

Федеральное агентство
по образованию**Вестник
МИТХТ**

4/2009

август

Научно-технический
журналИздается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяцаУчредитель
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.
проф. Озерин А.Н.
проф. Серафимов Л.А.
проф. Сухорукова С.М.
проф. Тверской В.А.
акад. РАН Цивадзе А.Ю.
акад. РАМН Швеиц В.И.
доц. Юловская В.Д.

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

СОДЕРЖАНИЕ**ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ**

<i>В.И. Швеиц.</i> Пятый Московский международный конгресс «Биотехнология: состояние и перспективы развития»	3
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
<i>В.И. Швеиц.</i> Фосфолипиды в биотехнологиях	4
<i>Н.В. Новиков, В.В. Старков, К.А. Формировский, Н.А. Брагина, И.П. Ушакова, А.Ф. Миронов.</i> Синтез и свойства катионных производных мезо-тетра-(4-пиридил)порфирина	26
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	
<i>В.М. Раева, А.К. Фролкова.</i> Концентрационные зависимости избыточных молярных теплоемкостей бинарных растворов	31
<i>Л.А. Серафимов, А.В. Анисимов, К.Ю. Тархов.</i> Некоторые вопросы массопереноса в бинарных смесях в терминах диффузионной модели	40
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	
<i>Л.В. Дашко, Д.В. Дмитриев, В.Р. Флид.</i> Особенности кросс-альдольной конденсации ацетальдегида и формальдегида в присутствии аминокислот и их производных	49
<i>В.Г. Кучеров, А.Ю. Колесников.</i> Метановый путь образования углеводородов при сверхвысоких параметрах состояния	55
<i>В.Ф. Третьяков, А.М. Илюлов, Н.А. Французова, Р.М. Тальшинский.</i> Изучение сопряженного каталитического дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии перекиси водорода	60
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>В.В. Апанасенко.</i> Расчёт материального баланса металлургического производства с использованием электронных таблиц «Excel»	71
<i>И.Д. Бурлаков, А.С. Кашуба, Е.В. Пермикина, С.В. Головин, В.В. Арбенина.</i> Влияние морфологии и полярности поверхности эпитаксиальных слоев на качество пассивирующего покрытия и параметры матричных фотоприемных устройств на основе $Cd_xHg_{1-x}Te$	78
<i>В.В. Коновалова, Р.М. Закалюкин, Д.В. Дробот, В.В. Фомичев.</i> Сложные допированные оксиды ниобия с ионной проводимостью	84
СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ	
<i>И.А. Грицкова, Г.А. Симакова, Н.И. Прокопов, Т.С. Соловьева, Е.В. Матвеев, А.С. Бирлов.</i> Коллоидно-химические свойства ПАВ различной природы на межфазных границах мономер/вода	90
<i>С.В. Фомин, Е.С. Широкова.</i> Массоперенос дибутилсебацата в вулканизаты на основе бутадиен-нитрильных и бутадиен-метилстирольных каучуков	97
ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ	
<i>Е.А. Дёмчева, В.Б. Люкманов, С.А. Панова, О.В. Макаров.</i> Научно-технический аутсорсинг как инструмент управления экологически ориентированным развитием химических предприятий	101
<i>С.М. Сухорукова.</i> О решении эколого-экономических проблем в сфере промышленного природопользования	106
ЮБИЛЕЙ	109
Abstracts	112

Review МИТХТ

4/2009

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
17.08.2009 г. Формат 60x90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 163.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

INFORMATION

V.I. Shvets. "The Fifth Moscow International Congress «Biotechnology: state of the art and prospects of developme» 3

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICAL PRODUCTS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

V.I. Shvets. Phospholipids in biotechnologies 4
N.V. Novikov, V.V. Starkov, K.A. Formirovskiy, N.A. Bragina, I.P. Ushakova, A.F. Mironov. Synthesis and properties of cationic derivatives of meso-tetra-(4-pyridyl)porphyrin 26

THEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY

V.M. Raeva, A.K. Frolkova. Excess molar heat capacities as function of composition of binary solutions 31
L.A. Serafimov, A.V. Anisimov, K.Yu. Tarkhov. Some problems of mass-transfer in binary mixtures in terms of diffusion model 40

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

L.V. Dashko, D.V. Dmitriev, V.R. Flid. Specifics of cross-aldol condensation of acetaldehyde with formaldehyde in presence of aminoacids and their derivatives 49
V.G. Kutcherov, A.Yu. Kolesnikov. Methane route of hydrocarbons formation at very high pressure and high temperature 55
V.F. Tretyakov, A.M. Ilolov, N.A. Frantsuzova, R.M. Talyshinsky Studying of the conjugate catalytic degradation of methanol to formaldehyde in the presence of hydrogen peroxide 60

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

V.V. Apanasenko. The calculation of material balance of metallurgical production using «Excel» 71
I.D. Burlakov, A.S. Kashuba, E.V. Permikina, S.V. Golovin, V.V. Arbenina. The Influence of the Epitaxial Layers Surface Morphology and Polarity on Quality of Passivating Coating and the Parameters of Arrays Photosensitive Devices on base Cd_xHg_{1-x}Te 78
V.V. Konovalova, R.M. Zakalyukin, D.V. Drobot, V.V. Fomichev. Complex doping niobium oxide with ionic conductivity 84

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

I.A. Gritskova, G.A. Simakova, N.I. Prokopov, T.S. Solovyeva, E.V. Matveev, A.S. Birlov. Colloid-chemical properties of polymer-monomer particles on boundary of monomer/water 90
S.V. Fomin, E.S. Shirokova. Masstransfusion of dibutylsebacinate in butadien-acrylonitrilic and butadien-methylstyrolic vulcanizates 97

ECOLOGICAL AND ECONOMIC PROBLEMS OF CHEMICAL TECHNOLOGIES

E.A. Demcheva, V.B. Lukmanov, S.A. Panova, O.V. Makarov. Scientific-technical outsourcing as the management tool of the ecologically focused development of the chemical enterprises 101
S.M. Sukhorukova. About the solution of ecological and economic problems in the field of industrial use of nature 106

ANNIVERSARY

Abstracts 109
Abstracts 112

Пятый Московский международный конгресс «Биотехнология: состояние и перспективы развития»

16-20 марта 2009 года в Москве состоялся Пятый Московский международный конгресс «Биотехнология: состояние и перспективы развития». Программа конгресса охватывала широкий круг вопросов: биотехнология и медицина; биотехнология и сельское хозяйство; биотехнология и промышленность; биотехнология и окружающая среда; биотехнология, инновации; финансы и бизнес в биотехнологии; биотехнология и образование; биоинформатика и другие. В конгрессе приняло участие свыше 2000 ученых, представителей промышленности, бизнесменов, общественных деятелей и др. Широко были представлены Российская академия наук, Российская академия медицинских наук, Российская академия сельскохозяйственных наук, вузы, отраслевые организации, коммерческие структуры из различных регионов России, средства массовой информации, государственные структуры и т.д. Активно участвовали в конгрессе зарубежные ученые. Дальнее зарубежье было представлено следующими странами: США, Китай, Индия, Германия, Франция, Канада, Бельгия, Голландия, Норвегия, Швейцария, Финляндия, Куба, Иран, Польша, Аргентина; ближнее зарубежье: Украина, Казахстан, Узбекистан, Белоруссия. Достоинно выглядела на конгрессе наша академия. С заказным докладом «Фосфолипиды в биотехнологиях» на пленарном заседании секции «Фундаментальные исследования и биотехнология» выступил заведующий кафедрой биотехнологии и бионанотехнологии В.И. Швец. Устные доклады на секции «Биотехнология и медицина» представили заведующий кафедрой химии и технологии биологически активных соединений А.Ф. Миронов («Новые фотосенсибилизаторы на основе природных красителей»), профессор А.П. Каплун («Композитные субмикронные частицы как средство доставки лекарственных субстанций»), докторант академии С.Э. Гельперина («Системы доставки лекарственных веществ на основе полимерных частиц»), на секции «Биотехнология и образование» – профессор Д.Г. Победимский («Направления инновационной подготовки для биофармацевтической промышленности»). На различные секции конгресса кафедры химии и технологии биологически активных соединений, биотехнологии и бионанотехнологии, химии и технологии высокомолекулярных соединений, информационных технологий подготовили свыше 20 стендовых сообщений. В период работы конгресса проходил конкурс молодых ученых (председателем конкурсной комиссии был В.И. Швец). Всего в конкурсе участвовало 138 молодых ученых. Наша академия выдвинула для участия в этом конкурсе 16 человек. Победителем конкурса с денежной премией стал научный сотрудник кафедры биотехнологии и бионанотехнологии Д.И. Прохоров с работой «Хиральные ПНК: синтез и исследование свойств». Остальные наши участники также выступили очень достойно и были награждены Почетными дипломами и памятным медалями.

