на радикалы, микроэмульгирование мономера, иницирование полимеризации.

Все эти процессы влияют на механизм образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), их диаметр, распределение частиц по размерам (РЧР) и на молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение полимера (ММР) [1–10].

В данной работе изучено влияние способа получения эмульсии на механизм формирования ПМЧ и кинетические закономерности полимеризации стирола. В качестве эмульгаторов использовали ионогенные – алкилсульфонат натрия (Е-30), диоктилсульфосукцинат натрия (ДССН), и неионные – оксиэтилированные полипропиленгликоли (плуроник, F-68 и проксанол-228) и оксиэтилированный цетиловый спирт (Ц-20).

Эмульсии мономера получали механическим перемешиванием водного раствора эмульгатора и мономера, а также раствора или дисперсии ПАВ в мономере с водой.

Предварительно для всех ПАВ были определены коэффициенты распределения ($K_{\text{расп}}$) в виде соотношения равновесных концентраций эмульгаторов в стироле и в воде ($K_{\text{расп}} = C_{\text{м}}/C_{\text{в}}$) (табл. 1).

Таблица. 1. Коэффициенты распределения ($K_{\text{расп}}$) эмульгаторов.

ПАВ	ДССН	F-68	Е-30	Ц-20
-----	------	------	------	------

$K_{\text{расп}}$	0.20	0.01	10^{-4}	0.12
-------------------	------	------	-----------	------

Полученные значения $K_{\text{расп}}$ показывают, что все эмульгаторы лучше растворимы в воде.

Данные по изменению динамического межфазного натяжения на границе мономер/вода при введении эмульгаторов Е-30, Ц-20 и F-68 в разные фазы эмульсионной системы показаны на рис. 1.

Наиболее эффективно понижает межфазное натяжение на границе стирол/вода анионоактивный эмульгатор Е-30 (до 3 мН/м), при этом межфазное натяжение на границе водный раствор неионного ПАВ (Ц-20)/стирол составляет 17 мН/м (кривые на рис. 1 и 2). По изотермам поверхностного натяжения определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ), поверхностная активность (G), максимальная адсорбция (Γ_{max}), минимальная площадь, занимаемая молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое (S_{min}), работа адсорбции (W).

Видно (рис. 1, 2, табл. 2), что при введении эмульгаторов в мономер, то есть при создании неравновесных условий на границе стирол/вода в присутствии как ионогенного эмульгатора Е-30, так и неионного Ц-20, значительно увеличивается величина предельной адсорбции и работа адсорбции. Значение поверхностной активности для ионогенного ПАВ на порядок выше значений его поверхностной активности в равновесных условиях (при введении ПАВ в воду), а для неионного эмульгатора, Ц-20, они отличаются примерно в 4 раза.

Например, полипропиленгликоль (F-68) преимущественно растворим в воде, и введение его в мономер должно приводить к интенсивному перераспределению данного ПАВ в воду.

$K_{\text{расп}}$ для F-68 равен 0.01. Эмульгатор F-68 обладает высокой поверхностной активностью и понижает σ_1 на границе с воздухом до 46

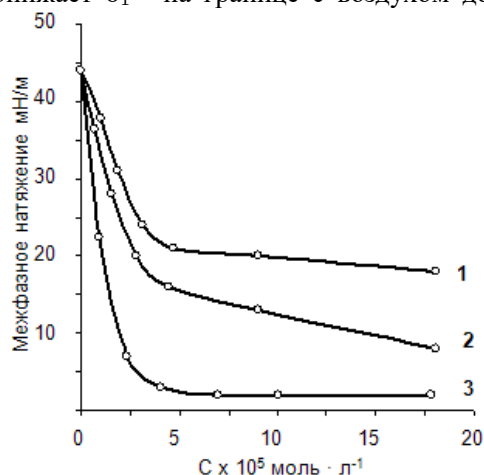


Рис. 1. Изменение межфазного натяжения на границе раздела мономер: водная фаза.

Эмульгатор: 1 – F-68 введен в водную фазу; 2 – F-68 введен в стирол; 3 – E-30 введен в стирол.

мН/м, $\sigma_{1,2}$ на границе стирол/водный раствор F-68 – до 18 мН/м, а на границе стирольный раствор F-68/вода – до 8 мН/м.

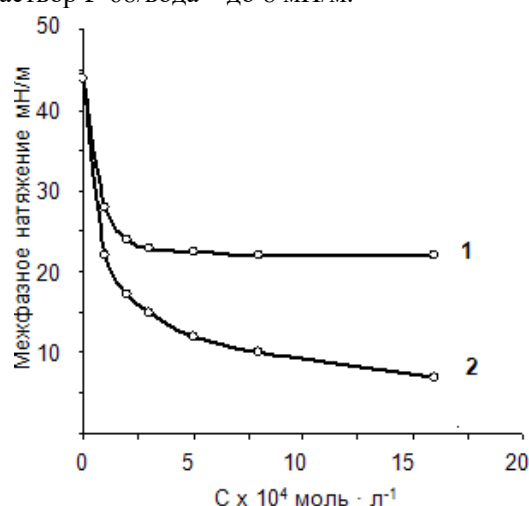


Рис. 2. Изменение межфазного натяжения на границе раздела мономер: водная фаза.

Эмульгатор Ц-20 введен: 1 – в водную фазу; 2 – в стирол.

Таблица. 2. Коллоидно-химические свойства ПАВ при различных способах их введения в систему.

Способ введения ПАВ*	ККМ · 10 ⁴ моль · л ⁻¹	G · 10 ³ Дж · м · моль ⁻¹	S _{min} нм ²	Γ _{max} · 10 ⁶ моль · м ⁻²	W кДж · моль ⁻¹
F-68					
в водную фазу	0.4	0.9	7.13	0.23	1.92
в стирол	—	1.2	3.51	0.47	0.46
ДССН					
в водную фазу	0.1	0.6	0.30	5.51	2.85
в стирол	—	0.4	0.29	5.72	2.18
E-30					
в водную фазу	21	0.03	0.40	4.50	20.0
в стирол	—	0.28	—	13.7	28.0
Ц-20					
в водную фазу	5	0.1	1.50	1.0	18.0
в стирол	—	0.39	—	16.0	29.0

*) [ПАВ] – 4 % масс. в расчете на водную фазу.

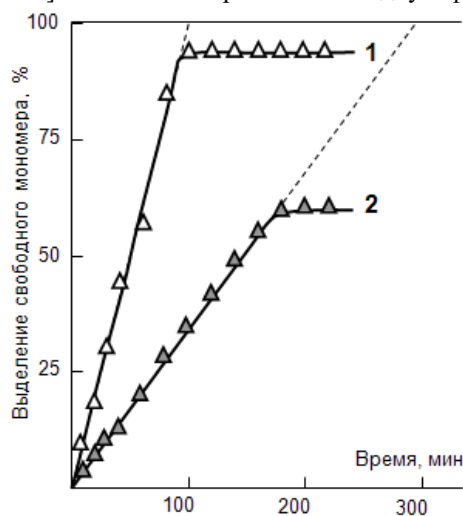


Рис. 3. Разрушение эмульсии в поле центробежных сил. Соотношение стирол:водная фаза = 1:1, $a = 1750 \text{ g}$. [ДССН] = $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ системы. ДССН введен: 1 – в воду, 2 – в стирол.

Время полного разрушения исходных эмульсий при введении ДССН в воду составляет 95 мин, а при введении его в стирол – 270 мин (рис. 3). При добавлении эмульгатора F-68 в мономер образуется более высокодисперсная система, чем при введении его в воду. Устойчивость эмульсий мономера тоже заметно различаются (рис. 4). Для сравнения устойчивости эмульсий стирола, стабилизированных ПАВ различной природы, использовали 4%-ные растворы ПАВ (соотношение фаз – 1:1).

Так, например, эмульсии стирола, стабилизированные F-68, резко различаются по устойчивости: при введении F-68 в воду, время полного разрушения эмульсии $\tau = 100 \text{ мин}$, а при введении F-68 в стирол оно значительно больше и составляет уже 720 мин.

Соответственно количество высокодисперсной эмульсии, которая не разрушается в поле центробежных сил и концентрируется на

границе раздела, при введении F-68 в воду в 3 раза меньше, чем при введении его в стирол. Устойчивость эмульсий стирола, стабилизирован-

ных Ц-20, ниже и составляет 50 мин (при введении Ц-20 в воду) и 70 мин (при введении ПАВ в стирол).

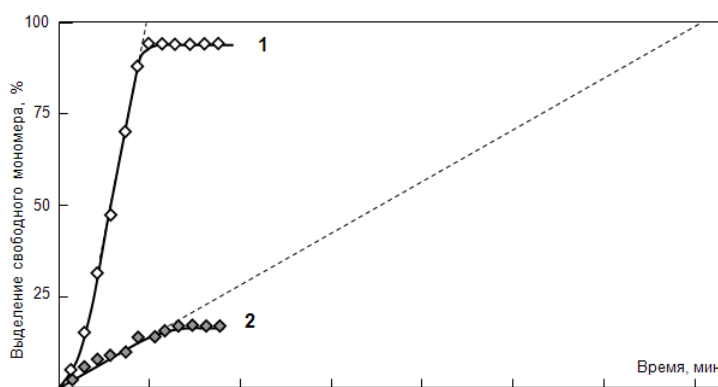


Рис. 4 Разрушение эмульсии в поле центробежных сил. Соотношение стирол:водная фаза = 1:1, $a = 1750$ g. $[F-68] = 9.2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ системы. F-68 введен: 1 – в воду, 2 – в стирол.

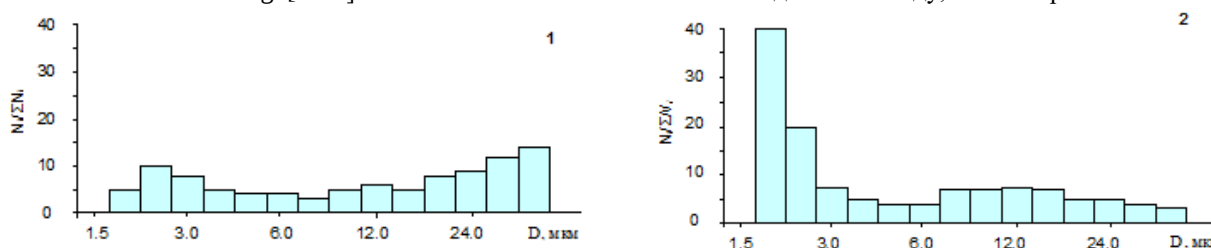


Рис. 5. Гранулометрический состав исходной эмульсионной системы, полученной в присутствии F-68. $[F-68] = 9.2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ системы; 1 – F-68 введен в водную фазу; 2 – F-68 введен в стирол; соотношение фаз – 1:2.

Из приведённых результатов видно, что изменение межфазного натяжения на поверхности раздела стирол/вода при разном введении ПАВ в систему хорошо коррелирует с данными по устойчивости эмульсий.

Интенсивность микроэмульгирования тоже существенно зависит от способа введения ПАВ в систему (рис. 5). Концентрация эмульгаторов составляла 4.0 % от массы мономера. На границе водный раствор E-30 (и ДССН)/стирол микроэмульсии практически не образуется (наблюдается тонкий ободок микроэмульсии вблизи гидрофильной поверхности стекла через сутки) (рис. 6 кривые 5, 6).

ный раствор проксанола 228; 2 – стирол - 4%-ный водный раствор F-68; 3 – вода - раствор проксанола-228 в стироле; 4 – вода - раствор F-68 в стироле; 5, 6 – стирол – 4%-ные водные растворы E-30 и ДССН.

Способ получения эмульсии влияет и на кинетические закономерности полимеризации стирола. Результаты, полученные при полимеризации стирола в присутствии E-30, ДССН, Ц-20 и F-68, приведены на рис. 7, 8. Полимеризацию проводили при соотношении фаз (С.Ф.) мономер/вода равном 1:2. Процесс инициировали динитрилом азо-бис-изомаслянной кислотой (ДАК) и персульфатом калия ($K_2S_2O_8$). Видно, что при введении эмульгаторов в стирол при получении эмульсии скорость полимеризации уменьшается, средний размер частиц увеличивается, а распределение частиц становится уже по сравнению с наблюдаемыми при прочих равных условиях при получении эмульсии обычным способом – эмульгированием мономера водным раствором эмульгатора.

Отличия в скорости полимеризации и размерах ПМЧ можно объяснить разным механизмом их образования из-за увеличения содержания в исходной эмульсии микрокапель мономера при получении эмульсии при добавлении эмульгатора в мономер. В этом случае микрокапли мономера становятся основным источником образования ПМЧ.

Образование микрокапель мономера при массопереносе ПАВ из одной фазы в другую

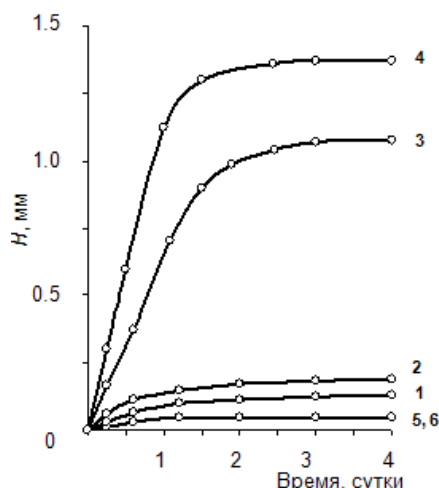


Рис. 6. Нарастание слоя микроэмульсии, образующейся на границе раздела фаз: 1 – стирол - 4%-ный вод-

происходит в условиях повышенной концентрации ПАВ в межфазном слое и предопределяет формирование на их поверхности насыщенного адсорбционного слоя из молекул эмульгатора. Флуктуация концентраций ПАВ в приповерхностном слое может привести к изменению

локальной концентрации ПАВ и к образованию структур типа жидкокристаллической тонкой плёнки, формирующей оболочку на поверхности микрокапель мономера, либо других упорядоченных структур из молекул ПАВ.

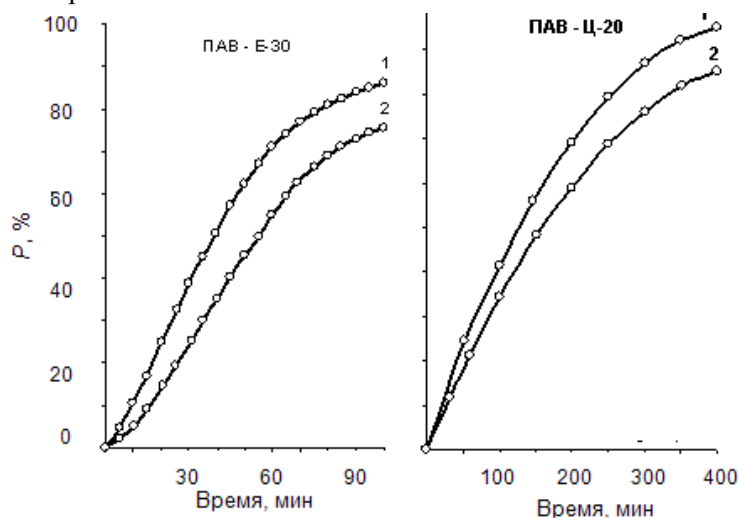


Рис. 7. Зависимость выхода полистирола от времени при добавлении ПАВ различной природы в водную и мономерную фазы эмульсионной системы. 1 – ПАВ в водной фазе; 2 – ПАВ в стироле; [ПАВ] – 4.0 % масс. от мономера; $[K_2S_2O_8]$ – 0.45 % масс. от мономера; соотношение фаз – 1:2.

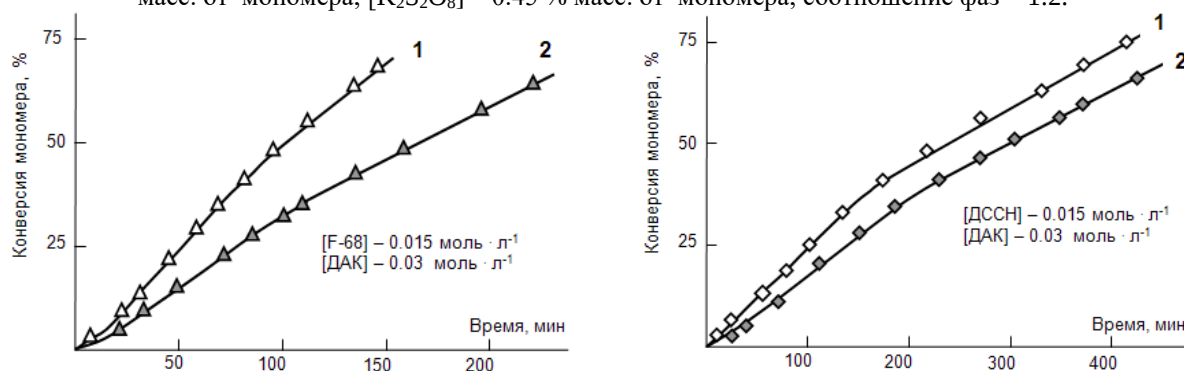


Рис. 8. Зависимость выхода полистирола от времени при различных способах введения эмульгатора в систему. 1 – ПАВ введён в воду; 2 – ПАВ введён в стирол; соотношение фаз – 1:2.

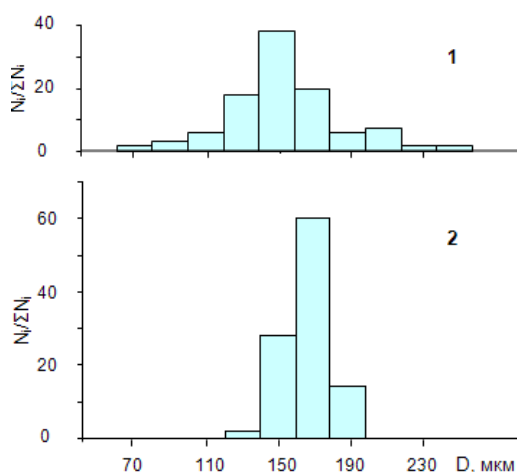


Рис. 9. Распределение латексных частиц по размерам в зависимости от способа введения эмульгатора F-68 в систему. [F-68] – $9.2 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$ системы; F-68 введён 1 – в водную фазу; 2 – в стирол; [ДАК] – $3.0 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ мономера; соотношение фаз – 1:2.

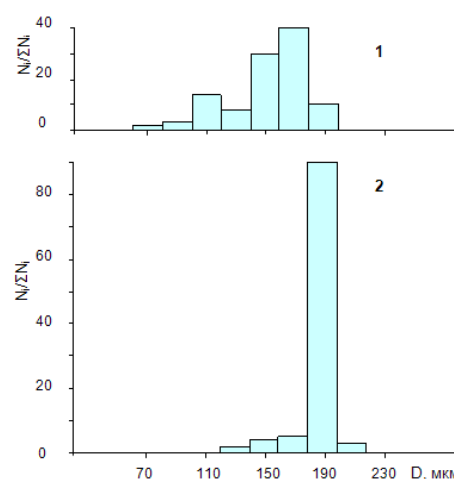


Рис. 10. Распределение латексных частиц по размерам в зависимости от способа введения эмульгатора DССН в систему. [DССН] – $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ системы; DССН введён 1 – в водную фазу; 2 – в стирол; [ДАК] – $3.0 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ мономера; соотношение фаз – 1:2.

Такие плёнки характеризуются высокими реологическими характеристиками, которые можно отнести к упруго-вязким телам, и в связи с этим они могут формировать на поверхности микрокапель мономера, а затем и ПМЧ, структурно-механический фактор устойчивости по Ребиндеру [11]. Этим, по-видимому, объясняется в этом случае высокая устойчивость реакционных систем в процессе синтеза и образование полимерных суспензий с узким РЧР. На рис. 9 и 10 показано, что при применении как ионогенного эмульгатора (ДССН) так и неионного (F-68) распределение латексных частиц по размерам при введении эмульгатора в стирол существенно более узкое, чем когда он введен в водную фазу.

Таким образом, при введении эмульгаторов в фазу, где они менее растворимы, происходит

значительное увеличение объема микроэмульсии на границе раздела мономер/вода. И, хотя эта микроэмульсия термодинамически не обоснована, она обладает достаточной кинетической устойчивостью, соизмеримой, во временных рамках, с периодом образования ПМЧ в реакционной смеси. Немалая часть эмульгатора должна расходоваться на стабилизацию образовавшихся микрокапель, что, неминуемо, приведет к уменьшению количества мицелл, при этом общее количество возможных зародышей ПМЧ заметно уменьшается по сравнению с ситуацией, когда в системе только одни мицеллы. Преобладание механизма образования ПМЧ из микрокапель мономера приведет к заметному сужению распределения полимерных частиц по размерам.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. – М.: Химия, 1976. 240 с.
 2. Грицкова И.А., Седакова Л.И., Мурадян Д.С., Синцаев Б.М., Павлов А.В., Праведников А.Н. Топохимия и массоперенос при эмульсионной полимеризации // Доклады АН СССР. 1978. Т. 243. № 2. С. 403–406.
 3. Hansen F.K., Ugelstad J. Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1978. V. 16. P. 1953–1979.
 4. Хаддаж М., Литвиненко Г.И., Грицкова И.А., Каминский В.А., Праведников А.Н. Эмульсионная полимеризация стирола при низком содержании мономера в системе // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 139–142.
 5. Penlidis A., MacGregor J.F., Hamielec A.E. Mathematical modeling of emulsion polymerization reactors: a population balance approach and its applications // ACS Symp. Ser. 1986. V. 313. P. 219–240.
 6. Bataille P, Gonzalez A. Emulsion polymerization of styrene. III. Effect of Ti(III) and C1(I) on the polymerization of styrene initiated by potassium persulfate // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1984. V. 22. P. 1409–1417.
 7. Sudol E.D., El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W. Kinetics of successive seeding of monodisperse polystyrene latexes. I. Initiation via potassium persulfate // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1986. V. 24. P. 3499–3513.
 8. Грицкова И.А., Каминский В.А. Межфазные явления и формирование частиц при эмульсионной полимеризации // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1516–1520.
 9. Gardon J.L. Emulsion polymerization. II. Review of experimental data in the context of the revised Smith-Ewart theory // J. Polym. Sci. Chem. 1968. V. 6. P. 643–664.
 10. Tauer K., Kuhn I. Modeling particle formation in emulsion polymerization: an approach by means of the classical nucleation theory // J. Macromolecules. 1996. V. 28. P. 2236–2239.
- Ребиндер П.А. Физико-химия моющего действия // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1966. Т. 11. № 4. С. 362–369.

ТЕРМОУПРУГАЯ РЕАКЦИЯ ДВУХСЛОЙНОГО КРУГОВОГО ДИСКА С ЦЕНТРАЛЬНЫМ КРУГОВЫМ ВЫРЕЗОМ

Э.М. Карташов, заведующий кафедрой, И.А. Нагаева, доцент

кафедра Высшей и прикладной математики, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nagaevai@gmail.com

Исследована термическая реакция двухслойного диска с внутренним круговым вырезом. Установлены закономерности термоупругих напряжений при температурном нагреве граничных круговых поверхностей диска.

The thermal response of a two-layer disc with an inner circular indentation was studied. The regularities of the thermoelastic stresses upon thermal heating of the boundary circular surfaces of the disk were determined.

Ключевые слова: термоупругость, температурный нагрев, деформация, температура, напряжения.

Key words: thremoelectricity, thermal heating, deformation, temperature, stress.

Двухслойный диск $r_1 \leq r \leq r_2$, $r_2 \leq r \leq r_3$ с центральным круговым вырезом $0 \leq r \leq r_1$ достаточно тонкий по толщине находится в условиях стационарного температурного нагрева с радиальным потоком теплоты через граничные круговые поверхности диска $r = r_1$ и $r = r_3$ (рис. 1). На круговой поверхности $r = r_2$ реализуется плотный тепловой контакт: теплофизические характеристики слоёв отличаются не слишком значительно. Возникающее вследствие этого термонапряжённое состояние является плоским. Изменение толщины диска, вызванное наличием термонапряжённого состояния, не учитывается; все механические и тепловые константы материала не зависят от температуры. Вследствие осевой симметрии задачи все величины, а именно напряжения σ_{rr} , $\sigma_{\varphi\varphi}$, деформации ε_{rr} , $\varepsilon_{\varphi\varphi}$, перемещение U_r , температура T зависят только от радиуса r полярной системы координат (r, φ) . Изучается термическая реакция диска на температурный нагрев при свободных от напряжения круговых поверхностях $r = r_1$ и $r = r_3$:

$$\sigma_{rr}(r)|_{r=r_1} = 0, \sigma_{rr}(r)|_{r=r_3} = 0. \quad (1)$$

Этот процесс представляет практический интерес для ряда инженерных направлений [1], в частности машиностроения, энергетики, электроники, атомной промышленности, авиационной и космической техники.

Радиальное и тангенциальное напряжения связаны с перемещением соотношениями

$$\sigma_{rr}(r) = \frac{2G}{1-\nu} \left[\frac{dU_r(r)}{dr} + \frac{\nu}{r} U_r(r) - (1+\nu)\alpha T(r) \right]; \quad (2)$$

$$\sigma_{\varphi\varphi}(r) = \frac{2G}{1-\nu} \left[\frac{1}{r} U_r(r) + \nu \frac{dU_r(r)}{dr} - (1+\nu)\alpha T(r) \right]; \quad (3)$$

где G – модуль сдвига; ν – коэффициент Пуассона; при этом $2G(1+\nu) = E$, где E – модуль Юнга; α – коэффициент линейного теплового

расширения.

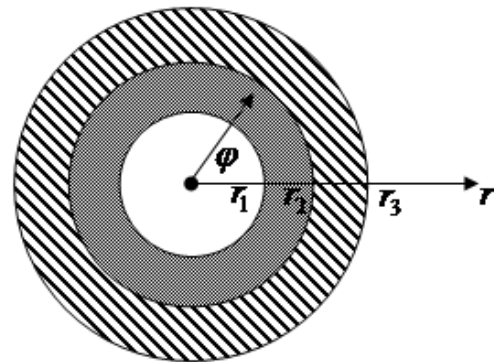


Рис. 1. Геометрия области.

Постановка задачи в перемещениях для двухслойной области (рис. 1) имеет вид:

$$\frac{d^2 U_r^{(i)}}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dU_r^{(i)}}{dr} - \frac{1}{r^2} U_r^{(i)} = (1+\nu_i)\alpha_i \frac{dT_i(r)}{dr}, \quad (4)$$

$$i=1, r_1 < r < r_2; \quad i=2, r_2 < r < r_3;$$

$$\sigma_{rr}^{(1)}(r)|_{r=r_1} = 0, \sigma_{rr}^{(2)}(r)|_{r=r_3} = 0; \quad (5)$$

$$\sigma_{rr}^{(1)}(r)|_{r=r_2} = \sigma_{rr}^{(2)}(r)|_{r=r_2}; \quad (6)$$

$$U_r^{(1)}(r)|_{r=r_2} = U_r^{(2)}(r)|_{r=r_2}; \quad (7)$$

$$\frac{d^2 T_1}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT_1}{dr} = 0, \quad r_1 < r < r_2; \quad (8)$$

$$\frac{d^2 T_2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT_2}{dr} = 0, \quad r_2 < r < r_3; \quad (9)$$

$$T_1(r)|_{r=r_2} = T_2(r)|_{r=r_2}; \quad (10)$$

$$\lambda_1 \frac{dT_1(r)}{dr} \Big|_{r=r_2} = \lambda_2 \frac{dT_2(r)}{dr} \Big|_{r=r_2}; \quad (11)$$

$$T_1(r)|_{r=r_1} = T_0; \quad T_2(r)|_{r=r_3} = T_c; \quad (12)$$

Здесь λ_i ($i=1,2$) – теплопроводность соответствующих слоёв диска.

Запишем общие интегралы уравнений (4), (8), (9):

$$U_r^{(i)}(r) = C_{1i}r + C_{2i}\frac{1}{r} + (1+\nu_i)\frac{\alpha_i}{r}\int_r^r rT_i(r)dr; \quad (13) \quad \text{где } C_{1i}, \quad C_{2i} \quad (i=1,2), \quad C_k \quad (k=1,2,3,4) - \text{ постоянные интегрирования.}$$

$$T_1(r) = C_1 \ln r + C_2, \quad T_2(r) = C_3 \ln r + C_4; \quad (14)$$

Неизвестные постоянные C_{1i} находим из граничных условий (5) – (7), что приводит к следующей системе линейных алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} C_{11}D_1 - C_{21}D_2 = 0 \\ C_{11}D_1 - C_{21}D_3 - C_{12}D_4 + C_{22}D_5 - B_1 = 0 \\ C_{11}r_2^2 + C_{21}/r_2 - C_{12}r_2 - C_{22}/r_2 + B_2 = 0 \\ C_{12}D_4 - C_{22}D_6 - B_3 = 0 \end{cases} \quad (15)$$

где

$$\begin{cases} D_1 = E_1/(1-\nu_1); & D_2 = E_1/[(1+\nu_1)r_1^2]; \\ D_3 = E_1/[(1+\nu_1)r_2^2]; & D_4 = E_2/(1-\nu_2); \\ D_5 = E_2/[(1+\nu_2)r_2^2]; & D_6 = E_2/[(1+\nu_2)r_3^2]; \\ B_1 = \frac{\alpha_1 E_1}{r_2^2} \int_{r_1}^{r_2} rT_1(r)dr; & B_2 = \frac{(1+\nu_1)\alpha_1}{r_2} \int_{r_1}^{r_2} rT_1(r)dr; & B_3 = \frac{\alpha_2 E_2}{r_3^2} \int_{r_2}^{r_3} rT_2(r)dr. \end{cases} \quad (16)$$

Неизвестные постоянные C_k ($k=1,2,3,4$) находим из граничных условий (10) – (12), что даёт следующую систему алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} C_1 \ln r_1 + C_2 - T_0 = 0, \\ C_3 \ln r_3 + C_4 - T_c = 0, \\ C_1 \ln r_2 + C_2 - C_3 \ln r_2 - C_4 = 0, \\ \lambda_1 C_1 - \lambda_2 C_3 = 0. \end{cases} \quad (17)$$

Опуская длинные громоздкие выкладки, связанные с решением систем (15), (17), приведём окончательные результаты:

$$\begin{aligned} C_{11} &= b_{11}C_{21}; \quad C_{12} = b_{12}C_{22} + b_{13}; \\ C_{21} &= \frac{a_{10}a_{22} + a_{12}a_{20}}{a_{11}a_{22} + a_{12}a_{21}}; \\ C_{22} &= \frac{a_{10}a_{21} - a_{11}a_{20}}{a_{11}a_{22} + a_{12}a_{21}}; \\ C_1 &= (\lambda_2/\lambda_1)C_3; \quad C_2 = T_0 - (\lambda_2/\lambda_1)C_3 \ln r_1; \\ C_3 &= \frac{T_c - T_0}{(\lambda_2/\lambda_1)\ln(r_2/r_1) + \ln(r_3/r_2)}; \\ C_4 &= T_c - C_3 \ln r_3; \\ a_{10} &= \frac{\alpha_1 E_1}{r_2^2} \int_{r_1}^{r_2} rT_1(r)dr + \frac{\alpha_2 E_2}{r_3^2} \int_{r_2}^{r_3} rT_2(r)dr; \\ a_{11} &= \frac{E_1}{1+\nu_1} \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right); \quad a_{12} = \frac{E_2}{1+\nu_2} \left(\frac{1}{r_2^2} - \frac{1}{r_3^2} \right); \\ a_{21} &= \frac{1}{r_2} + \frac{r_2}{r_1^2} \frac{(1-\nu_1)}{(1+\nu_1)}; \quad a_{22} = \frac{1}{r_2} + \frac{r_2}{r_3^2} \frac{(1-\nu_2)}{(1+\nu_2)}; \\ a_{20} &= \frac{r_2 \alpha_2}{r_3^2(1-\nu_2)r_2} \int_{r_2}^{r_3} rT_2(r)dr - \frac{(1+\nu_1)\alpha_2}{r_2} \int_{r_1}^{r_2} rT_1(r)dr; \\ b_{11} &= \frac{1}{r_1^2} \frac{(1-\nu_1)}{(1+\nu_2)}; \quad b_{12} = \frac{1}{r_3^2} \frac{(1-\nu_2)}{(1+\nu_2)}; \end{aligned}$$

$$b_{13} = \frac{(1-\nu_2)\alpha_2}{r_3^2} \int_{r_2}^{r_3} rT_2(r)dr.$$

Исследуем термоупругую реакцию конкретной системы, отражённой на рис. 1, при следующих исходных данных [2]:

$$\alpha_1 = 0.000015 \frac{1}{K}; \quad \alpha_2 = 0.000011 \frac{1}{K};$$

$$E_1 = 19500 \frac{K\sigma}{\text{мм}^2}; \quad E_2 = 13000 \frac{K\sigma}{\text{мм}^2};$$

$$\nu_1 = \nu_2 = 0.2; \quad r_1 = 0.014 \text{ м}; \quad r_2 = 0.039 \text{ м};$$

$$r_3 = 0.055 \text{ м}; \quad T_0 = 100^\circ \text{C}; \quad T_c = 25^\circ \text{C}$$

$$\lambda_1 = 0.04 \frac{Bm}{\text{м} \cdot K}; \quad \lambda_2 = 0.32 \frac{Bm}{\text{м} \cdot K}.$$

На рис. 2 представлено распределение температуры в двухслойном диске; на рис. 3-4 представлены распределения напряжений в двухслойном диске. Полученные кривые наглядно описывают поведение системы при температурном нагреве.