В период работы конгресса проходила 7-ая международная специализированная выставка «Мир биотехнологии, 2009» по тематике конгресса. На выставке экспонировались стенды свыше 100 организаций, которые принимали участие в конгрессе. Нашу академию представляли стенды кафедр химии и технологии биологически активных соединений, биотехнологии и бионанотехнологии, химии и технологии высокомолекулярных соединений.

По результатам конкурса этой выставки «Лучшая продукция специализированной выставки «Мир биотехнологии, 2009» стенд кафедры химии и технологии биологически активных соединений «Наноструктурированные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии рака» занял первое место и был награжден дипломом.

Академик РАН В.И. Швец

ФОСФОЛИПИДЫ В БИОТЕХНОЛОГИЯХ

В.И. Швец, заведующий кафедрой

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: biotechnology@mtu-net.ru

Изложены современные представления о химическом и ферментативном синтезе, выделении из природных источников, создании промышленных технологий получения фосфолипидов различных молекулярных видов. Приведены данные об их строении, биологической активности и возможности использования для получения липосомальных форм лекарственных препаратов.

Ключевые слова: фосфолипиды, химический и биотехнологический синтез, биологические мембраны, физиологическая роль фосфолипидов, фосфоинозитидный цикл, наноструктуры, липосомальные лекарственные препараты, медицинская биотехнология.

В последнее время во многих исследовательских центрах развернут широкий фронт работ фундаментального и прикладного характера, направленных на всестороннее изучение обширной группы природных биологически активных соединений, объединенных общим названием «фосфолипиды». Представления, основанные на результатах структурно-функциональных исследований, отводят им, а также их надмолекулярным клеточным образованиям – биологическим мембранам – важнейшую роль в функционировании биохимических механизмов, определяющих физиологическое состояние клетки, ее реакции и взаимодействие как с соседними клетками, так и с факторами окружающей среды [1, 2]. И как следствие, для успешного развития медицинской биотехнологии необходимо тщательное изучение и определение роли фосфолипидов в соответствующих разделах наук, относящихся к живым системам, таких как биология, биохимия, биофизика, иммунология, физиология, фармакология и др. В прикладном аспекте это явилось основой того, что определенные типы фосфолипидов, их фрагменты и модифицированные синтетические аналоги привлекают внимание исследователей как перспективный источник для конструирования диагностических и лекарственных препаратов и их использования в практической медицине [2, 3].

Среди множества соединений этого класса наиболее значимыми являются фосфо- и гликофосфолипиды. (схема 1). Эти вещества, хотя и в небольших количествах, распространены в клетках органов и тканей организмов всех типов, причем их повышен-

ные концентрации наблюдаются в таких органах, как головной и спинной мозг, сердечная мышца, печень, легкие и др. [2]. Структура фосфолипидов характеризуется присутствием гидрофобных и гидрофильных фрагментов в составе одной молекулы, а также разнообразием строения каждого из этих фрагментов, что в значительной степени определяет роль фосфолипидов в целом ряде клеточных процессов [1, 2]. Применение фосфолипидов для целей практической медицины основано на их биологической значимости и проводится с учетом конкретного вида функциональной активности, проявляемой тем или иным типом фосфолипидов в биологических системах [2, 3].

Препараты фосфолипидной природы начинают осваиваться в медицинской практике, поэтому для данного нового класса лекарственных веществ актуальным является вопрос о сырьевых источниках и методах получения фосфолипидов [2, 3].

В настоящее время существует два подхода к решению проблем доступности этих соединений. Во-первых, химический или биотехнологический (ферментативный) синтезы (и сочетание этих методов), исходя из низкомолекулярных соединений. Во-вторых, выделение фосфолипидных фракций и их смесей из природного сырья с использованием биотехнологических приемов.

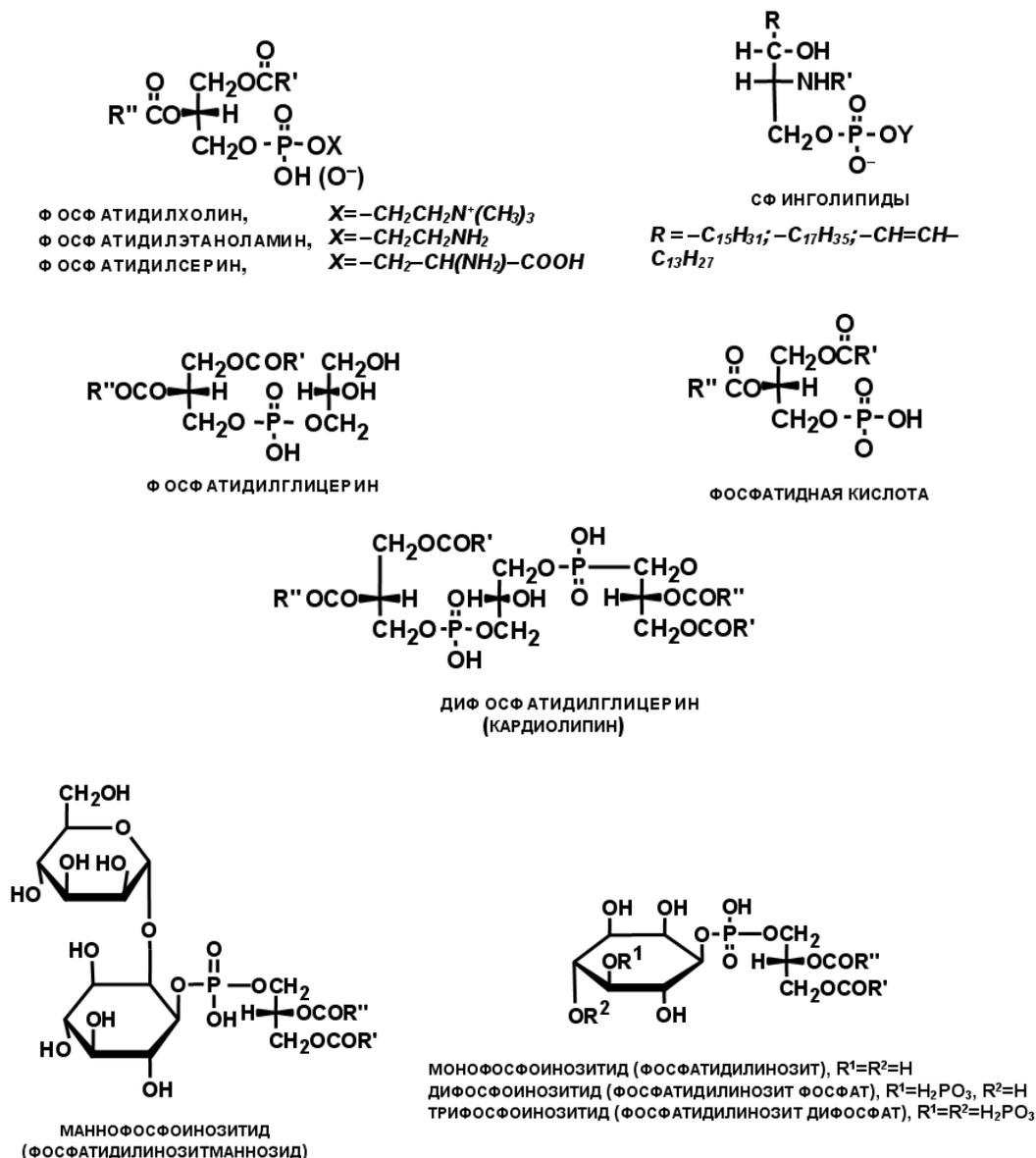
Синтетические исследования в ряду фосфолипидов проводятся на протяжении многих лет. В ходе этих работ классическими методами биоорганической химии осуществлены синтезы фосфолипидов всех структурных типов [1].