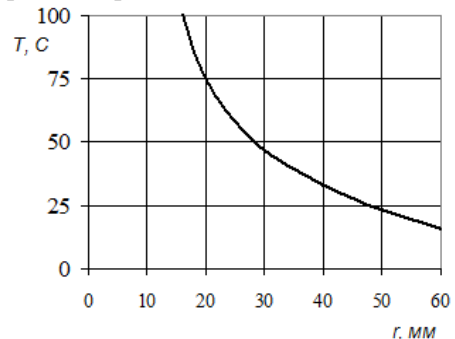


Рис. 2. График распределения температуры в двухслойном диске.

Деформации $\varepsilon_{rr}(r)$, $\varepsilon_{\varphi\varphi}(r)$ и осевое напряжение $\sigma_{zz}(r)$ вычисляются по формулам:

$$\begin{cases} \varepsilon_{rr}^{(i)} = \frac{dU_r^{(i)}}{dr}; \varepsilon_{\varphi\varphi}^{(i)} = \frac{1}{r}U_r^{(i)}; \\ \sigma_{zz}^{(i)} = \nu_i(\sigma_{rr}^{(i)} + \sigma_{\varphi\varphi}^{(i)}) - E_i\alpha_i T_i. \end{cases} \quad (18)$$

Дальнейшее обобщение рассмотренной проблемы – изучение термоупругой реакции диска при нестационарном нагреве с учётом инерционных эффектов.

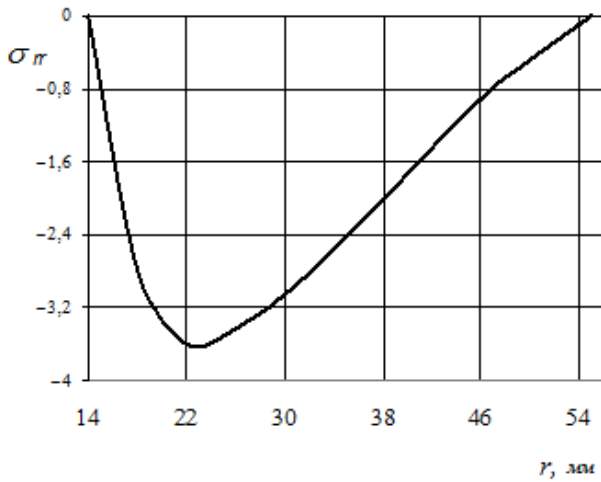


Рис. 3. График распределения напряжения σ_{rr} в двухслойном диске.

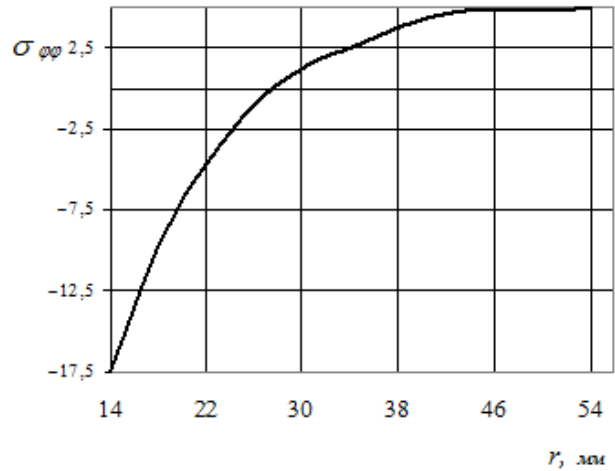


Рис. 4. График распределения напряжения $\sigma_{\varphi\varphi}$ в двухслойном диске.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термоупругости. – Самара: Изд-во Самарского технического ун-та, 2010. 651 с.
2. Кудинов В.А., Карташов Э.М., Калашников В.В. Аналитические решения задач тепломассопереноса и термоупругости для многослойных конструкций. – М.: Высшая школа, 2005. 431 с.

УПРАВЛЕНЧЕСКИЙ УЧЕТ В ИНФОРМАЦИОННОЙ ПОДДЕРЖКЕ РЕФОРМИРОВАНИЯ РЫНКА ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УСЛУГ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

В.Ф. Корнюшко, заведующий кафедрой, М.М. Кулыгина, ведущий научный
сотрудник, В.М. Норица, аспирант, Ю.Ю. Чижевская, соискатель

кафедра Информационных технологий, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: noritsav@rambler.ru

Для обеспечения информационной поддержки ряда мероприятий по реформированию бюджетных образовательных учреждений предлагается использовать автоматизированную информационную систему мониторинга движимого имущества учреждений ВПО, представляющую собой программное приложение к интегрированной базе данных инвентарных карточек учета основных средств, извлеченных из оперативных систем материального бухгалтерского учета.

Automated information system of movables' monitoring is suggested for the information support of modernization of budget institutions of higher professional education. The monitoring information system is a software application in an integrated database of inventory sheets extracted from materials accounting systems.

Ключевые слова: бюджетные учреждения, высшее профессиональное образование, управленческий учет, особо ценное движимое имущество, информационная поддержка, автоматизированная информационная система, база данных

Key words: budget institutions, higher professional education, management accounting, extra valuable assets, information support, automated information system, database

Вплоть до середины 20 века сфера услуг считалась относительно второстепенной экономической деятельностью. Перелом произошел в эпоху НТР. Не случайно многие обществоведы называют зарождающееся постиндустриальное общество сервисным. Если ранее степень развития сферы услуг зависела от успехов материального производства, то теперь, наоборот, материальное производство зависит от развития сервиса. Именно отрасли сферы услуг (наука, образование, Интернет-торговля и т.д.) стали главными направлениями научно-технического прогресса.

Сферу услуг подразделяют на два сектора:

- ✓ производство материальных услуг (транспорт, торговля, жилищно-бытовое обслуживание и прочее.);
- ✓ производство нематериальных услуг (управление, деятельность армии и органов безопасности, образование, здравоохранение, наука, искусство, шоу-бизнес, социальное обслуживание, маркетинг, аудит, кредитование, страхование и т.п.).

В литературе можно также встретить деление сферы услуг на три сектора:

- ✓ инфраструктурный (транспорт, связь, передача электричества и тепла);
- ✓ распределительно-обменный (торговля, страхование, финансы);
- ✓ социально-управленческий (управление, наука, образование, здравоохранение, искусство).

Образование как отрасль представляет собой совокупность учреждений, организаций и предприятий, осуществляющих преимущественно образовательную деятельность, направленную на удовлетворение многообразных потребностей населения в образовательных услу-

гах, на воспроизводство и развитие кадрового потенциала общества [1].

Образовательные услуги, как и любой товар, реализуются на рынке, который понимается как совокупность существующих и потенциальных покупателей и продавцов товара. Рынок образовательных услуг, в этом случае, представляет собой рынок, на котором взаимодействуют спрос на образовательные услуги со стороны основных хозяйствующих субъектов (отдельных личностей, домохозяйств, предприятий и организаций, государства) и их предложение различными образовательными учреждениями.

ЮНЕСКО и другие международные организации, пытающиеся исследовать мировое образовательное пространство, вынуждены разделить это пространство на сегменты с высоким, средним, низким и предельно низким развитием рыночных отношений и сферы услуг [2]. В передовых странах, где в финансировании образования и науки принимают участие и государство, и граждане, отнесение образования к сфере услуг и соответствующие модели оправдывают себя, а в странах с низким уровнем жизни основная роль принадлежит государству и население финансирует образование опосредованно, через государственные институты и налоговую систему [3, 4].

Существующая в Российской Федерации система бюджетных учреждений в сфере образования, здравоохранения, науки и культуры была сформирована в иных социально-экономических условиях и до сих пор функционирует в отрыве от современных подходов к развитию государственного управления, от принципов оптимальности и достаточности для предоставления государственных и муниципальных услуг.

По сути, органы публичной власти просто

осуществляют содержание существующей системы бюджетных учреждений вне зависимости от объема и качества оказываемых ими услуг.

В существующем правовом статусе у бюджетных учреждений отсутствуют стимулы к оптимизации и повышению эффективности, что вызвано в первую очередь *сметным финансированием от фактически сложившихся расходов*. При этом фактически большинство бюджетных учреждений уже включены в хозяйственный оборот и получают достаточно высокие доходы от приносящей доход деятельности.

В предыдущие годы для решения основных проблем развития бюджетной сети был принят ряд последовательных действий, среди которых следует отметить принятие Федерального закона от 3 ноября 2006 года № 174-ФЗ «Об автономных учреждениях» и утверждение Правительством Российской Федерации в 2007 - 2009 гг. всех постановлений, необходимых для реализации данного закона [5].

Новый механизм государственного финансирования образования предлагалось реализовать путем создания автономных образовательных учреждений (АОУ).

Однако процессу создания и функционирования автономных учреждений препятствовал ряд факторов, начиная от неоправданно сложной процедуры создания автономных учреждений и кончая опасениями руководителей бюджетных учреждений по поводу организационных и иных трудностей, связанных с переходом в автономное учреждение. Соответственно, ранее закрепленные правовые механизмы не были реализованы на практике, что не позволило решить проблемы оптимизации бюджетной сети.

Для решения этой проблемы был принят Федеральный закон от 8 мая 2010 года № 83-ФЗ «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации в связи с совершенствованием правового положения государственных (муниципальных) учреждений».

Федеральным законом предлагается целый ряд изменений как содержательного, так и редакционного характера, обеспечивающих создание правовых основ для функционирования казенных учреждений, уточнение (изменение) статуса бюджетных и автономных учреждений, устранение внутренних противоречий, восполнение пробелов правового регулирования или уточнение формулировок действующих редакций нормативных правовых актов.

В частности Закон расширяет права бюджетных учреждений по распоряжению любым закрепленным за учреждением движимым имуществом, *за исключением особо ценного движимого имущества, перечень которого устанавливает орган публичной власти – учредитель соответствующего учреждения.*

Законом вводятся одинаковые понятия особо ценного движимого имущества для бюджетных и автономных учреждений как имущества, без которого осуществление учреждением своей уставной деятельности будет существенно затруднено.

Сравнительный анализ автономного учреждения (АУ) и бюджетного учреждения (БУ) позволяет выделить их общие черты и отличия [6]:

Общие черты:

- ✓ тип организации – некоммерческая организация;
 - ✓ учредитель – органы государственной власти (огу);
 - ✓ учредительные документы – устав, утвержденный учредителем;
 - ✓ способ наделения имуществом (передача) – оперативное управление (учредитель – собственник имущества);
 - ✓ *финансовое обеспечение выполнения государственного (муниципального) задания с учетом расходов на содержание недвижимого имущества и особо ценного движимого имущества.*
- Основные отличия автономных учреждений от бюджетных относятся к следующим сферам:
- ✓ управление учреждением;
 - ✓ ответственность;
 - ✓ права при осуществлении деятельности;
 - ✓ бухгалтерский и налоговый учет и отчетность.

Из приведенного перечня следует, что автономное учреждение и бюджетное учреждение с измененным статусом (в том числе ОУ) – это экономическая инновация, связанная с совершенствованием в финансовой, платежной, бухгалтерской сферах деятельности. Процесс создания автономного образовательного учреждения (АОУ) или изменение статуса бюджетного образовательного учреждения (БОУ) – инновационный процесс, состоящий из следующих стадий:

- 1) исследования и разработки, включая правовое и организационное обеспечение;
- 2) создание аоу (методом перехода и методом создания) или изменение статуса БОУ;
- 3) оценка успешности инновации.

Отметим, что процесс изменения статуса БОУ в настоящее время находитесь лишь на первой стадии. В то же время именно оценка успешности процесса создания АОУ привела к внесению корректировок в управление реформированием бюджетной сферы (обратная связь) на правовом уровне в виде Закона №83-ФЗ.

Поэтому ниже будет идти речь лишь об АОУ, однако приобретенный опыт создания их путем изменения типа может быть в дальнейшем распространен и на реформирование бюджетных учреждений путем изменения статуса.

Первая стадия создания АО для образовательных учреждений, подведомственных Рос-

образованию, разделяется на два последовательных этапа, выполняемых на разных уровнях: Правительства РФ и ФАО Минобрнауки.

Первая стадия на уровне Правительства РФ завершилась формированием нормативно-правовой базы автономных учреждений, определяющей, в том числе, и порядок создания автономного учреждения. Автономное учреждение в соответствии со ст.5 Закона №174-ФЗ может быть создано путем его учреждения или путем изменения типа существующего государственного или муниципального учреждения. Однако в соответствии с п.2 ст.20 того же Закона изменение типа существующих государственных и муниципальных учреждений не может быть осуществлено до утверждения порядка определения видов особо ценного движимого имущества.

Такой порядок в общих чертах установлен постановлением Правительства Российской Федерации от 31.05.2007 № 337 «О порядке определения видов особо ценного движимого имущества автономного учреждения», согласно которому при определении видов особо ценного движимого имущества федеральных государственных учреждений в его состав должны быть включены:

- ✓ движимое имущество, балансовая стоимость которого превышает 50 тыс. рублей;
- ✓ иное движимое имущество, балансовая стоимость которого составляет менее 50 тыс. рублей, без которого осуществление автономным учреждением своей уставной деятельности будет существенно затруднено;
- ✓ имущество, отчуждение которого может осуществляться исключительно в специальном порядке, установленном законами и иными нормативными правовыми актами Российской Федерации, в том числе: музейные коллекции и предметы, находящиеся в федеральной собственности и включенные в состав государственной части Музейного фонда, библиотечные фонды, отнесенные в установленном порядке к памятникам истории и культуры, документы архивного фонда Российской Федерации.

При этом к особо ценному движимому имуществу не может быть отнесено имущество, которое не предназначено для осуществления основной деятельности автономного учреждения, а также имущество, приобретенное автономным учреждением за счет собственных доходов от предпринимательской и иной приносящей доход деятельности. Согласно установленному порядку виды особо ценного движимого имущества федеральных автономных учреждений определяются совместным решением соответствующего федерального органа исполнительной власти, осуществляющего функции по нормативному правовому регулированию в сферах науки, образования, здраво-

охранения, культуры, социальной защиты, занятости населения, физической культуры и спорта, и федерального органа исполнительной власти, на который возложено управление федеральным имуществом [7].

То есть правовое и организационное обеспечение должно быть конкретизировано для АОУ и БОУ, подведомственных Рособразованию, на уровне Минобрнауки с учетом специфики образовательной деятельности.

Вторая стадия инновационного процесса включает в себя весь комплекс мероприятий по созданию конкретных АОУ и изменению статуса БОУ в соответствии с установленным на первой стадии порядком. Стороны, принимающие участие в создании нового типа государственного образовательного учреждения – это органы государственной власти (в нашем случае ФАО Минобрнауки) и образовательное учреждение.

В перечень документов, которые должно представить учреждение в переходный период, входят «сведения об имуществе (основных средствах), находящемся в оперативном управлении бюджетного учреждения». На основании представленных сведений об имуществе сторонами должен быть подготовлен и утвержден перечень (реестр) особо ценного движимого имущества, числящегося на балансе ОУ. Для автономных образовательных учреждений перечни имущества, подлежащего включению в состав особо ценного движимого имущества, формируются Управлением федерального имущества и капитального строительства Рособразования (Приказ Федерального агентства по образованию от 17.12.2007 №2343 «Об обеспечении реализации нормативных правовых актов по созданию автономных образовательных учреждений путем изменения типа существующих образовательных учреждений»).

Согласно приказу Минэкономразвития от 20.07.07 № 261 подготовка перечня особо ценного движимого имущества должна проводится на основе данных бухгалтерского учета ОУ.

Инновационный процесс создания ГОУ нового типа или изменения статуса существующего невозможен без рационально и эффективно организованной системы сбора, систематизации, анализа и интерпретации информации, необходимой для принятия управленческих решений (в том числе и при подготовке перечня особо ценного имущества).

Процесс идентификации, измерения, сбора, анализа, подготовки, интерпретации и передачи управленческому персоналу информации, необходимой для планирования, контроля и управления текущей производственно-коммерческой деятельности предприятия в современной экономической литературе определяется как управленческий учет [8, 9, 10]. Управленческий учет

в любой трактовке не является учетом в узком смысле этого слова, а включает также контроль (мониторинг), анализ и планирование.

Управленческий учет – это система, назначение которой состоит:

- ✓ в обеспечении руководства средствами мониторинга финансово-хозяйственной деятельностью предприятия, (корпорации, отрасли);
- ✓ в повышении «информационной прозрачности» предприятия (корпорации, отрасли);
- ✓ в снижении издержек, связанных с организацией сбора информации, необходимой для принятия управленческих решений.

Согласно «Концепции развития бухгалтерс-

кого учета и отчетности в Российской Федерации на среднесрочную перспективу» [11], современный бухгалтерский учет представляет собой информационную базу, на основе которой составляются различные виды отчетности: бухгалтерской, налоговой, статистической, отчетности перед надзорными органами, управленческой и прочей. Схема единой системы учета и отчетности, обеспечивающей относительную независимость учетных процессов от каких-либо определенных форм отчетности, разработанная в соответствии с положениями Концепции для отдельной организации, приведена на рис. 1.

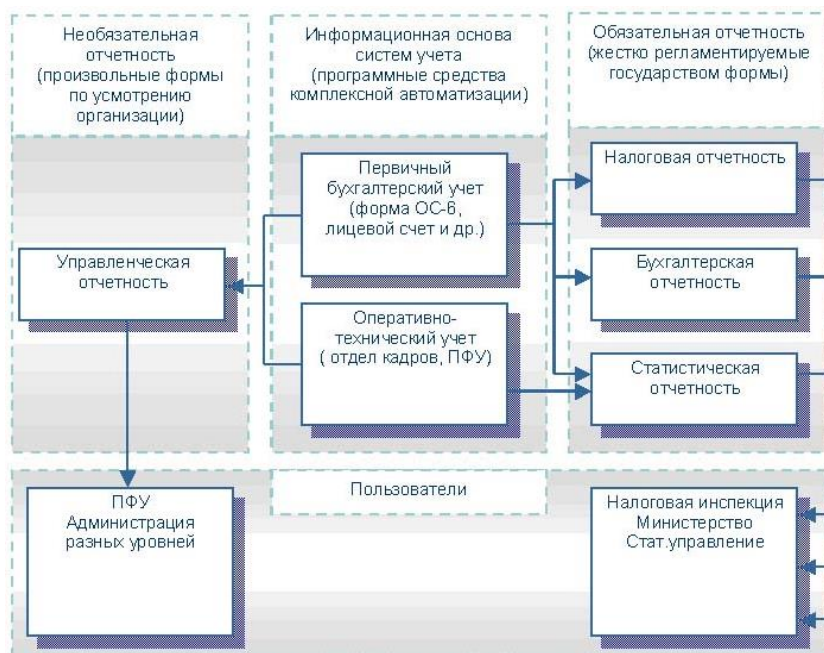


Рис.1. Схема единой системы учета и отчетности организации.

Поскольку основная направленность управленческого учета – это обеспечение менеджеров информацией, необходимой для принятия обоснованных управленческих решений, то управленческий учет, очевидно, должен обеспечивать информационную поддержку при реализации всех функций управления.

Для обеспечения информационной поддержки мероприятий по реформированию бюджетных образовательных учреждений использовалась автоматизированная система мониторинга материально-технического оснащения образовательных учреждений (в части движимого имущества – приборов и оборудования). Система мониторинга движимого имущества образовательных учреждений высшего профессионального образования (ОУ ВПО) является автоматизированной информационной системой (АИС), использующей в качестве информационной основы данные первичного бухгалтерского учета «инвентарной карточки учета основных средств (ОС)» (форма «050403123» по ОКУД).

Так как именно данные бухгалтерской от-

четности существующего образовательного учреждения являются основой формирования сведений об имуществе при заполнении формы предложения о создании автономного учреждения путем изменения его типа, система мониторинга движимого имущества ВПО позволяет обеспечить информационную поддержку принятия следующих управленческих решений:

- ✓ анализ достаточности имущества для деятельности автономного или бюджетного учреждения;
- ✓ выбор критериев отнесения движимого имущества к особо ценному движимому имуществу автономных и бюджетных образовательных учреждений;
- ✓ формирование проекта перечней имущества, подлежащего включению в состав особо ценного движимого имущества.

Автоматизированная информационная система мониторинга особо ценного движимого имущества учреждений ВПО различного типа представляет собой программное приложение к интегрированной базе данных, обеспечивающее доступ к данным инвентарных карточек основ-

ных средств (в части движимого имущества), извлеченных из оперативных систем материального бухгалтерского учета и реализующее управленческий учет на разных уровнях иерархии.

То есть, с точки зрения информационных технологий, разрабатываемая система является системой поддержки принятия решений (СППР) на основе хранилища данных.

С экономической точки зрения, разрабатываемая система является системой управленческого учета и анализа, реализующей принцип единой системы народно-хозяйственного учета, использующего в качестве информационной основы данные бухгалтерского учета. Возможности и преимущества этой системы состоят:

- ✓ в интеграции с традиционными системами бухгалтерского учета;
- ✓ в подключении внешних специализированных аналитических систем;
- ✓ в возможности многомерного анализа данных (типа OLAP);
- ✓ в подключении внешних систем визуализации данных для построения графиков и диаграмм.

Одной из существенных особенностей внутренней структуры предложенной системы мониторинга является ярко выраженное пространственное распределение, связанное с размещением учреждений ВПО. Собирая информацию, извлекаемую из первичных источников данных (оперативных систем материального бухгалтерского учета учреждений ВПО), в одно хранилище данных непосредственно долго, дорого и неэффективно. Решением проблемы является многоуровневая иерархическая структура системы мониторинга (см. рис. 2). Введение иерархической структуры позволяет резко сократить число внутренних системообразующих связей между отдельными элементами системы. Выделение промежуточных баз (киосков) данных, позволяет уменьшить объемы передаваемой информации между уровнями иерархии, а также более гибко регулировать периодичность обновления информации. Информационную основу системы мониторинга составляет хранилище данных. Операции извлечения, преобразования и загрузки информации в хранилище выполняются на разных уровнях иерархии.

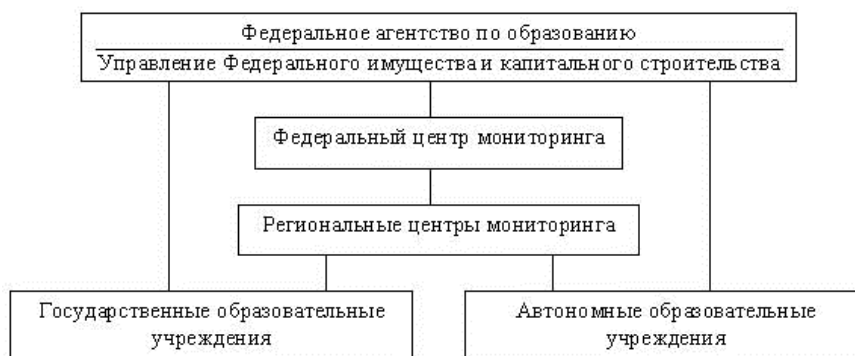


Рис.2. Иерархическая структура системы мониторинга особо ценного движимого имущества.

Таким образом, система мониторинга имеет пространственное распределение с размещением образовательных учреждений во всех регионах Российской Федерации и реализована в виде многоуровневой иерархической структуры, включающей субъекты: образовательное учреждение – региональный центр мониторинга – Федеральный центр мониторинга при Управлении федерального имущества и инвестиций Рособразования.

Для заполнения базы данных (хранилища) отраслевой системы мониторинга особо ценного движимого имущества учреждений ВПО был проведен сбор данных на основании Письма Рособразования №16-1359/02-06 от 07.10.2008, которое было разослано по списку в вузы, входящие в Перечень пилотных бюджетных образовательных учреждений, подлежащих переходу в автономные. Данные материального бухгалтерского учета по состоянию на 01.10.2009 г. согласно письму были получены из 10 Федеральных образовательных учреждений от 6

Федеральных округов.

Извлеченные из разных систем-источников данные были перемещены по глобальной сети и аккумулированы в области преобразования целевой системы центра мониторинга, осуществляющего сбор данных. Очищенные, дополненные и улучшенные данные были загружены в базу данных движимого имущества (основное хранилище данных) из промежуточного хранилища, в котором проводилось преобразование данных. Общий объем данных в основном хранилище составил более 160 тысяч записей, каждая из которых описывает одну единицу учета основных средств и представляет собой фрагмент позиций инвентарной карточки (в соответствии с регламентом мониторинга).

Эти данные были обработаны в Головном центре мониторинга и результат их анализа оформлен в виде наборов статистических таблиц и диаграмм.

На рис. 3 и 4 представлены результаты статистического анализа основных средств (в

части движимого имущества) стоимостью свыше 1000 рублей, учитываемых на балансе с номером «1», в разрезе источников данных (учреждений ВПО) и 4 стоимостных групп.

1. свыше 1000 и до 10000 рублей включительно;

2. свыше 10000 и до 50000 рублей включительно;

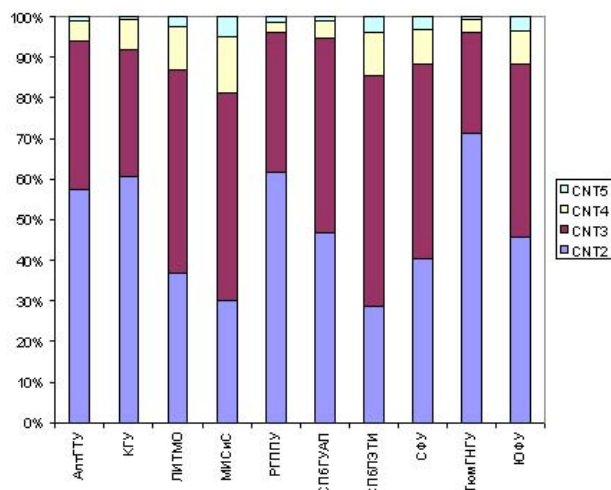


Рис. 3. Графическое представление результатов анализа в количественном выражении.

Из приведенных выше диаграмм следует, что количество объектов учета стоимостью свыше 50 тыс. рублей колеблется в диапазоне от 30 до 70 %, однако это имущество составляет основную часть общей балансовой стоимости ОС (от 80 до 95%).

На основе законодательных норм и целевого анализа заполненной базы данных движимого имущества был разработан проект

3. свыше 50000 и до 2000000 рублей включительно;

4. свыше 200000 рублей.

Объем основных средств по каждой стоимостной группе выражен в количественном и в стоимостном измерениях, а также в процентном отношении к общему объему.

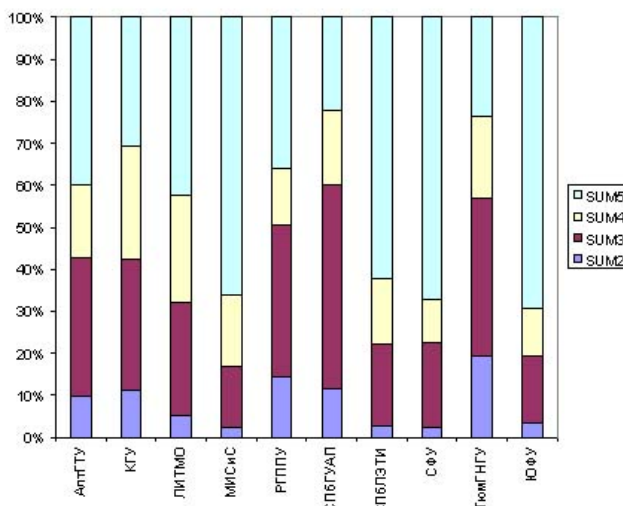


Рис. 4. Графическое представление результатов анализа в стоимостном выражении.

критериев отнесения имущества к категории особо ценного, соотнесенных с измерениями многомерной модели данных, который послужил основой для подготовки совместного приказа Минобрнауки России и Росимущества от 4 марта 2009 года № 7258 определяющего виды особо ценного движимого имущества образовательных учреждений с учетом их специфики.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Федеральный портал «Российское образование». – Режим доступа: <http://nrc.edu.ru/razd2/index.html>
 2. Официальный сайт ЮНЕСКО – Организация Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры. – Режим доступа: <http://www.unesco.org/new/ru/unesco/>
 3. Федеральный портал по научной и инновационной деятельности. – Режим доступа: <http://www.sci-innov.ru/>
 4. Сфера услуг: проблемы и перспективы развития. Т. 1-3 / Под ред. акад. Ю.П. Свириденко. – М.: Кандид, 2001.
 5. Об автономных учреждениях: Федер. закон от 03.11.2006 № 174-ФЗ. – В ред. от 18.10.2007. – Ст. 2 // Официальный сайт компании «Консультант Плюс». – Режим доступа: <http://www.consultant.ru/online/base/?req=doc;base=LAW;n=71865>
 6. Бурундукова Е.М., Костина О.В. Автономные учреждения: правовые, бухгалтерские и налоговые аспекты. Практическое руководство. – М.: ГроссМедиа: РОСУБХ, 2008. 112 с.
 7. Краюшкина Г.А., Панин В.А. Переход в автономные учреждения: правовой анализ и правовые коллизии // Советник в сфере образования. 2008. № 2. С. 45–54.
 8. Новое в бюджетном учете: [инструкция и комментарий] / Отв. исполн. Е.Е. Ляпунова. – М.: Финансовая газета, 2004. 264 с.
 9. Апчёрч А. Управленческий учет: принципы и практика: пер. с англ. – М.: Финансы и статистика, 2002. 952 с.
 10. Вахрушина М.А. Бухгалтерский управленческий учет: учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ИКФ Омега-Л: Высшая школа, 2002. 528 с.
- Друри К. Введение в управленческий и производственный учет: учебник. Пер. с англ. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2005. 1071 с.

ОБ ОДНОЙ ОСОБЕННОСТИ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА

А.Б. Чаадаев, инженер-исследователь

Лаборатория фосфорорганических соединений ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН

e-mail: vdcntr@rambler.ru

Для уравнения Пуассона с граничными условиями, соответствующими его точному решению, получена расчётная формула, в которой неоднородный член заменён оператором Лапласа в повернутой системе координат. Численное решение, полученное по этой формуле, оказалось значительно ближе к точному, чем решение по традиционной формуле, включающей неоднородный член.

A calculating formula to solve Poisson equation with boundary conditions conforming to its exact solution is proposed. In this formula an inhomogeneous term is replaced by Laplace operator in a revolved coordinate system. The numerical solution received by this formula is considerably more accurate than the solution with using of the tradition form inclusive the inhomogeneous term.

Ключевые слова: уравнение Пуассона, конечно-разностный метод, дифференциальное уравнение в частных производных, краевая задача, производная по направлению, оператор Лапласа, повернутая система координат, метод установления.

Key words: Poisson equation, finite-difference method, partial differential equation, boundary value problem, directional derivative, Laplace operator, revolved coordinate system, method of transition to a steady state.

Исследовались краевые задачи для уравнения Пуассона

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + f(x, y) = 0 \quad (1)$$

в двумерной области. Рассматривались точные решения этих задач при соответствующих этим решениям граничных условиях. Решениями этих задач являлись функции, имеющие вторые производные и выше [1].

Рассмотрим оператор Лапласа

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \quad (2)$$

в обычной (декартовой) системе координат (x, y) и в системе координат (x', y') повернутой относительно исходной на угол α . Оказывается, что для дважды дифференцируемой функции оператор Лапласа

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y'^2} \quad (3)$$

в повернутой системе координат равен оператору Лапласа в исходной системе координат, т.е. выполняется равенство:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y'^2} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \quad (4)$$

Действительно, формула для второй производной по направлению x' имеет вид [2]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x'^2} = & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \cos^2 \alpha + 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \cos \alpha \cos \beta + \\ & + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \cos^2 \beta \end{aligned} \quad (5)$$

где $\cos \alpha$ и $\cos \beta$ – направляющие косинусы с осями x и y, соответственно. Аналогично для направления y' имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y'^2} = & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \cos^2 \alpha' + 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \cos \alpha' \cos \beta' + \\ & + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \cos^2 \beta' \end{aligned} \quad (6)$$

(рис. 1). Складывая эти два равенства и учитывая тригонометрические соотношения между углами, получим искомое утверждение. Важно, что в исследуемых краевых задачах при граничных условиях, соответствующих их точным решениям, равенство операторов Лапласа в системах координат (x, y) и (x', y') выполняется во всей области, включая и границы.

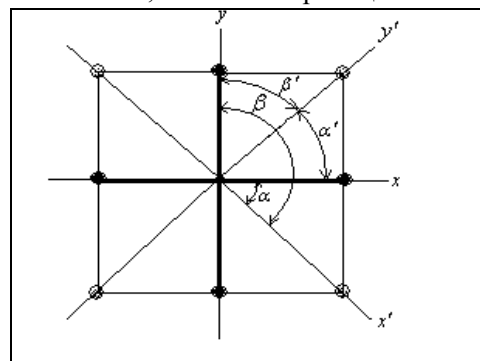


Рис. 1. Исходная и повернутая на угол 45° системы координат.