Настоящий обзор создан на основе заказного доклада на пленарном заседании «Фундаментальные исследования и биотехнология» на Пятом Московском международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития», состоявшемся 16–20 марта 2009 года.

Так, нами реализованы в пионерском плане синтеза всех представителей фосфоинозитидов: фосфатидилинозита, фосфатидилинозит фосфата, фосфатидилинозит дифосфата, а также продукта ферментативного отщепления остатка диацилглицерина от молекулы трифосфоинозиtida – 1,4,5-трифосфата *мио*-инозита – известного внутриклеточного передатчика в регуляторном цикле фосфо-

инозитидов [1, 4–7].

При этом решены принципиальные в этой области биорганической химии вопросы: создание фосфоэфирных связей фосфолипидов [6] и получение энантиомеров асимметрично замещенных производных глицерина и *мио*-инозита [1, 5], которые являются структурной основой этих фосфолипидов.



R' и R'' — ОСТАТКИ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Схема 1. Основные типы природных фосфолипидов.

Впервые нами осуществлен синтез инозитсодержащего гликофосфолипида – фосфатидилинозитманнозида [8].

Подобным образом мы также впервые синтезировали маннозид церамид фос-

фоинозита (схема 2) [9]. Оба гликофосфоинозита – это известные специфические антигенные гликолипиды из фосфолипидного пула патогенных штаммов микобактерий [8].

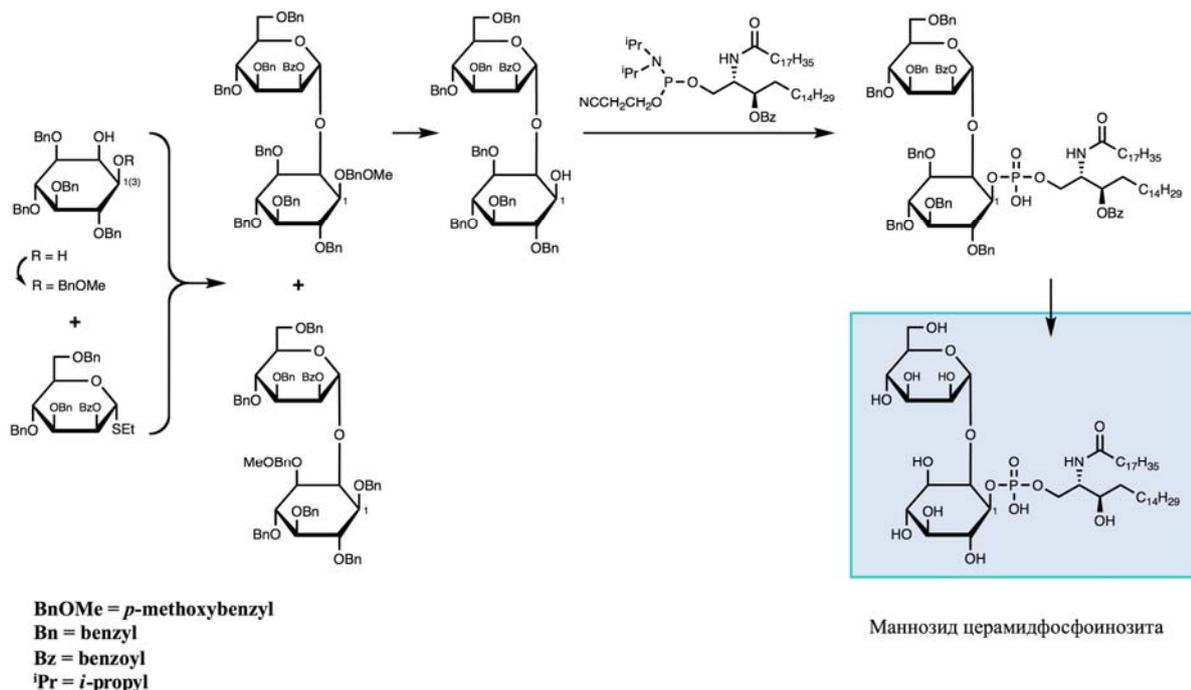


Схема 2. Синтез маннозида церамидфосфоинозита.

Также в круг наших интересов был включен недавно открытый вид гликофосфолипидов – гликозилфосфатидилинозиты, обеспечивающие в клетке специфические механизмы функ-

ционирования важнейших мембраноактивных белков. Синтез основного структурного фрагмента этого гликофосфолипида, содержащего остаток аминокислоты, показан на схеме 3 [8].

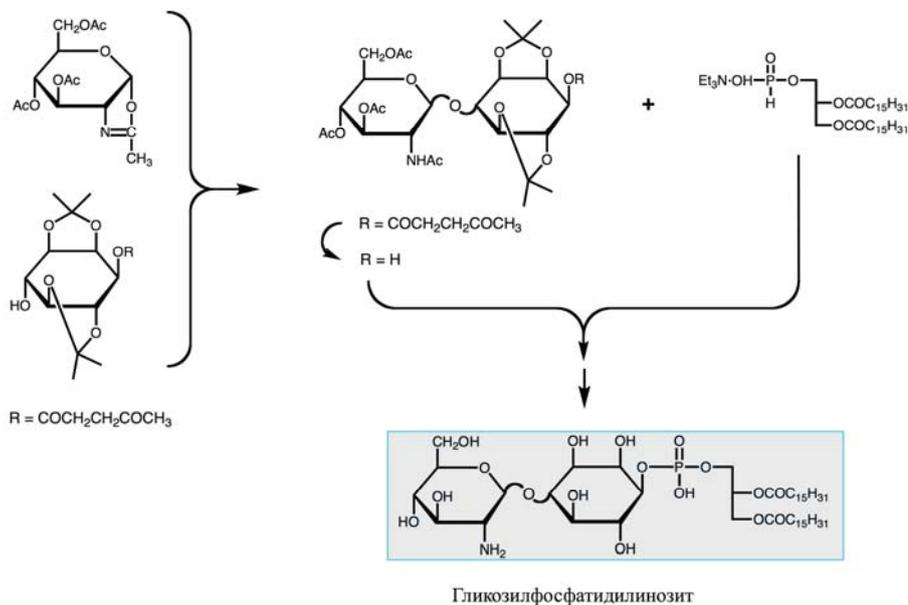
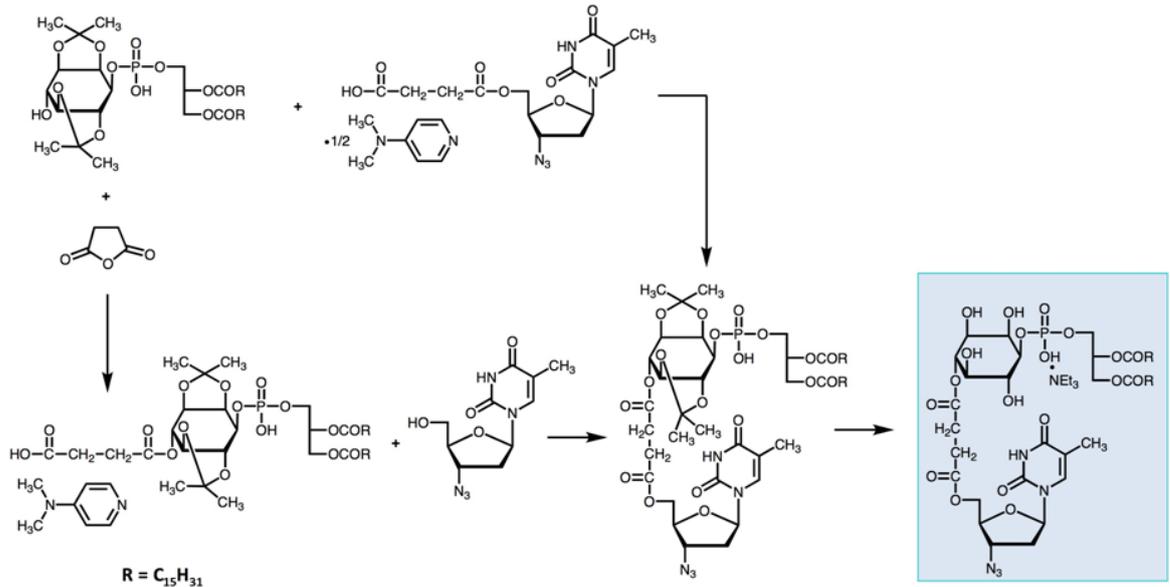


Схема 3. Синтез гликозаминилфосфатидилинозита.