Так как из уравнения Пуассона следует, что неоднородный член $f(x, y)$ равен оператору Лапласа в декартовой системе координат (x, y), взятому с обратным знаком и он же равен оператору Лапласа в повернутой системе координат (x', y') с тем же знаком, то, решая численно уравнение Пуассона методом установления, можно в расчётной формуле заменить неоднородный член $f(x, y)$ оператором Лапласа, расписанному в конечных разностях по направлениям (x', y'), составляющим угол α по отношению к исходным (x, y).

Хотя полученная расчётная формула имеет формально такую же ошибку аппроксимации, как и традиционная [3], содержащая неоднородный член $f(x, y)$, однако численное решение, полученное по этой формуле, оказалось значительно ближе к точному, чем по традиционной.

Расчёты проводились по конечно-раз-

ностной схеме со вторым порядком аппроксимации для прямоугольной области $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 3$. Был использован метод установления. Шаг по времени Δt изменялся от 0.05 до 0.3, угол α составлял 45° . Отклонение приближённого решения от точного (невязка) вычислялась по формуле

$$\sigma = \sum \left| \Phi_{\text{точное}} - \Phi_{\text{расчётное}} \right| \quad (7)$$

где сумма бралась по всем расчётным точкам области. Результаты расчётов приведены ниже.

Уравнение:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - 2 = 0 \quad (8)$$

Точное решение:

$$\Phi(x, y) = 2x^2 - y^2. \quad (9)$$

Граничные условия:

$$\Phi(0, y) = -y^2, \Phi(2, y) = 8 - y^2, \Phi(x, 0) = 2x^2, \Phi(x, 3) = 2x^2 - 9. \quad (10)$$

Шаги по пространству: $\Delta x = \Delta y = 1$.

Таблица 1. Результаты решения уравнения (8).

Конечно-разностная схема	Шаг по времени	Невязка
Традиционная (шаблон «крест»)	0.1	0
	0.2	0
	0.25	0
Исследуемая (шаблон «крест минус крест с поворотом»)	0.1	0
	0.2	0
	0.25	0

Уравнение:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - 0.25 \cdot [\exp(-0.5 \cdot x) + \exp(-0.5 \cdot y)] = 0 \quad (11)$$

Точное решение:

$$\Phi(x, y) = \exp(-0.5 \cdot x) + \exp(-0.5 \cdot y). \quad (12)$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned} \Phi(0, y) &= 1.0 + \exp(-0.5 \cdot y), \Phi(3, y) = \exp(-1.5) + \exp(-0.5 \cdot y), \\ \Phi(x, 0) &= \exp(-0.5 \cdot x) + 1.0, \Phi(x, 4) = \exp(-0.5 \cdot x) + \exp(-2.0). \end{aligned} \quad (13)$$

Шаги по пространству: $\Delta x = \Delta y = 1$.

Таблица 2. Результаты решения уравнения (11).

Конечно-разностная схема	Шаг по времени	Невязка
Традиционная (шаблон «крест»)	0.1	0.019978
	0.2	0.019978
	0.25	0.019978
Исследуемая (шаблон «крест минус крест с поворотом»)	0.1	$1.52 \cdot 10^{-13}$
	0.2	$9.12 \cdot 10^{-16}$
	0.3	0

Уравнение:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - 12x^2 + 2 = 0 \quad (14)$$

Точное решение: (15)

$$\Phi(x, y) = x^4 - y^2. \quad (15)$$

Граничные условия:

$$\Phi(0, y) = -y^2, \Phi(2, y) = 16 - y^2, \Phi(x, 0) = x^4, \Phi(x, 3) = x^4 - 9. \quad (16)$$

Шаги по пространству: $\Delta x = \Delta y = 0.5$.

Таблица 3. Результаты решения уравнения (14).

Конечно-разностная схема	Шаг по времени	Невязка
Традиционная (шаблон «крест»)	0.05	0.058405
Исследуемая (шаблон «крест минус крест с поворотом»)	0.05	$3.46 \cdot 10^{-15}$
	0.07	$1.22 \cdot 10^{-15}$

Ошибка аппроксимации второй производной центральными разностями определяется по формуле

$$\frac{h^2}{12} \Phi^{(IV)} \quad (17),$$

где h – величина шага по пространству, а $\Phi^{(IV)}$ – четвёртая производная от функции $\Phi(x, y)$. Для первого уравнения с точным решением $\Phi(x, y) = 2x^2 - y^2$ она равна нулю, поэтому процесс установления выходит на точное решение, и невязка везде нулевая. Для двух других уравнений ошибка аппроксимации отлична от нуля, и возникает ненулевая невязка. Из полученных расчётов следует, что с увеличением шага по времени точность решения возрастает, (невязка уменьшается), а для второго уравнения при шаге по времени 0.3 она даже достигает нуля (в машинном представлении). Обнаруженные особенности, связанные с решением уравнения Пуассона, могут представлять интерес для дальнейшего исследования и быть использованы при конструировании расчётных схем повышенной точности.

Автор выражает благодарность заведующему кафедрой физики МИТХТ Б.В. Алексееву за руководство этой работой, доценту кафедры А.С. Литвиновичу за обсуждение численных методов решения уравнения Пуассона.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ши Д. Численные методы в задачах теплообмена. – М.: Мир, 1988. 544 с.
2. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. – М.: Наука, 1966. Т. 1. 608 с.
3. Самарский А.А. Теория разностных схем. – М.: Наука, 1983. 616 с.

АЛГОРИТМ ВЫБОРА НАИЛУЧШЕЙ ДОСТУПНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В.И. Бондаренко, доцент,

О.В. Ерёменко, аспирант, Ю.В. Третьякова, аспирант

кафедра Эколого-экономического анализа технологий, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: bondvas-37@bk.ru

В статье рассмотрены основные принципы и модель эколого-экономического анализа наилучшей доступной технологии. Показано, что при выборе технологии необходимо учитывать воздействие на окружающую среду процессов, связанных с производством используемых материалов, сырья и энергии, а также эффектов последствий, обусловленных отходами производства.

The article describes the main principles and a model of ecological-economic analysis of the best available technology. It is shown that when choosing a technology, one must take into account the influence exerted on the environment by the processes associated with the production of the materials used, raw materials and energy, as well as the aftereffects caused by waste products.

Ключевые слова: гармонизация 'стандартов, наилучшая доступная технология, эколого-экономический анализ.

Key words: harmonization of environmental standards, Best Available Techniques, ecology-economic analysis.

В настоящее время в Российской Федерации интенсивно ведётся работа по гармонизации природоохранного законодательства с соответствующими законодательными актами Европейского Союза, в том числе по переходу к нормированию воздействий с использованием наилучших доступных технологий (НДТ) [1]. С одной стороны, это обусловлено необходимостью развития международного сотрудничества, свободной торговли и привлечения инвестиций, с другой – необходимостью повышения эффективности природоохранной деятельности, угрозой экологического кризиса. По оценкам экспертов около 15% территории России по экологическим показателям уже находятся в критическом состоянии.

Минприроды России готовится проект «Основ государственной экологической политики РФ до 2030 года», в котором на основе новых экологических нормативов предусматриваются этапы внедрения НДТ и применение новых экономических инструментов (повышение платы за негативное воздействие на окружающую среду и поощрение внедрения наилучших технологий).

С 2014 года министерство предлагает запретить проектирование, а в 2016 году и эксплуатацию новых предприятий, не соответствующих принципу внедрения наилучших технологий с сохранением работы предприятий, которые были спроектированы до внедрения данных предложений. С 2020 года будут вводиться ограничения для всех существующих предприятий, не внедривших наилучшие доступные технологии с пятилетней отсрочкой для предприятий, приступивших к модернизации своего производства. Одновременно уже в 2012 году в 2.3 раза будет повышена плата за негативное воздействие на окружающую среду, а в 2016 году – в 3.4 раза. По данным Минприроды, на сегодняшний день из 1 млн. действующих в России предприятий только 11.5 тыс. производят до 99% всех выбросов. Именно на эти предприятия и будут накладываться ос-

новные выплаты и обязательства по внедрению наилучших доступных технологий.

Нормирование воздействий с использованием НДТ позволит ликвидировать недостатки существующего правового механизма нормирования воздействий на окружающую среду, в частности развитие коррупции в данной сфере, утверждение фактических выбросов и сбросов загрязняющих веществ в качестве лимитов, что противоречит самой идее нормирования (ограничения) выбросов и сбросов в окружающую среду.

Нормированию воздействия на окружающую среду предшествует оценка жизненного цикла (ОЖЦ), а также инвентаризационный анализ жизненного цикла (ИАЖЦ) [2]. Инвентаризационный анализ жизненного цикла (ИАЖЦ) включает сбор данных, необходимых для исследования, а также инвентаризацию данных входных и выходных потоков [3]. При ИАЖЦ производственный процесс (продукционная система) представляется как совокупность единичных процессов, связанных между собой потоками полуфабрикатов, выполняющих одну или более заданных функций. Единичные процессы соединяются между собой потоками полуфабрикатов и/или потоками отходов, предназначенных для переработки, потоками продукции – с другими производственными системами и элементарными потоками – с окружающей средой (выбросы в атмосферу, сбросы в воду и излучение и т.д.).

Минимизация элементарных потоков (по терминологии ИСО), энергозатрат, природных ресурсов и составляет задачу выбора наилучшей доступной технологии единичного процесса. Вместе с тем производственный процесс – совокупность единичных процессов, каждый из которых имеет свою наилучшую технологию, а это означает, что при реализации методологии НДТ неизбежно возникнет проблема, какое из предприятий считать внедряющим или внедрившим НДТ, чтобы правомерно приме-

нять понижающие коэффициенты по платежам за воздействие на окружающую среду. Это обстоятельство может привести к ещё большей коррупционности в сфере выдачи разрешительных документов. В связи с этим важнейшей задачей является определение критериев отношения предприятий к категории предприятий, внедряющих НДТ.

Единичные процессы и производственный процесс в целом взаимодействуют с окружающей средой, друг с другом и с другими (внешними) производственными процессами. Это взаимодействие сводится к потреблению энергии, природных ресурсов (преобразованных и не преобразованных человеческой деятельностью), воздействием на компоненты окружающей среды (элементарные потоки). Блок-схема такого взаимодействия представлена на рис. 1.

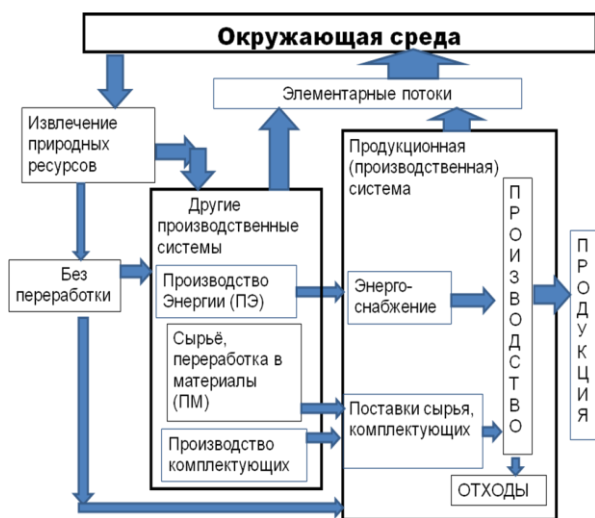


Рис. 1. Взаимодействие производственной системы с окружающей средой.

Изолированное рассмотрение единичного технологического процесса и производства в целом без учёта происхождения сырья, материалов и комплектующих и энергии, а также без учёта судьбы образующихся при производстве отходов может привести к неправильным выводам относительно наилучшей технологии с точки зрения воздействия на окружающую среду.

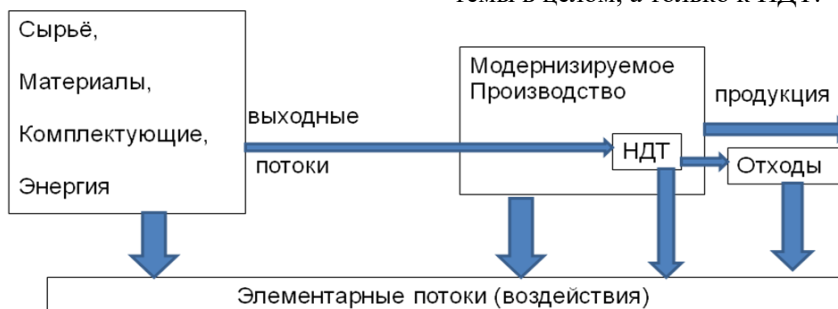


Рис. 2. Блок-схема обмена входными и выходными потоками.

Итак, при оценке целесообразности внедрения технологии должны оцениваться воздействия (элементарные потоки), связанные с использованием сырья, материалов, комплек-

Характерным примером наилучшей технологии является применение электромобилей, являющихся абсолютно безвредными с точки зрения выбросов в атмосферный воздух. В то же время аккумуляторы электромобилей используют электроэнергию для зарядки, а тепловые электростанции, производящие энергию являются основными загрязнителями атмосферного воздуха.

Таким образом, при выборе НДТ можно столкнуться со стратегией переноса антропогенной нагрузки на другие производства, производящие комплектующие, стимулируя их развитие и соответственно повышение нагрузки на окружающую среду (например, «отвёрточные» производства). Отсюда следует необходимость применения системного подхода при решении задачи выбора НДТ, основанного на инвентаризационном анализе не только рассматриваемого производства (технологии), но и допроизводственных процессов (генерирующих входные потоки: ресурсы, материалы, комплектующие, энергия), а также постпроизводственных процессов, связанных с утилизацией и переработкой отходов рассматриваемого производства.

По существу, это означает, что при обосновании НДТ необходимо использовать принципы:

- единства природной среды;
- агрегирования воздействий на окружающую среду, всех процессов (технологий), имеющих отношение к реализации рассматриваемой технологии;
- единства измерений на основе удельных показателей воздействия (элементарных потоков);
- тотального учёта воздействий, связанных как с входными потоками, так и с рассматриваемой технологией;
- учёта географического расположения модернизируемого объекта, характеризующего воздействия, связанные с поставкой сырья, материалов, комплектующих, энергии.

На рис. 2 представлена блок-схема обмена входными и выходными потоками, имеющими отношение не к работе производственной системы в целом, а только к НДТ.

тующих и энергии, необходимых только для новой технологии (а не производственной системы в целом), а также обусловленные этой технологией изменения воздействий. Например,

при производстве электроэнергии на основе сжигания топлива, образуются выбросы пыли, CO, CO₂, оксиды азота, двуокиси серы, углеводородов, а повышение энергоёмкости производства приводит к увеличению выбросов в атмосферный воздух. Энергия, потребляемая

технологическим процессом может поступать как от внешнего источника, так и от собственного источника энергоснабжения производственной системы. Годовые выбросы загрязняющих веществ при производстве 1 Мвт электроэнергии представлены в табл. 1 [4].

Таблица 1. Выбросы загрязняющих веществ при производстве 1Мвт энергии.

Топливо	Выбросы веществ, т/год					
	Пыль	CO	Оксиды азота	Двуокись серы	Углеводороды	CO ₂
Нефть	1.2	0.7	25.0	37.0	0.47	2520.0
Газ	0.5	-	20.0	0.02	0.034	1730.0

Выбросы и сбросы загрязняющих веществ воздействуют на различные компоненты окружающей среды, порождая соответствующие экологические проблемы (категории воздействий). Для оценки влияния различных ЗВ на указанные проблемы и оценки их суммарного воздействия используют единицы измерения (ЕИ). Различают следующие категории воздействия: токсичность для человека, глобальное потепление (ЕИ – кг эквивалента CO₂ /год), токсичность для водных объектов, кислотные осадки (ЕИ – кг эквивалента SO₂ /год), эвтрофикация (ЕИ – кг эквивалента PO₄³⁻ /год), истощение озонового слоя (ЕИ – кг эквивалента CFC1 /год), образование тропосферного озона (ЕИ – кг эквивалента этилена/год).

Следуя блок-схеме рис. 2 и введя соответствующие обозначения, определяем суммарные воздействия ЗВ на окружающую среду по отдельным веществам и по категориям экологических проблем

$$\text{ЭП}_{i \text{ НДТ}}^{\text{с}} = \sum_{j=1}^k \text{ЭП}_{ij} + \text{ЭП}_i^{\text{НДТ}} + \text{ЭП}_i^{\text{отх}}, \quad (1)$$

где ЭП_{i НДТ}^с – суммарные выбросы *i*-го ЗВ при внедрении НДТ; ЭП_{ij} – выбросы *i*-го ЗВ от *j*-го производства, формирующего выходной поток, потребляемый НДТ; ЭП_{i НДТ}^с – выбросы *i*-го ЗВ, обусловленные НДТ; ЭП_{i отх}^с – выбросы *i*-го ЗВ, обусловленные переработкой отходов НДТ; *k* – число входных потоков.

Для оценки воздействия на окружающую среду по категориям экологических проблем необходимо полученные по формуле (1) ЭП_{i НДТ}^с привести к эквивалентным единицам измерения с использованием соответствующих таблиц [4]. Тогда интегральное воздействие *k*-ой категории определяется по формуле:

$$\text{ЭП}_{k \text{ НДТ}}^{\text{с}} = \sum_{m=1}^s \text{ЭП}_{m \text{ НДТ}}^{\text{с}} \quad (2)$$

где ЭП_{k НДТ}^с суммарное воздействие *k*-ой категории; *s* – количество веществ с *k*-ой категорией воздействия.

Полученные величины сравниваются с величинами, полученными для альтернативных технологий. На конечном этапе определяются предотвращенные издержки за счёт внедрения наилучшей доступной технологии, а именно:

- экономия сырьевых материалов;
- экономия вспомогательных материалов (химических реагентов, воды) и услуг;
- экономия энергоносителей;
- экономия трудовых затрат;
- экономия затрат на мониторинг выбросов /сбросов.

Расчёты завершаются оценкой платежей за загрязнение окружающей среды и предотвращения экологических ущербов в соответствии с действующей методикой и утвержденными МПР нормативами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Промежуточный отчет. Блок деятельности 7 – НДТ / Справочники по НДТ, 2008. <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>
2. ГОСТ Р ИСО 14040. Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Принципы и структура.
3. ГОСТ Р ИСО 14041. Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Определение цели, области исследования и инвентаризационный анализ.
4. Справочный документ по наилучшим доступным технологиям. Экономические аспекты и вопросы воздействия на различные компоненты окружающей среды, 2006 г. <http://solex-un.ru/energo/predmetnaya-osnova/spravochnik-tekhnologii-energoeffektivnosti>

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПТИМИЗАЦИОННОГО МЕТОДА РАСЧЕТА СЕТЕВЫХ ПЛАНОВ

И.А. Мандыч, ассистент, В.Б. Люкманов, заведующий кафедрой

кафедра Маркетинга и менеджмента МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: mandychIA@pochta.ru

Данная статья посвящена дополнительным возможностям оптимизационного метода расчета сетевых графиков, которые позволяют при разработке модели оптимизации учесть ряд ограничений, которые могут иметь место в реальных условиях управления производственными и иными экономическими системами.

This article is about supplementary possibilities of optimization method for the netplans calculation that allows to take in consideration a row of limitations that can happen in real conditions of management industrial and other economic systems.

Ключевые слова: сетевой график (план), ограничения сетевого плана, параметры работ, ранний/поздний срок свершения события, критический путь, аутсорсинг, трудоемкость работ.

Key words: netplan, limitation of netplan, work parameters, earlier/later data for event accomplishment, critical way, outsourcing, labour volume.

Использование оптимизационного метода расчета сетевых планов дает возможность при разработке модели оптимизации учесть ряд ограничений, которые могут иметь место в реальных условиях управления производственными и иными экономическими системами.

1. Ограничение может быть связано с тем, что некоторые работы в системе могут выполняться параллельно с использованием одного и того же персонала. В этом случае в модель можно ввести дополнительные целочисленные переменные, например, количество персонала, занятого на каждой работе, зная трудоемкость выполнения этих работ.

Пример: работы 2-6 и 4-5 выполняются в одном подразделении, состоящим из 8 человек, и имеют соответственно трудоемкости 128 и 6.

В этом случае задача решается как нелинейная, в модель вводятся дополнительные целочисленные переменные, связанные с количеством трудовых ресурсов на этих работах, ограничения, связанные с общим количеством трудовых ресурсов, время выполнения работ рассчитывается, исходя из трудоемкости связанных общими ресурсами работ. Общая оптимизационная модель будет иметь следующий вид (рис. 1).

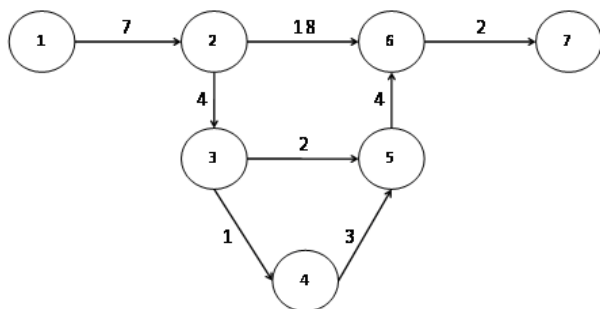


Рис. 1. Общая модель расчета условного сетевого графика.

$$F = pc_7 \rightarrow \min$$

$$pc_1 = 0; pc_1 + 7 \leq pc_2; pc_2 + 4 \leq pc_3; pc_3 + 1$$

$$\leq pc_4; pc_3 + 2 \leq pc_5; pc_4 + 6/\chi_{45} \leq pc_5;$$

$$pc_2 + 128/\chi_{26} \leq pc_6; pc_5 + 4 \leq pc_6; pc_6 + 2$$

$$\leq pc_7; \chi_{45} \geq 1; \chi_{45} = \text{целое}; \chi_{26} = 8 - \chi_{45}, \text{ где}$$

$pc_1, pc_2, \dots, pc_7$ – ранний срок свершения события 1, 2, ..., 7;

χ_{26} и χ_{45} – количество человек, задействованных в работах, соответственно, 2-6 и 4-5.

Решение данного сетевого графика с использованием метода линейного программирования дает следующие результаты: $pc_2 = 7$; $pc_3 = 11,2$; $pc_4 = 12,2$; $pc_5 = 13,4$; $pc_6 = 25,3$; $pc_7 = 2,3$; $\chi_{35} = 1$; $\chi_{26} = 7$.

2. Можно решить задачу, но задав условие обязательного последовательного выполнения работ в рамках подразделения. Т.е. выполнение одной из работ может начаться только после завершения другой, при этом на обеих работах может использоваться весь персонал подразделения. В этом случае в модели необходимо задать последовательность выполнения работ и ввести дополнительное событие, после свершения которого может начаться очередная работа, а также ввести дополнительное ограничение, определяющее начало работы.

Чтобы определить такое ограничение, необходимо предварительно решить задачу без дополнительных условий и определить последовательность работ и параметры ограничений, исходя из характера критичности работ:

В нашем примере критической работой будет являться работа 2-6, раннее окончание которой равно 25 дням. Следовательно, работа 3-5 должна выполняться после завершения работы 2-6. Модель будет иметь следующий вид (рис. 2).

$$F = pc_7 \rightarrow \min$$

$$pc_1 = 0; pc_1 + 7 \leq pc_2; pc_2 + 4 \leq pc_3; pc_3 + 1 \leq pc_4; 25 \leq pc_3'; pc_3' + 2 \leq pc_5; pc_4 + 3 \leq pc_5;$$

$$pc_2 + 18 \leq pc_6; pc_5 + 4 \leq pc_6; pc_6 + 2 \leq pc_7;$$

Решение данного сетевого графика дает следующие результаты: $pc_2 = 7$; $pc_3 = 11$; $pc_3' = 36$; $pc_4 = 12$; $pc_5 = 38$; $pc_6 = 42$; $pc_7 = 44$. Данное

условие увеличило критический путь, но позволило максимально использовать персонал подразделения.

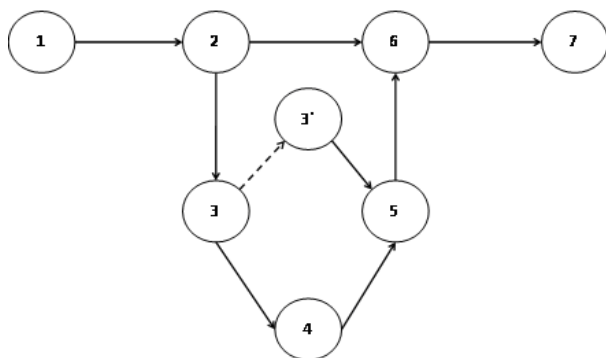


Рис. 2. Модель расчета условного сетевого графика, при условии, что работа 3-5 начнется только по завершении работы 2-6.

3. В случае, если какое-либо событие имеет конкретную дату свершения, что бывает в случае использования аутсорсинга для выполнения какой-либо работы с заранее определенными сроками выполнения, то в модели это

учитывается дополнительным ограничением для связанного с этим события. В нашем примере, если работа 5-6 должна по договору аутсорсинга начаться не позднее 17 дня, то дополнительное ограничение в модели будет иметь вид $17 \leq pc_5$. Аналогичный прием можно использовать при ограничении на заданное завершение работ. Например: $pc_5 + 4 \leq 20$.

4. Если работы не связаны параллельным выполнением, а выполняются последовательно, и требуется решить сетевую задачу, то работы будут связаны соотношением их трудоемкостей. Следовательно, время этих работ можно определить предварительно, так все параметры известны, и задача решается с использованием описанной ранее оптимизационной модели линейного программирования.

Очевидно, что все описанные случаи могут иметь место совместно, что вводом дополнительных переменных, ограничений позволяет решить сетевую задачу с учетом реальных условий предприятий и отношений с внешней средой.

АНАЛИЗ ТЕХНИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ УДАЛЕНИЯ БОРА ИЗ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Г.А. Самбурский, доцент

кафедра Эколого-экономического анализа технологий, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: gesamb@yandex.ru

В настоящей публикации рассмотрены вопросы химии бора, влияния бора на организм человека, способы удаления бора из воды и перспективы применения современных технологий удаления соединений бора из природных вод в РФ. Особое внимание уделено современным ионообменным и мембранным технологиям удаления бора. Рассмотрены возможности ионитов и борселективных мембран различных производителей, кратко описаны факторы, влияющие на их селективность по соединениям бора в водных растворах.

The review covers some aspects of boron chemistry, its influence on the human organism, methods of boron disposal from water, and prospects of technologies for boron removal from water in the Russian Federation. Most attention is concentrated on modern ion-exchange and membrane technologies of boron removal. The possibilities of ion-exchange resins and boron-selective membranes from different manufacturers are considered. Factors affecting their selectivity for boron compounds in aqueous solutions are briefly described.

Ключевые слова: бор, технологии, очистка воды, ионный обмен, обратный осмос.

Key words: boron; technology, water treatment, ion-exchange, reverse osmosis.

Выбор технологии удаления бора из воды достаточно сложен и в значительной степени зависит от многих местных факторов: стоимости электроэнергии, требованиям к отводимым сточным водам, технической подготовленности обслуживающего персонала, финансовых возможностей и привязанностей к определенным технологиям и др. Многие страны столкнулись с этим вплотную, о чем свидетельствует большое количество публикаций на эту тему в иностранной научно-технической литературе и разработок, воплощенных в практику водоподготовки.

Среднесуточная потребность человека в боре составляет 1-2 мг (минимум поступления бора – 0.2 мг). Этими цифрами объясняется ПДК 0.5 мг/л на содержание бора в питьевой воде. Однако в связи с тем, что на некоторые эссенциальные элементы устанавливаются нормы на их содержание, правильнее говорить о физиологических нормах содержания бора в питьевой воде, которые составляют 0.1 – 0.4 мг/л. Они предполагают, что достаточно значительная часть бора, необходимого организму человека, поступает из пищи [1, 2]. В целом, ограничения по содержанию бора в воде, введенные различными организациями представлены в табл. 1. Бор относится к классу условно-эссенциальных, иммунотоксичных микроэлементов. Влияние бора на метаболизм организма человека неоднозначно. При поступлении в организм с пищей и водой он практически полностью поглощается из желудочно-кишечного тракта. Положительное влияние бора связано с существенной ролью в обмене углеводов и жиров, ряда витаминов и гормонов, влиянии на активность некоторых ферментов, наличии противовоспалительного, и противоопухолевого действия, оказании лечебного эффекта при остеопорозе, артритах и костном флюорозе. Устранение дефицита бора вызывает улучшение минерального обмена и состояния костной ткани, способствует профилактике и

лечении остеопороза у женщин в период постменопаузы. Кроме того, бор обладает способностью усиливать половое влечение и половую функцию у мужчин, повышает уровень мужских половых гормонов тестостерона и влияет на общую мышечную массу. Бор является важным элементом и для растений по причине активного участия в синтезе биофлавоноидов. При длительном воздействии соединений бора происходит хроническое нарушение процессов пищеварения («борный энтерит»), возникает борная интоксикация, которая может поразить печень, почки, центральную нервную систему. В длительных исследованиях на животных было выявлено негативное воздействие бора на репродуктивную функцию у мужских особей (в частности, снижение выработки сперматозоидов и развитие атрофии яичка), а также токсическое действие на эмбрион во время беременности с возможностью возникновения дефектов у новорожденных [1].

Поступление бора в поверхностные источники имеет преимущественно антропогенное происхождение. Кроме размывания шламов борсодержащих руд и применения удобрений с бором, этот элемент может попадать в водоемы со сточными водами металлургического, керамического, кожевенного и других производств. В среднем, его содержание в таких стоках составляет 15 мг/л. Достаточно велико содержание бора в воде морей и океанов, там оно может достигать 4.5-5.0 мг/л. Поскольку соединения бора достаточно трудноудаляемы, возникает проблема избыточных концентраций бора в опресненной для питья морской воде. По информации Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ) концентрация бора в подземных и поверхностных водах в Российской Федерации находится в интервале 0.01 – 7 мг/л [3] и в основном определяется географическим расположением водоисточника. По обобщенной ин-

формации, дополнительными источниками поступления бора в природные воды могут служить борсодежащие породы (бура, борацит, колеманит, улексит и др.), из которых происходит вымывание борных соединений, или источники антропогенного воздействия, например, точки выпуска сточных вод, содержащих высокие концентрации детергентов и ПАВ.

Борная кислота и бораты используются при производстве боросиликатного стекла, эмали, фарфоровой массы, глазури, при изготовлении

мыла, пеногасителей, поглотителей нейтронов в ядерной отрасли. В качестве мягкого антисептика борная кислота, бораты и пербораты используются в косметической и фармацевтической промышленности, при производстве пестицидов и удобрений [2]. В подземных водоемностях, располагающихся даже в пределах одного небольшого населенного пункта, концентрации бора могут различаться более чем на порядок.

Таблица 1. Ограничения по содержанию бора в воде

Нормативный документ	Наименование	Ограничение по бору, мг/л
СанПиН 2.1.4.1074-01	Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения	0.5
СанПиН 2.1.4.1116-02	Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды расфасованной в емкости. Высшая категория качества	0.3
ГОСТ 13273-88	Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. Лечебно-столовая вода	Не менее 35
Директива 2003/40/ЕС, CODEX STAN 108-1981	Директива Европейской комиссии по определению перечня, лимитов концентрации и маркировочным требованиям в отношении элементов, входящих в состав минеральных вод	5
	Поливная вода, тепличные культуры	0.5

С совершенствованием природоохранного законодательства, определяющего как требования к подготовке воды, так и требования к водоочистке, тесно связана развернувшаяся дискуссия вокруг понятия «Наилучшие доступные технологии» [3]. Концепция Best Available Techniques (БАТ - НДТ), работающая в ЕС, откуда и была в целом заимствована в виде концептуальной идеи, не содержит таких примитивных подходов. Она подразумевает, что государственные органы, выдающие разрешение на деятельность, оказывающую воздействие на окружающую среду, должны анализировать совокупность технических и организационных решений заявляемой производственной установки, включая решения по снижению воздействия и по энергоэффективности. С этой целью в ЕС используются Справочники по наилучшим доступным техническим решениям, минимизирующим воздействие на окружающую среду. Собственно говоря, в РФ в этом направлении проводится работа, связанная с принятием, например, стандартов серии ГОСТ Р 9000, и ГОСТ Р 14000. И есть все основания полагать, что современные технические решения в области водоподготовки и водоочистки смогут обеспечить требуемые нормативы очистки, в том числе и от бора.

Удаление бора из воды осуществляется рядом способов: сорбцией на гранулированном

активированном угле, фиксацией на активированных окислах переходных металлов, декарбонизацией известью с осаждением марганца, селективной сорбцией на специальных ионообменниках, обратным осмосом [4], а также электродиализом, электродеионизацией и дистилляцией. Попробуем рассмотреть вопросы удаления бора через призму НДТ.