Прогресс синтетических исследований в области фосфолипидов привел к развитию подходов к получению конъюгатов фосфолипидов с другими биологически активными веществами (например, ретиноидами, нуклеозидами). В рамках этого направления нами проведен синтез серии конъюгатов нуклео-

зидов с фосфатидилинозитом. На схеме 4 показан синтез конъюгата с азидотимидином (известный лекарственный препарат против СПИДа) [8]. Такая модификация повышает противовирусную активность нуклеозидов и улучшает внутриклеточный транспорт этих препаратов.



Конъюгат азидотимидина и фосфатидилинозита

Схема 4. Синтез конъюгата азидотимидина с фосфатидилинозитом.

Более перспективным представляется полусинтетический подход к получению фосфолипидов на основе доступного природного фосфатидилхолина (схема 5). На ключевых стадиях нами использовались ферменты фосфолипидного метаболизма – фосфолипазы

A_2 и D .

Этим методом синтезированы фосфатидная кислота, фосфатидилхолин, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилсерин, фосфатидилинозит, фосфатидилглицерин с различным жирнокислотным составом [1, 4].

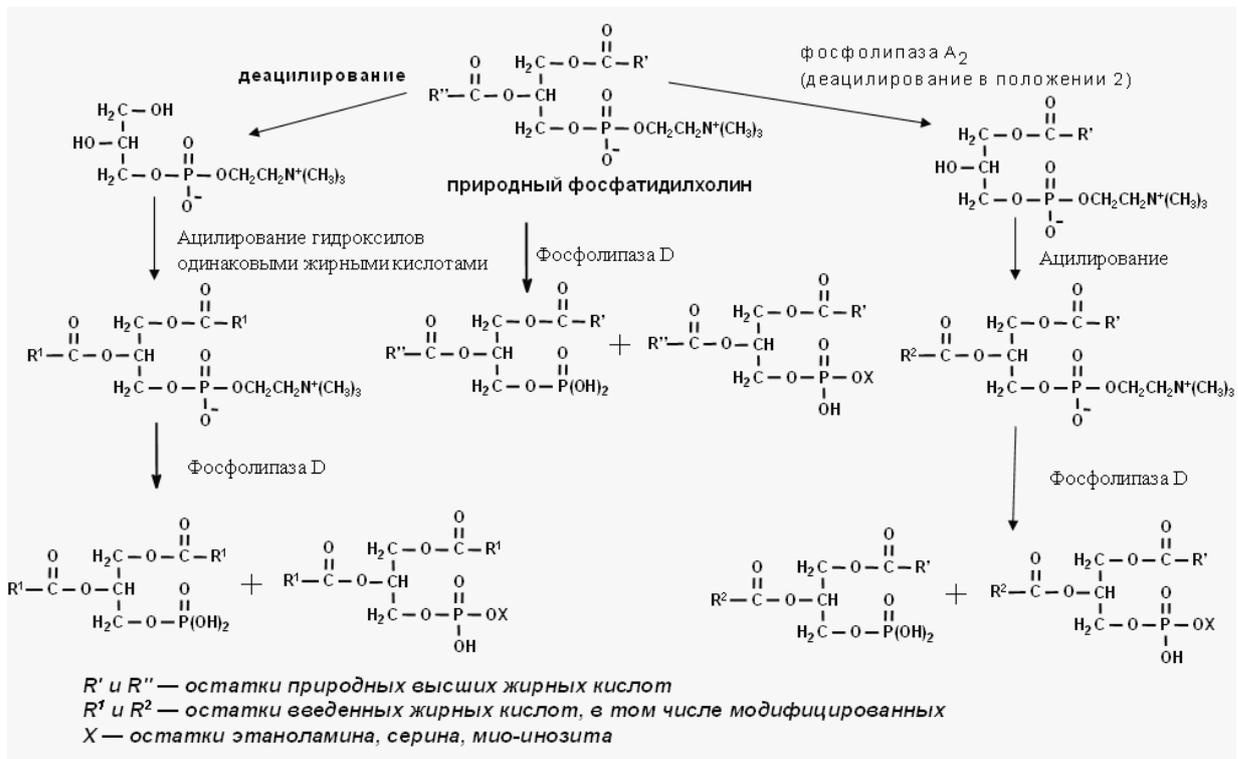


Схема 5. Полусинтетический метод получения фосфолипидов.

Метод оказался успешным для получения фосфолипидов с репортерными группами: с флуоресцентными, спиновыми, фотореактивными и изотопными метками (схема 6) [1, 4]. Эти соединения используются как инструменты в биофизических исследованиях липид-

связанных систем, при изучении различных конструкций, построенных на основе фосфолипидов, создании новых поколений лекарственных препаратов. При этом применяются различные типы спектроскопии: электронная, ИК, ЯМР, ЭПР [1, 2, 4].

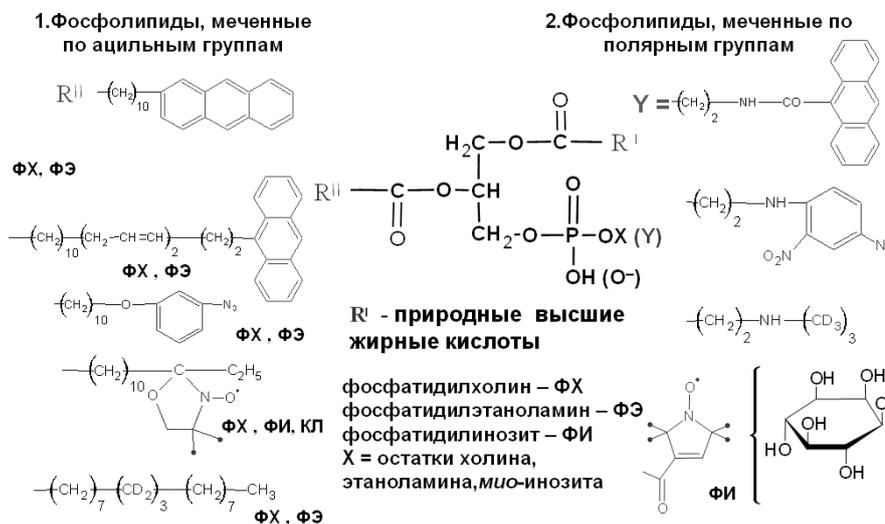


Схема 6. Фосфолипиды с различными метками, синтезированные для использования в биотехнологических и медико-биологических исследованиях.

Другой метод синтеза флуоресцентно-меченых фосфолипидов состоит в модификации природных фосфолипидов по реакции Фриделя-Крафтса с последующим трансфосфатилированием в присутствии фосфолипа-

зы D на все возможные полярные компоненты фосфолипидов (схема 7). С помощью этой методологии получен ряд модифицированных фосфолипидов, которые нашли использование при исследовании липидзависимых систем [10–12].

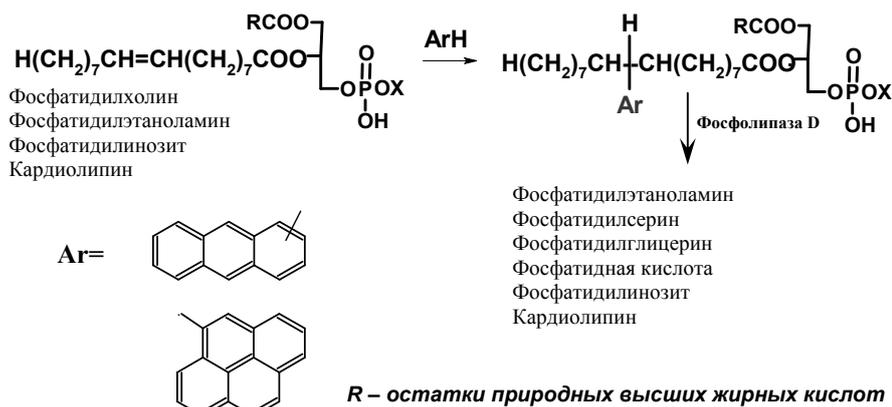
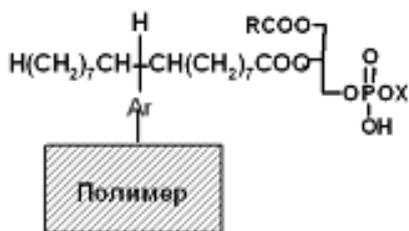


Схема 7. Синтез флуоресцентно-меченых модифицированных фосфолипидов с помощью реакции Фриделя-Крафтса.

Кроме того были получены полимеры, содержащие ароматические группы с присоединенными остатками фосфолипидов (схема 8) [10–12].

Полимеры, модифицированные фосфолипидами, можно использовать в аффинной

хроматографии для выделения белков, ферментов и низкомолекулярных соединений, имеющих сродство к фосфолипидам. Так, полимер с иммобилизованным фосфатидилсеринном применялся для выделения протеинкиназы С.



Полимеры

Фенил-сефароза
 Фенилацетил-целлюлоза
 Пиренилундеканойл-
 целлюлоза
 Полистирол

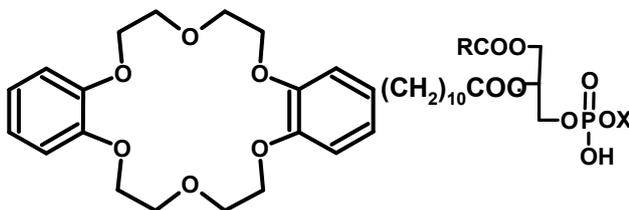
Фосфолипиды

Фосфатидилхолин
 Фосфатидилэтаноламин
 Фосфатидилсерин
 Фосфатидилглицерин
 Дифосфатидилглицерин
 (кардиолипин)
 Фосфатидилинозит
 Фосфатидная кислота

Схема 8. Фосфолипиды, иммобилизованные на арилсодержащих полимерах.

На схеме 9 показано, как с помощью аналогичного приема был получен ионофорный кардиолипин, на основе которого созданы

иммуноспецифичные электроды, использованные для диагностики некоторых заболеваний (красная волчанка, сифилис) [10–12].



Фосфолипиды

Фосфатидилхолин
 Фосфатидилэтаноламин
 Кардиолипин

R – остатки природных высших жирных кислот

Схема 9. Конъюгаты фосфолипидов и краун-эфира для конструирования иммуноглобулин-селективных электродов.

Синтетические методы получения фосфолипидов дали возможность создать все известные типы этих веществ в индивидуальной форме. Следует отметить, что синтезы отличаются многостадийностью (иногда до 25 стадий), трудоемкостью выделения индивидуальных веществ и завершаются получением целевых соединений в небольших количествах [1]. Препаративное значение этих методов невысоко. Роль этого направления в другом: оно дало возможность решить структурные

проблемы в области фосфолипидов, т.е. задачу окончательного установления их строения, синтезировать модифицированные фосфолипиды [1, 10–13]. Все это позволило связать структуры фосфолипидов с их функциями, предсказывать их биологическое значение, в частности, с помощью компьютерных расчетов.

Задача получения фосфолипидов в препаративных количествах решается выделением их из природных объектов с использованием биотехнологических приемов. Мы участво-

вали в разработке этих приемов. Еще в советские времена на Харьковском предприятии «Биолек» реализованы промышленные методы выделения фосфатидилхолина из яичного желтка (схема 10) и кардиолипина из

сердечной мышцы. Проведены работы, направленные на создание технологий получения фосфолипидных субстанций для конструирования диагностических и лекарственных препаратов [2, 3, 14].

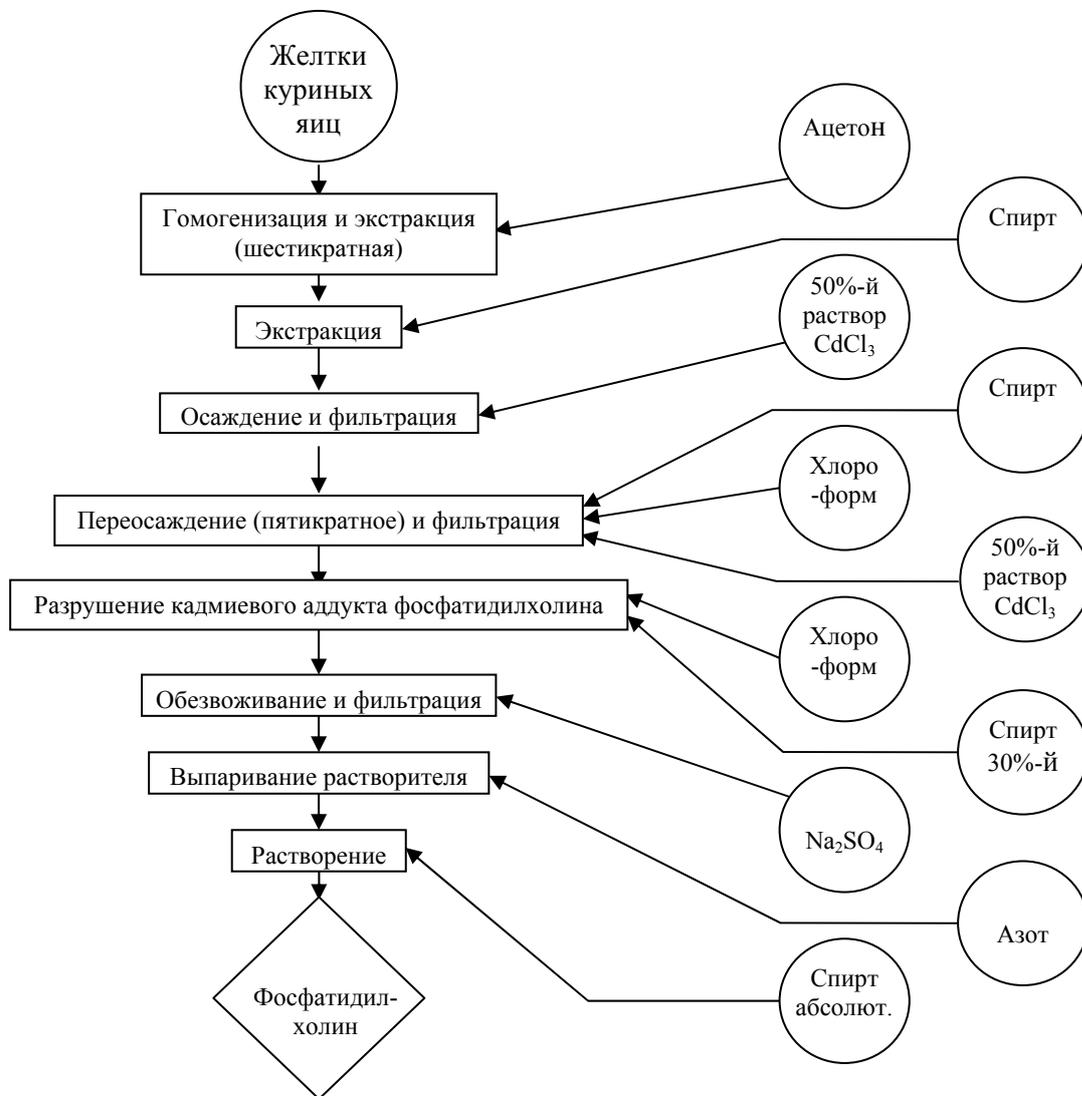


Схема 10. Промышленный способ выделения фосфатидилхолина (лецитина).