Применение традиционных методов водоподготовки (коагуляция, седиментация, фильтрация) оказывается неэффективным, поэтому на практике для снижения концентрации бора часто прибегают к тривиальному разбавлению борсодержащих вод [5]. Химическое осаждение соединений бора – технологически сложный процесс, в котором образуется достаточно большое количество непостоянных по составу осадков, нуждающихся в сушке или дальнейшей переработке. Одним из методов извлечения бора из растворов является осаждение и соосаждение борат-анионов в виде труднорастворимых соединений. Исследован механизм поглощения борат-ионов гидроксидами металлов. Кислотность среды в значительной степени определяет количество бора, захватываемого осадком. Так, если при pH=11 из 0.2 М раствора борной кислоты извлекается гидроксидом магния около 75% от исходного количества бора, то при pH~13 — около 7%. Это обусловлено изменением состояния борат-ионов в растворе и сни-

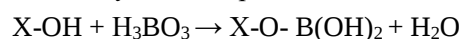
жением сорбционной емкости сорбента в результате увеличения концентрации гидроксид-ионов. Известно, что соосаждение борат-ионов с гидроксидами металлов в зависимости от pH раствора выражается кривой с максимумом, находящимся в области pH 8-9 [5]. Методы осаждения и соосаждения бора в виде труднорастворимых соединений находят практическое применение в слабоминерализованных водных системах и могут быть рекомендованы для предварительной грубой очистки борсодержащих растворов. Процесс трудоемок и сложен в технологическом оформлении: низки скорости фильтрования, получаемые осадки, как правило, малоцентрированы по бору, не обладают постоянством состава и нуждаются в дополнительной переработке, исключается повторное использование осадителей.

Для использования активированного угля в качестве сорбента бора для каждого конкретного состава воды необходимо проводить подбор как самого активированного угля, так и межрегенерационного периода и регенерационного раствора. Такая технология требует значительных затрат на проведение предварительных исследований [4]. Теоретически возможно удаление бора с использованием технологии электрокоагуляции, с учетом возможности образования активированной гидроокиси алюминия. Однако ссылки на реальное использование такого процесса не найдены. Удаление бора посредством дистилляции не имеет широкого распространения в связи с высокими энергозатратами и наличием более эффективных методов. Процесс удаления бора с использованием шестисекционной электродиализной ячейки из природных и сточных вод с использованием комбинированных сорбционно-мембранных методов достаточно хорошо описан. В Казахстане разработаны и выпускаются установки ЭДИС-Ф-10...5000, производительностью от 10 до 5000 л/ч, использующие технологию электродиализа на селективных мембранах. Установки

позволяют очищать воду с превышением ПДК по фтору и бору до нормативных требований, предъявляемых к питьевой воде [6]. Однако широкого распространения для удаления бора метод электродиализа не получил в связи с высокими удельными затратами электроэнергии. Сорбция бора на гидратированной двуокиси циркония представлена в обзоре [7]. Однако в настоящее время такой способ не может получить широкого распространения в связи с высокой стоимостью самого материала.

Проведенный анализ данных позволяет достаточно уверенно говорить о том, что эколого-экономически обоснованными методами снижения концентрации бора в воде являются ионный обмен (борселективная смола с особыми функциональными группами) [8] и обратный осмос, применение которого в крупных масштабах экологически оправдано [9, 10].

Разработка борселективных ионообменных смол велась в 70-80-х годах 20 века в различных странах, в том числе и в СССР, где был создан поликонденсационный анионит с аминооксипропиловыми функциональными группами СБ-1 [7]. В промышленном масштабе в настоящее время борселективные сорбенты выпускаются ведущими мировыми производителями ионитов (табл. 2) на стиролдивинилбензольной макропористой матрице с функциональными группами на основе *N*-метилглюкамина. На активных центрах (ОН-группах) сорбента происходит хемосорбция соединений бора с образованием достаточно устойчивых *цис*-диольных боратно-эфирных комплексных соединений, которые выглядят следующим образом:



Динамическая обменная емкость для таких ионитов находится в пределах 0.6 – 0.7 г-экв/л. Альтернативной ионному обмену методикой является использование различных пористых сорбентов (в том числе изготовленных на основе ионитов), где основой функциональных групп также является *N*-метилглюкамин [11].

Таблица 2. Борселективные сорбенты выпускаются ведущими мировыми производителями ионитов.

Производитель/ Сорбент	Purolite	Lanxess	Mitsubishi	Dow		Resin Tech	Doshion	Suqing
		Lewatit	Diaion	Dowex	Amberlite			Granion
Наименование	S108	MK51	CRB 02	BSR-1	PWA10	SIR-1100	DCHR 75	D 403

В табл. 3 представлены сводные данные [6] по наиболее распространенным борселективным сорбентам. По сравнению с обычными ионообменными смолами сорбционная способность специальных смол может быть выше до 30 раз. Борселективные сорбенты эффективно работают в растворах с диапазоном значений pH 6-10, в очень широком интервале концентраций бора, при температуре в пределах 60°C. Обменная емкость данных ионитов по-

рядка 0.7 г-экв/л. Данные иониты могут снижать концентрацию бора в водных растворах на порядок даже в тех случаях, когда концентрация других ионов достаточно высока. Определенная сложность при использовании этих ионитов вызвана тем, что после проведения нескольких регенераций раствором хлорида натрия требуется проведение последовательной регенерации кислотой и щелочью.

Таблица 3. Данные по наиболее распространенным борселективным сорбентам.

Показатель	S108	MK51	PWA10	BSR-1	Granion D 403
Ионная форма в рабочем состоянии	Свободное основание				
Влажность, %	61-67	48-55	48-54	51-59	52-60
Общая емкость г*экв/л	0.6	0.6	0.7	0.6	0.9
Насыпная масса, г/л	670-730	710	700-740	-	700-760
Размер зерен, мм	0.4-0.63	0.315-1.6	0.5-0.7	0.5-0.6	0.4-1.25
Рабочий диапазон pH	4-10		7.0-11.0		5-14
Максимальная рабочая температура, °C	60	60	75(хлор-форма)	-	80
Изменение объема при переходе из OH в Cl-форму, %	25	15	-	24-28	-
Минимальная высота слоя, мм	-	-	-	-	1000
Скорость фильтрации, м/ч	-	30	4-30	-	8-20
Расширение слоя при обратной промывке, %	-	-	-	-	40-60
Скорость обратной промывки, объем смолы/час	-	8...12	-	-	2-6
Порядок регенерации	1) 5 % HCl	1) 5÷10 % HCl	-	-	1) 5 % H ₂ SO ₄
	2) H ₂ O	2) 2÷4 % NaOH			2) H ₂ O
	3) 2÷3 % NaOH	3) H ₂ O			3) 2÷3 % NaOH
	4) H ₂ O				4) H ₂ O

Необходимо отметить, что поскольку селективные сорбенты имеют сходное химическое строение и достаточно близкие физико-химические свойства, их поведение при удалении бора из воды тоже должно быть похоже. На рис. 1 показана зависимость сорбционной емкости по бору от скорости фильтрования воды, выполненный в ходе испытаний на ионите S108, предоставленном фирмой Purolite. Как видно из рисунка, емкость смолы в значительной степени зависит от скорости потока и, в отличие от традиционных ионообменных смол, работающих на скоростях до 25 м/ч, при сорбции бора из растворов необходимо ориентироваться на скорость 5-15 м/ч.

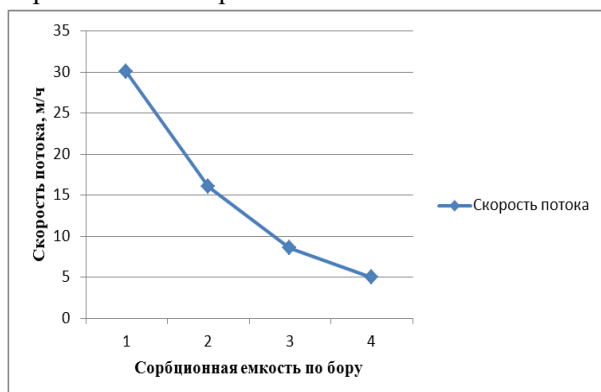


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости по бору от скорости фильтрования воды в м/ч.

Основные общие проблемы, связанные с эксплуатацией ионообменных технологий по удалению бора, следующие:

- снижение объема исследований и рекомендаций в области ионного обмена;

- проблемы стабильности автоматизированной запорно-регулирующей арматуры и автоматического регулирования давления при регенерации систем, а также отсутствие полностью автоматизированных фильтров смешанного действия и малый опыт в этой области;

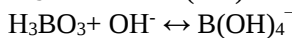
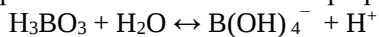
- резкий рост цен на щелочи и кислоты, необходимые для регенерации, практическое отсутствие качественных отечественных ионитов;

- отсутствие утвержденных стандартных РД по современным типам противоточных систем.

Тем не менее, ионообменные установки с борселективными сорбентами успешно работают во многих странах мира, в том числе и в России. Следует отметить, что индивидуально борселективные сорбенты целесообразно использовать для получения питьевой воды из достаточно маломинерализованных природных вод, поскольку они практически не изменяют общее солесодержание. В случае сильноминерализованных, морских вод, а также для получения глубокообессоленной воды с низким содержанием бора целесообразно использовать комбинированную мембранно-ионообменную технологию [12].

Обратноосмотические (ОО) технологии удаления бора из природных вод начала применяться сравнительно недавно [11], что было связано с отсутствием на рынке промышленно выпускаемых борселективных мембран и мембранных элементов на их основе. Особенности удаления бора посредством ОО связаны, в первую очередь, с химией бора. При низком pH бор находится в виде малодиссоциированной борной кислоты, а при высоком pH – в виде прост-

ранственно более крупного гидратированного иона. При pH более 8.5-9.0 начинает происходить осадкообразование других соединений, возможно содержащихся в очищаемой воде. Диссоциация борной кислоты начинается при $\text{pH} > 8$.



Таким образом, общая концентрация бора в природных водах определяется суммой концентраций борной кислоты H_3BO_3 и ионов

$\text{B}(\text{OH})_4^-$ в растворе, а соотношение между ними определяется водородным показателем (pH) воды. На рис. 2 приведена равновесная кривая, показывающая содержание борной кислоты и борат-ионов в зависимости от водородного показателя. Чем выше pH, тем больше равновесная концентрация борат-ионов и тем меньше содержание свободной недиссоциированной борной кислоты в растворе.

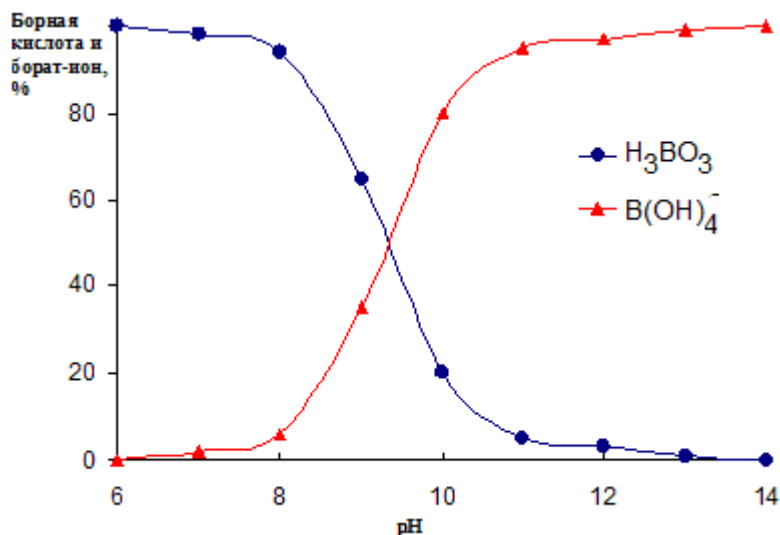


Рис. 2. Зависимость содержания соединений бора от pH. Равновесные кривые содержания борной кислоты и борат-иона в воде при температуре 15°C [6].

В настоящее время на рынке промышленно производимых мембранных элементов для ОО существует два принципиально различных типа мембран, применяющихся для опреснения вод с различной минерализацией:

- низконапорные (минерализация от 0 до 15 г/л);
- высоконапорные (минерализация от 10 до 80 г/л).

Область применения первого типа мембран — подготовка и получение питьевой и технической воды из подземных и поверхностных водоисточников малой и средней минерализации, что наиболее востребовано в условиях РФ. Второй тип мембран чаще всего используется для опреснения морских и океанских вод высокой минерализации. Самым важным фактором, позволяющим повысить селективность как низко-, так и высоконапорных мембран, является водородный показатель разделяемого раствора. Борная кислота диссоциирована незначительно, а ион $\text{H}_3\text{BO}_2^{2-}$ сильно диссоциирован и имеет значительную гидратную оболочку, следовательно, задержание бора при высоких pH наиболее целесообразно, что подтверждается многочисленными исследованиями. Значения селективности обратноосмотической мембраны по борат- и полиборат-ионам существенно выше, чем для борной кислоты, находящейся в воде в частично диссоциированном состоянии. Это связано, в первую оче-

редь, с тем, что такие ионы находятся в воде в частично или полностью гидратированном состоянии, а следовательно, имеют существенно большие геометрические размеры, чем молекулы недиссоциированной и малогидратированной борной кислоты. Таким образом, кислотно-щелочной баланс водного раствора является важным показателем, позволяющим прогнозировать селективности ОО мембран по соединениям бора. Значения селективности большинства промышленных низконапорных ОО мембран по бору при нейтральных значениях pH воды не превышают 50-70%, высоконапорных — 80-85% [8].

Ведущие производители мембранных элементов, в частности, фирмы Dow Chemical (Filmtec) и Nitto Denco (Hydranautics) предлагают ряд технологических цепочек с использованием как ОО установок, так и комбинированных методов [13] на первом этапе каждой из которых осуществляется обработка морской воды на высоконапорных высокоселективных специальных мембранах. На примере конкретной задачи может быть определено оптимальное сочетание тех или иных методов удаления и извлечения бора из воды путем технико-экономического анализа. Так, на рис. 3 представлена опытная зависимость селективности мембран Filmtec от pH, воспроизведенная на опытной установке в ходе проведения лаборатор-

ных экспериментов. Зависимость селективности мембран Hydranautics от pH, по имеющимся данным аналогична [6]. Как видно из рисунка, селективность мембран по отношению к соединениям бора хорошо коррелируется с данными рис. 2, причем селективность высоконапорных морских мембранных элементов значительно выше, чем низконапорных.

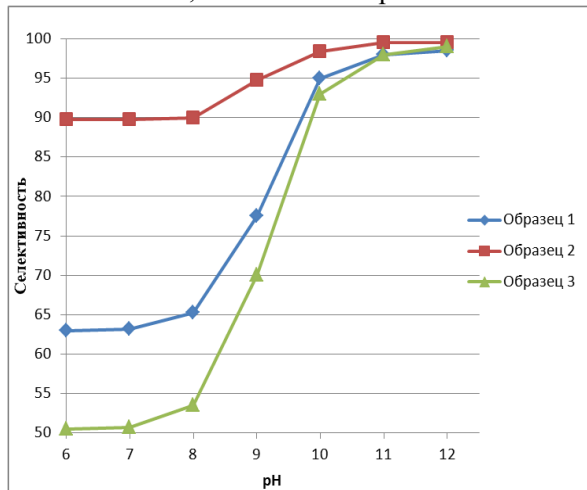


Рис. 3. Зависимость селективности мембран Filmtec от pH; Образец 1 – SW30HR-380; Образец 2 – BW30-400; Образец 3 – BW30LE-440.

Среди высоконапорных мембран в настоящее время только Dow Chemical предлагает специальные морские мембраны с увеличенной селективностью по бору (см. табл. 4). Nitto Denco (Hydranautics) предлагает мембранные элементы с увеличенной селективностью по бору (ESPA B, табл. 5) для низконапорного ОО, которые рекомендуется использовать для удаления бора из маломинерализованных вод и на второй ступени удаления бора из морской воды (после высоконапорного ОО). Борселективные мембранные элементы имеют повышенную селективность по бору при pH 10 (96%), в то время как стандартные мембранные элементы показывают селективность по бору при pH 10 не более 90-92%. В отличие от стандартных низконапорных мембран, борселективные мембраны имеют расширенный диапазон рабочих значений pH, что говорит об их более высокой химической стабильности. Физико-химические и эксплуатационные характеристики мембран ESPA B представлены в табл. 5. Согласно расчетной программе IMSDesign (Hydranautics), отличия в селективности по бору мембран ESPA B от стандартных низконапорных, например ESPA 3, начинаются с pH более 8.5. Этим обусловлена необходимость подщелачивания воды перед подачей на борселективные мембраны и, соответственно, требование к повышенной химической стабильности мембран и расширение производителем рабочего диапазона pH в область больших значений.