В результате освоен промышленный выпуск ряда фосфолипидных фракций (табл. 1).

Помимо перечисленных препаратов производились фосфолипидные фракции из ряда животных, растительных и микробиологических источников. Все эти препараты по качеству не уступают зарубежным, а по стоимости значительно дешевле. Препараты были изучены по всем параметрам. Исследо-

вания включали определение биологической активности, способов стабилизации и длительности хранения, стандартизации физико-химических параметров. Изучено влияние на биологическую активность фосфолипидов строения молекулы и ее заряда, степени ненасыщенности жирнокислотных остатков и продуктов перекисного окисления фосфолипидов и других факторов [2, 3, 14].

Таблица 1. Номенклатура фосфолипидных препаратов, выпускаемых промышленным способом на Харьковском предприятии «Биолек»

№	Фосфолипидный препарат	Источник выделения	Примеси, %	Метод выделения
1	Фосфатидилхолин	Яичный желток	5-8	Осаждение суммарного экстракта липидов солями тяжелых металлов
2	Фосфатидилэтаноламин	Мозг крупного рогатого скота или яичный желток	3-5	Экстракция суммарных фосфолипидов с последующей хроматографической очисткой
3	Фосфатидилсерин	Мозг крупного рогатого скота	3-5	Очистка суммарного экстракта липидов осаждением солями тяжелых металлов с последующей очисткой на DEAE-сефадексе А25
4	Фосфатидилинозит	Пекарские дрожжи	3-6	Экстракция суммарных липидов с последующей очисткой на сорбенте, содержащем аминногруппы
5	Дифосфатидилглицерин	Сердечная мышца крупного рогатого скота	5-10	Осаждение суммарных липидов органическими растворителями и солями тяжелых металлов
6	Сфингомиелин	Мозг крупного рогатого скота	3-5	Экстракция суммарных липидов органическими растворителями с последующей очисткой на силикагеле
7	Фосфатидная кислота	Яичный фосфатидилхолин	2-4	Получена из яичного фосфатидилхолина путем его гидролиза фосфолипазой D
8	Лизофосфатидилхолин	Яичный фосфатидилхолин	2-4	Получен из яичного фосфатидилхолина путем его гидролиза фосфолипазой А2
9	Фракция ганглиозидов	Мозг крупного рогатого скота	3-5	

Далее остановимся на некоторых аспектах биологической значимости фосфолипидов. Говоря о роли фосфолипидов в функционировании биологических мембран, следует отметить, что клеточные мембраны, включая плазматическую мембрану и внутренние мембраны эукариотических клеток, представляют собой ансамбли фосфолипидных и белковых молекул [15, 16]. Содержание других компонентов составляет менее 5% (рис. 1).

Основная функция мембранных фосфолипидов – структурная: смесь фосфолипидов должна быть способна образовывать стабильный бислой для функционирования

мембранных белков (к таким фосфолипидам относятся фосфатидилхолин, фосфатидилглицерин, сфингомиелин и ряд гликолипидов). В то же время в мембране присутствуют некоторые фосфолипиды, которые могут образовывать небислойные структуры (фосфатидилэтаноламин, кардиолипин, фосфатидная кислота и основной метаболит фосфолипидов – диацилглицерин). Образование таких сильно искривленных участков необходимо при контакте между мембранами (процесс слияния клеток) или при связывании определенных белков в мембране и обеспечивает существование мембраны в функционально активном состоянии.

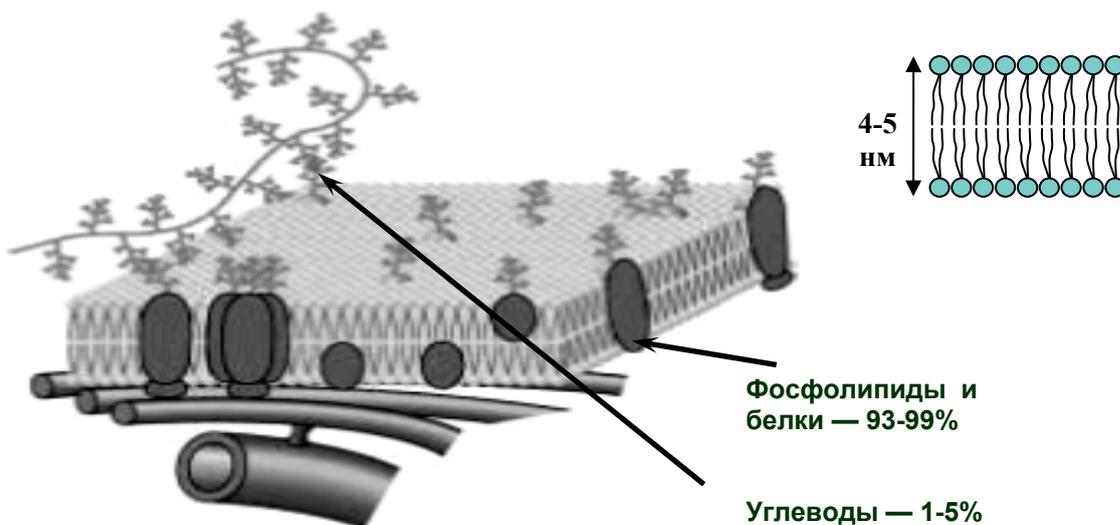


Рис. 1. Структура и основные компоненты биологических мембран.

Нами методами ЯМР на ядрах фосфора и дейтерия и электронной микроскопии изучено полиморфное поведение различных фосфолипидов, их смесей и основных

метаболитов (рис. 2) [17, 18]. Подтверждено, что данные структуры обеспечивают такие функции в мембране, как слияние, эндоцитоз, трансмембранный транспорт [17, 18].

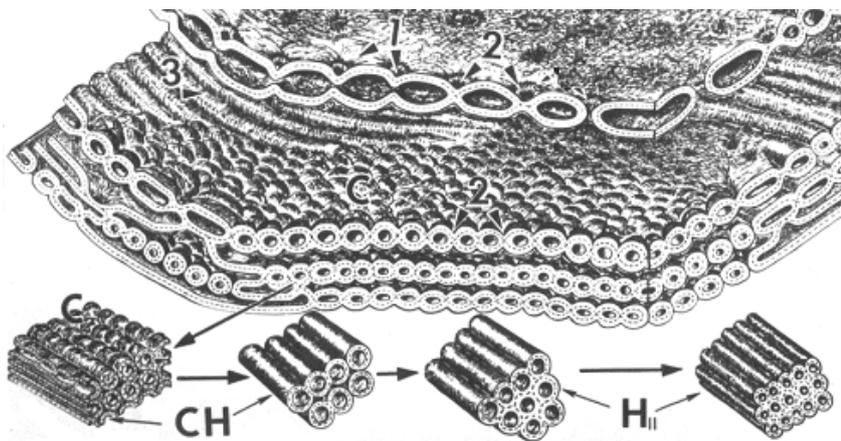


Рис. 2. Лиотропные фазовые переходы в водных дисперсиях фосфолипидов:
 L – ламеллярная фаза, С – кубическая фаза, СН – промежуточные трубчатые структуры небольшой длины (переход из кубической в гексагональную фазу), H_{II} – гексагональная фаза,
 1, 2, 3 – внутримембранные липидные частицы.

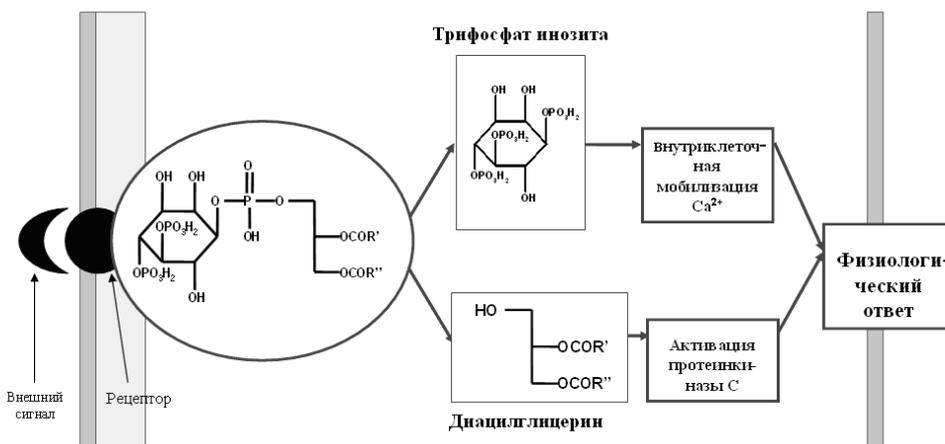
Фосфолипиды некоторых типов – важнейшие биорегуляторы. Примером служат фосфоинозитиды, которые, хотя и являются минорными компонентами фосфолипидных пулов, активно участвуют в важнейших метаболических процессах. Эти соединения участвуют в регуляции структуры мембран, связываются с лекарственными веществами и ферментами. Установлена роль фосфоинозитидов в первых актах стимуляции тромбоцитов, участие в гликогенезе после воздействия вазопрессина и других кальций-

мобилизующих агентов на гепатоциты, тесная связь метаболизма фосфоинозитидов с регуляцией начальной стадии пролиферации и др. [4].

Наиболее изучена регуляторная роль фосфоинозитидов и их метаболитов в плазматических мембранах эукариот. Некоторые мембранные фосфолипиды служат предшественниками вторичных посредников при передаче гормонального сигнала (схема 11) [4]. Так, фосфатидилинозит дифосфат под действием фосфолипазы С гидролизуется до

диацилглицерина – активатора протеинкиназы С и 1,4,5-трифосфата *мио*-инозита – регулятора кальциевого обмена в клетке. Диацилглицерин, 1,4,5-трифосфат *мио*-инозита, протеинкиназа С и Ca^{2+} – участники фосфоинозитидной системы передачи

сигнала, причем два первых соединения образуются из мембранных компонентов клетки, третий является мембраносвязанным белком и последний (Ca^{2+}) – ион, проникающий через специальные каналы на клеточной мембране.



R' и *R''* – углеводородные цепи в высших жирных кислотах

Схема 11. Фосфоинозитидный цикл.

В качестве иллюстрации этих исследований на схеме 12 приводятся наши данные, посвященные фосфоинозитидному циклу [19]. Все исследования выполнены на основе приготовленных нами фосфоинозитидов. Так, методами ЯМР-спектроскопии было показано, что при активации фосфоинозитидного цикла, в ходе чего образуется диацилглицерин, происходит локальное и обратимое изменение структуры внутренней поверхности плазматической мембраны. Это приводит к увеличению связывания протеинкиназы С и ее активации, фосфорилированию белков, осу-

ществлению процесса передачи сигнала, что является основой клеточной регуляции. Исчезновение диацилглицерина сопровождается восстановлением исходной структуры мембраны.

Исследования строения и функциональной роли фосфоинозитидов охватывают широкий круг проблем биомедицинского характера – это механизмы возбуждения и проведения нервного импульса, секреции метаболитов, ферментов, гормонов; рецепция и сопряжение возбуждения рецептора с активацией эффекторных механизмов в клетке, пролиферация и многие другие [4].

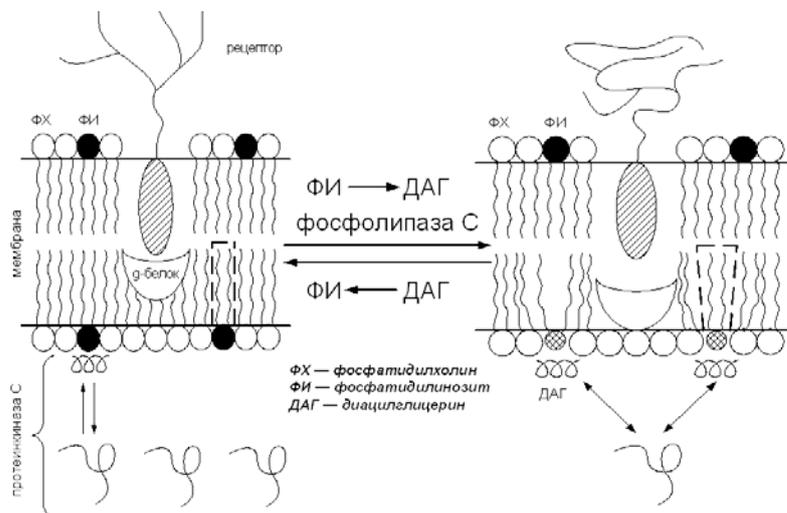


Схема 12. Метаболиты фосфоинозитидного цикла (диацилглицерина) локально изменяют структуру мембраны.

Некоторые углеводсодержащие фосфоинозитиды выполняют якорную функцию. Особый интерес представляют структурно-функциональные исследования строения и биологического действия этих соединений. Для фосфатидилинозитгликанов установлена ключевая роль в механизмах «заякоривания» ряда функциональных белков на поверхности плазматических мембран (схема 13) и в регуляции физиологического состояния клетки [20, 21].

Пример такого «заякоренного» белка – ацетилхолинэстераза, катализирующая гидролиз ацетилхолина в синаптической щели. Этот фермент фиксируется на постсинаптической

мембране, ковалентно присоединяясь к фосфатидилинозитгликану. При участии фосфолипазы C, гидролизующей мембранные фосфолипиды, может происходить модификация фосфолипидов и отделение белков от внешней поверхности клетки. Гликофосфоинозитиды являются предшественниками инозитгликановых структур, которым отводится важная роль в качестве вторичных посредников в механизмах действия инсулина в организме человека. Таким образом, системное изучение свойств гликофосфоинозитидов открывает перспективы их использования для создания лекарственных и диагностических препаратов [20, 21].

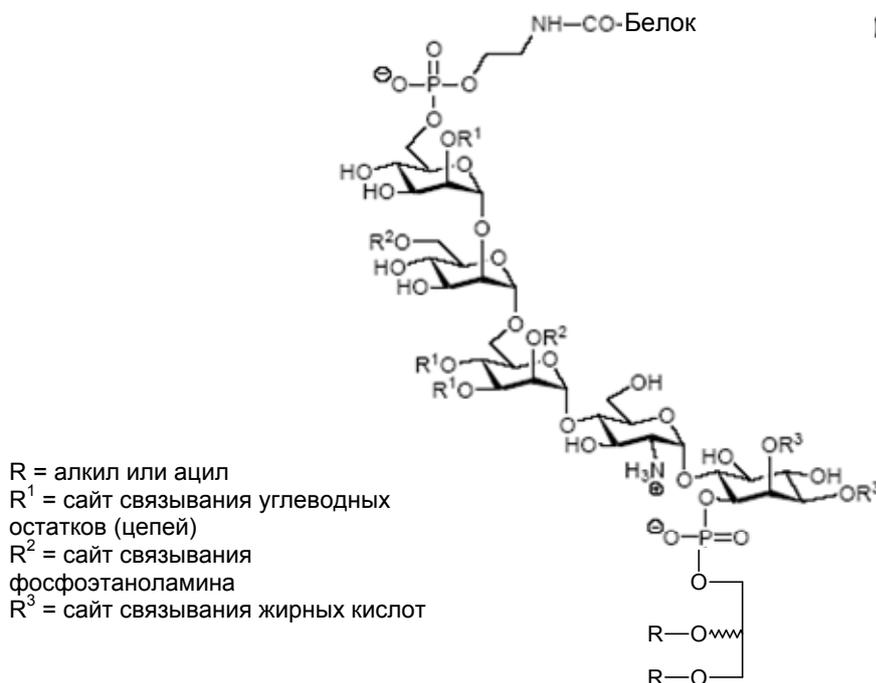


Схема 13. «Заякоривание» белков на поверхности плазматических мембран путем ковалентного связывания с фосфатидилинозитгликанами.