Одним из лидеров в разработке и получении высоконапорной борселективной мембраны и изготовлении мембранного элемента на ее основе является компания Toray Industries Inc (Япония) [10, 11]. В настоящее время промышленно производится несколько типов борселективных мембранных элементов для воды с различной исходной минерализацией и селективностью по бору от 91 до 95%.

В большинстве случаев невозможно осуществить удаление бора из воды до требуемых норм при помощи технологии ОО в одну ступень. В связи с этим были разработаны несколько технологических цепочек, позволяющих получить воду требуемого качества [10]. Первая из них включает обработку воды на морских мембранах ОО, разделение потока, подачи части потока по байпасной линии и подщелачивание второй части пермеата первой ступени, подача его на установку ОО с борселективными мембранами. При необходимости, в результате этой обработки получается питьевая вода или обессоленная вода требуемого качества. При отсутствии подщелачивания борселективных мембран на второй стадии и пропускании пермеата первой ступени через обычные низконапорные мембранные элементы необходимо пропускание части потока через борселективный ионообменник. Вторая цепочка также включает обработку на морских мембранах и подачу части потока воды или же всего потока на борселективную ионообменную смолу. В этом случае также возможно получение воды требуемого качества. В случае необходимости получения глубокообессоленной воды могут быть добавлены другие ступени обработки.

Тем не менее, несмотря на приведенные данные, выбор в пользу обратноосмотических систем не столь очевиден. Совсем непросто процесс проектирования обратноосмотических систем. И если вопросы, связанные с расчетом гидравлических параметров, решаются достаточно успешно, то селективность мембран вызывает вопросы. Все расчетные программы дают оценки качества работы установок ОО в начале фильтроцикла на «свежих» мембранных элементах (МЭ). Соответственно, необходимо делать проектирование установок ОО с учетом снижения селективности и производительности МЭ в процессе эксплуатации.

Еще одной проблемой является необходимость резервирования линий очистки. И если для, к примеру, ионного обмена обычной кратностью резервирования является числа от 100 до 1000%, то в установках ОО резервирование часто не проектируется, либо находится в пределах от 0 до 75%.

Таблица 4. Обратноосмотические морские мембраны, производимые Dow Chemical (Filmtec), Hydranautics, Osmonics (Desal) и Toray [13].

Тип	Мембрана	Диаметр	Поток пермеата, м ³ /день	Поверхность, м ²	Максимальное давление, бар	Селективность по NaCl, %
FILMTEC	SW30-2540	2.5"	2.6	2.6	68.9	99.4
	SW30-4021	4"	3.0	3.1	68.9	99.4
	SW30-4040	4"	7.4	7.4	68.9	99.4
	SW30HRLE-4040	4"	6.1	7.9	82.7	99.75
	SW30HR-380	8"	23.0	35.3	68.9	99.70
	SW30-380	8"	34.1	35.3	68.9	99.40
	SW30XLE-400i	8"	34.1	37.2	82.7	99.70
	SW30HRLE-400i	8"	28.4	37.2	82.7	99.75
	SW30ULE-400i	8"	41.6	37.2	82.7	99.70
Для удаления бора	SW30XHR-400i	8"	22.7	37.5	82.7	99.75
DESAL	AD 2540 FF	2.5"	1.4		68.9	
	AD 4040 FF	4"	4.7	8.2	82.7	99.6
	AD 8040F	8"	20.8	34.8	82.7	99.6
HYDRANAUTICS	SWC1-4040	4"	4.5	6.5	68.9	99.5
	SWC3+	8"	26.5	37.2	82.7	99.8
	SWC4+	8"	24.6	37.2	82.7	99.8
	SWC5	8"	34.1	37.2	82.7	99.8
TORAY	TM810	4"	4.5	7.0	68.9	99.75
	TM820-370	8"	23.0	34.0	68.9	99.75
	TM820-400	8"	25.0	37.0	68.9	99.75
	TM810L	4"	6.0	7.0	68.9	99.70
	TM820L-370	8"	34.1	34.0	68.9	99.70
	TM820L-400	8"	37.9	37.0	68.9	99.70
	TM820H-370	8"	21	34.0	82.7	99.75
	SU810	4"	4.0		68.9	99.75
	SU820	8"	16.0		68.9	99.75
	SU820-FA	8"	19.0		68.9	99.75
	SU820L	8"	21.0		68.9	99.75
	SU-820 BCM	8"			98	99.7

Таблица 5. Физико-химические и эксплуатационные показатели мембран ESPA B.

Показатель	Ед.измерения	Значение
Структура элемента	-	Спиральный
Материал мембраны	-	Композитная, полиамидная
Площадь мембраны	М ²	37.1
Поток пермеата	М ³ /сутки	32.6
Селективность по бору при pH 10	%	96
Максимальное давление	МПа	4.16
Максимальная рабочая температура	°C	45
Максимальное содержание активного хлора	мг/л	0.1
Рабочий диапазон pH	Ед. pH	2 - 11
Максимальная мутность исходной воды	NTU	1.0
Максимальный коллоидный индекс	SDI (15 мин)	5
Максимальный поток исходной воды	М ³ /сутки	17.0

Проблема избыточного бора в России ещё только начинает проявлять себя из-за малой загрязнённости бором поверхностных вод, локальных превышениях концентраций бора в

подземных водах и незначительного использования морской воды в качестве источника, предназначенного для питья и технических нужд [14]. Исследования по совершенство-

ванию методов удаления бора из воды продолжают. Учитывая все больший дефицит воды, следует ожидать улучшения эффективности существующих мембранных технологий и развития гибридных процессов, совмещающих мембранные и, возможно, адсорбционные методы. И концепция наилучших доступных техно-

логий должна будет рассматриваться под совершенно другим углом, так как ожидаемая стоимость воды будет стремительно расти. Речь, скорее всего, будет идти не о выборе наилучшей доступной технологии, но о технологиях доступа к воде за любую цену [15].

ЛИТЕРАТУРА:

- 1 Сусликов В.Л. Геохимическая экология болезней. Т. 2. Атомовиты. – М.: Гелиос, 2000. 667 с.
2. World Health Organization WHO/HSE/WSH/09.01/2 Boron in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Printed by the WHO Document Production Services, Geneva, Switzerland, 2009. 28 p.
3. Самбурский Г.А. Практические вопросы эксплуатации и модернизации сооружений очистки сточных вод. Новое в технологии очистки сточных вод // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2011. № 1. С. 10–13
4. Технический справочник по обработке воды. Изд. 2-е: в 2 т.: пер. с франц. – СПб.: Новый журнал, 2007. 1696 с.
5. Видякин М.Н., Лазарева Ю.Н., Reisewits R. Мембранные технологии удаления бора из природных вод // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2010. № 12. С. 60–69.
6. Краснов М.С. Очистка воды от бора. Проблемы и особенности // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2010. № 4. С. 64–73.
7. Атаманюк В.Ю., Трачевский В.В. Сорбционный и ионообменный методы извлечения бора из природных и сточных вод (обзор) // НАУКОВІ ЗАПИСКИ. Т. 20. Хімічні науки і технології. 2002. С. 3–28.
8. Hilal N., Khayet M., Wright C.J. Membrane modification: Technology and applications. – NY: CRC Press, 2011. 360 p.
9. Pastor M.R., Ruiz A.F., Chillón M.F., Rico D.P. Influence of pH in the elimination of boron by means of reverse osmosis // Desalination. 2001. V. 140. № 2. P. 145–152.
10. Taniguchi M., Fusaoka Y., Nishikawa T., Kurihara M. Boron removal in RO seawater desalination // Desalination. 2004. V. 167. P. 419–426.
11. Parschová H., Mištová E., Matějka Z., Jelínek L., Kabay N., Kauppinen P. Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate // React. Funct. Polym. 2007. V. 67. № 12. P. 1622–1627.
12. Ipek I., Yilmaz, Kabay N., Yuksel M., Kirmizisakal O., Bryjak M. Removal of boron from Balcova geothermal water by ion exchange microfiltration hybrid process // Desalination. 2009. V. 241. P. 167–173.
13. [Электронный ресурс] По материалам сайтов URL: <http://www.membranes.com>; <http://www.dow.com> (Дата обращения 10.04.2011).
14. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2009 году» [Электронный ресурс] URL: <http://www.mnr.gov.ru> (Дата обращения 05.05.2011).
15. Пан Ги Мун. Послание ООН по случаю Всемирного дня водных ресурсов 22 марта 2011 года [Электронный ресурс] URL: <http://www.un.org> (Дата обращения 04.04.2011).

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ТВОРЧЕСТВО МОЛОДЕЖИ, КАК НЕОБХОДИМАЯ ФОРМА ВОВЛЕЧЕНИЯ МОЛОДЕЖИ В СОЦИАЛЬНО-ЗНАЧИМУЮ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

С.П. Куликов, помощник первого проректора,

*Е.В. Королева, начальник управления, *Д.В. Шарай, консультант,

А.В. Гаврилова, главный специалист НИЧ

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

* Департамент семейной и молодежной политики города Москвы

e-mail: aleksandra.gavrilova@rambler.ru

В статье содержится информация об истории развития и состоянии на сегодняшний день научно-технического творчества молодежи в Российской Федерации.
In article the information on history of development and a condition for today's time of scientific and technical creativity of youth in the Russian Federation contains.

Ключевые слова: фестиваль, выставка, научно-техническое творчество молодежи.

Key words: festival, an exhibition, scientific and technical creativity of youth.

Ежегодные выставки научно-технического творчества молодежи (НТТМ) – замечательная традиция, сложившаяся в течение последних лет в нашей столице. Однако в 2009 году статус этого направления особый – научно-техническое творчество молодежи это одно из главных направлений, прописанных в законе города Москвы №39 «О молодежи».

Руководитель Департамента Семейной и Молодежной политики Л.И. Гусева в своем докладе на форуме Московской молодежи говорила о том, что наш Департамент разработал городскую целевую программу поддержки научно-технического творчества молодежи «Будущее Москвы», которой Правительство города не случайно придает большое значение и вот почему: «Мировая история дает много примеров тому, что страны в период кризисов, в том числе послевоенных, вкладывавшие средства в молодежь, образование и науку, оказались в удивительно короткие сроки в авангарде мирового развития».

В историческом ракурсе активная поддержка государством НТТМ началась в годы перестройки. В 1987г. при райкомах ВЛКСМ были созданы Центры НТТМ. К началу 90-х в СССР их насчитывалось уже более 600. Центры НТТМ пользовались большими льготами. Они не платили никаких налогов, но отчисляли 3% дохода в общесоюзный фонд НТТМ и 27% в местные фонды, которыми распоряжались координационные советы НТТМ. Согласно уставу средства НТТМ могли вкладываться только в производство.

Общее руководство центрами в масштабе всей страны осуществлял ЦК комсомола.

Однако с распадом СССР возникла совершенно новая государственная система, в условиях которой Центры НТТМ успешно функционировать не могли. Почему? Ответом на этот вопрос может служить цитата из интервью обозревателю «Времени новостей» ректора РГПУ им. А.И.

Герцена, академика РАО Геннадия Бордовского:

«Парадокс, но выясняется, что наше сообщество не заметило нескольких революций, и соответственно система образования на них не отреагировала. И эта невозможность адекватно ответить на вызовы времени стала миной замедленного действия. До 1991 года система была отлажена несколькими поколениями, существовавшими в определенной политической формации и соответственно в жестких идеологических рамках. В ряде областей знания мы превосходили остальной мир. В частности, в точных науках, в подготовке работников творческой сферы. Наше школьное образование считалось одним из эталонных. Советская система высшего образования была дешевой, эффективной и очень хорошо адаптированной к нашему хозяйству».

А в 90-е годы страна зажила трудно, – скорее выживала, чем жила.

Образование, наука и молодежь за эти годы успели привыкнуть к финансированию по остаточному принципу. Внятная молодежная политика отсутствовала, вернее, сводилась к эпизодическим популистским наскокам, типа «Даешь участие молодежи в принятии государственных решений!», «Обеспечим поддержку молодежных проектов!»

«Воспитаем у молодежи чувство ответственности за судьбу страны!» и т.д.

Но дальше лозунгов дело не шло: проекты никем не рассматривались, административно созданные молодежные движения, парламенты, советы на поверку оказывались «потемкинскими деревнями», не имея реальных полномочий и существенных влияний на состояние дел в молодежной политике, и тем самым на судьбу страны.

Таким образом, к началу третьего тысячелетия отсутствие финансирования и перспектив породили массовую эмиграцию молодежи: так обстояло дело и в политике, и в науке, и в

образовании, и в искусстве.

Всю работу по формированию молодых научных кадров надо было начинать практически с нуля. Но начинать было надо. И срочно! Потому что сокращение численности занятых в науке специалистов, прежде всего молодых кадров, приняло угрожающий характер и существенно влияло на состояние технологической безопасности государства. Таким образом, одной из основных задач сохранения и развития кадрового потенциала научно-технического и образовательного комплекса стало создание условий для привлечения и закрепления талантливой молодежи в сфере науки, выявления и защиты наиболее одаренных из них.

Не случайно, в своем новогоднем обращении к российской молодежи руководитель Федерального агентства по делам молодежи В.Г.Якеменко говорит:

«Государством, Президентом Российской Федерации Дмитрием Медведевым ясно обозначена стратегическая цель: переход российской экономики на инновационный путь развития. Председатель Правительства Российской Федерации Владимир Путин определил наш национальный приоритет: инвестиции в человеческий капитал. Федеральным агентством по делам молодежи организован и проведен первый Всероссийский молодежный инновационный Конвент – системное мероприятие, направленное на поддержку и продвижение молодых российских изобретателей, инноваторов и ученых в русле государственных целей и приоритетов. Мы понимаем, что проведение Конвента, учреждение и вручение Национальной премии в области инноваций имени Владимира Зворыкина – это только начало большой работы, в которую должны влиться бизнес структуры, научные и научно-технические сообщества, общественные и государственные организации. Это работа по созданию системы поиска молодых талантов и участия в их самореализации. Но первые шаги сделаны, и это принципиально важно».

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова бросила вызов времени и подхватила призыв государства к серьезной работе с молодежью. В 2009 г., при поддержке администрации Западного административного округа (ЗАО) города Москвы, состоялся Первый фестиваль научно-технического творчества молодежи НТТМ ЗАО. Это мероприятие быстро стало популярным, а участие в нём престижным. Уже в 2010 г. стало ясно, что фестиваль приобрел такую популярность и такой масштаб, что нуждается в разделении: с 2011 г. весной будет проходить фестиваль НТТМ ЗАО для студентов, аспирантов и молодых ученых, а

осенью – для школьников.

Организаторы не ошиблись с этим решением. НТТМ ЗАО-2011 собрал научную молодежь из таких учебных заведений, как МИРЭА, МГУ, МПГУ, МЭСИ, НПО им.С.А. Лавочкина, ГKNПЦ им. М.В. Хруничева и др. Молодые ученые представили интересные и социально значимые проекты по разным тематикам.

Для последующих шагов в этом направлении наиболее актуальные задачи на сегодняшний момент можно сформулировать так:

- финансовая, социальная и идеологическая поддержка молодых ученых в самом широком спектре научных исследований;
- укрепление и развитие профессиональной солидарности, взаимопомощи и сотрудничества молодых ученых России, с мировым сообществом, в том числе формирование общего информационного пространства;
- активная пропаганда научных достижений молодых ученых,
- серьезная работа по обеспечению преемственности поколений в научной среде.

Сразу возникает неизбежный вопрос: как достичь реальных успехов на этом нелегком пути?

Считаем, что в первую очередь необходимо постоянно разрабатывать новые и совершенствовать традиционные формы деятельности в сфере молодежной политики среди научных кадров, создавая новые форматы мероприятий и не забывая при этом, что молодые ученые – это люди, которые находятся на острие инноваций, которые талантливо умеют познавать, осмысливать и использовать всё самое новое, передовое, что появляется в огромном потоке современной глобальной информации. Подытоживая всё вышеизложенное, следует отметить, что на сегодняшний день как одна из наиболее удачных и популярных в молодежной среде форм координирования научно-технического творчества молодежи прочно утвердились Выставки и Фестивали научно-технического творчества молодежи.

Немаловажно, что в рамках проведения этих мероприятий создаются условия для подготовки потенциального кадрового резерва для обеспечения развития государства в сфере инновационных технологий и на конкурсной основе выявляются наиболее перспективные проекты молодых ученых. Кроме того, именно на Фестивалях и Выставках НТТМ создается реальная возможность оказания поддержки научной молодежи в вопросах защиты интеллектуальной собственности, а также публикации научных работ в средствах массовой информации и специализированных изданиях.

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

● К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

● С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru
● Электронная версия журнала выходит с февраля 2006г.
● Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

● Плата за публикации, в том числе с аспирантов не взимается.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.