Фосфолипиды могут быть аллостерическими активаторами мембранных ферментов. Так, например, протеинкиназа C, которая катализирует фосфорилирование белков, в неактивной форме находится в цитозоле. Однако, после стимуляции клетки (повышения в клетке содержания ионов кальция) фермент активируется ионами кальция и оказывается связанным с мембраной (рис. 3). Функционально активная протеинкиназа C – комплекс, содержащий мономер фермента, молекулу диацилглицерина, один или более ионов кальция и четыре молекулы фосфатидилсерина [22–24].

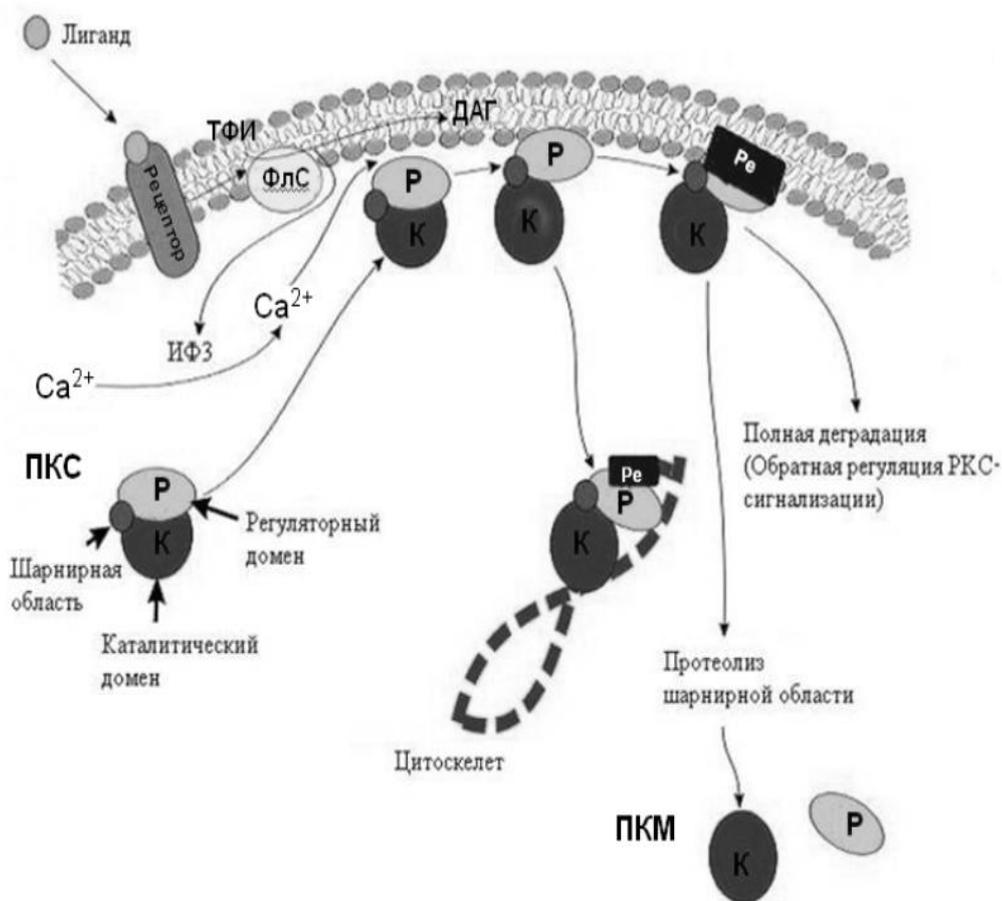
Одними из наиболее существенных являются иммунологические свойства фосфолипидов, такие как антигенность, иммуно-

генность и адьювантность.

Обнаружено, что фосфолипиды обладают антигенной активностью: фосфатидилинозит и маннофосфатидилинозит микобактерий, кардиолипин трепонем, фосфатидилглицерин гонококков, а также фосфолипиды микоплазм, коринобактерий, нокардий, листерий, стрептококков, сальмонелл и др. [2, 25]. Антитела к фосфолипидам встречаются у больных сифилисом, хроническими гепатитами C и B, при туберкулезе, лейшманиозе, лептоспирозе и других инфекциях. Обнаружены антитела к фосфатидилхолину, фосфатидилэтаноламину, фосфатидилсерину, фосфатидилглицерину, кардиолипину, фосфоинозитидам и др. фосфолипидам. Есть сведения об антителах к фосфолипидам у человека при

аутоиммунных заболеваниях. Речь идет об антифосфолипидном синдроме, действие которого направлено против основных компонентов клеточных мембран – фосфолипидов и, естественно, против собственных клеток и тканей организма, при этом фосфатидилсерин и кардиолипин наиболее антигенны. Антифосфолипидный синдром может сопровождаться нарушением мозгового кровообра-

щения с развитием инсульта, неврологической патологии, гипертонии и раннего атеросклероза. Особое внимание привлечено к противифосфолипидным антителам при антифосфолипидном синдроме у беременных, при котором аутоиммунные реакции оказывают влияние на процессы имплантации, роста, развития эмбриона и плода и исхода родов.



- PKC – протеинкиназа С
- ТФИ – фосфатидилинозитдифосфат
- ФлС – фосфолипаза С
- ДАГ – диацилглицерин
- Рс – рецептор активированной протеинкиназы С
- PKM – протеинкиназа М

Рис. 3. Протеинкиназа С в процессах регуляции клеточной активности.

Адьювантное действие фосфолипидов по отношению к различным антигенам установлено для антигенов вирусов, бактерий, белков крови, ферментов. Использование фосфолипидов позволяет придать высокую иммуногенность антигенам. Фосфолипидные адьюванты используются при производстве и разработке вакцин против гриппа, дифтерии, столбняка, гепатитов А и В [2, 25]. Некоторые аналоги лизофосфатидилхолина оказались мощными стимуляторами гуморального и

клеточного иммунитета.

В качестве примеров прикладного использования фундаментальных данных о биологической роли фосфолипидов приведем сведения о создании и внедрении с нашим участием следующих фосфолипидных препаратов. Это фосфолипидные антигены для диагностики туберкулеза, лейкоплазмозов и венерических заболеваний, фосфолипидные эмульгаторы для приготовления кровезаменителей, парентерального питания, фосфо-

липидные адъюванты для приготовления противоллипидных антирабических и противозритроцитарных антисывороток [2, 26].

Наиболее широкое практическое применение нашел кардиолипиновый антиген, состоящий из кардиолипина, фосфатидилхолина и холестерина [27–29]. Он применяется при массовой серодиагностике сифилиса. Были установлены свойства веществ, входящих в состав антигена и определяющих его качество; показано, что факторы, дестаби-

лизирующие фосфолипидный бислой, приводят к ложноположительным, либо к ложноотрицательным результатам.

Один из наиболее перспективных биотехнологических приемов реализации свойств фосфолипидов – создание структур нанодиапазона – липосом, искусственных аналогов биологических мембран, и их загрузка классическими лекарствами [3, 30–33]. Строение нагруженной липосомы изображено на рис. 4, а различные типы липосом – на рис. 5.

Липосомы – замкнутые фосфолипидные бислои, имеющие водное содержимое.

Способы включения различных веществ в липосомы

- **Включение во внутренний водный объем (водорастворимые вещества)**
- **Включение в гидрофобную область бислоя**
- **Адсорбция на поверхности**
- **Химическое связывание с компонентами бислоя**

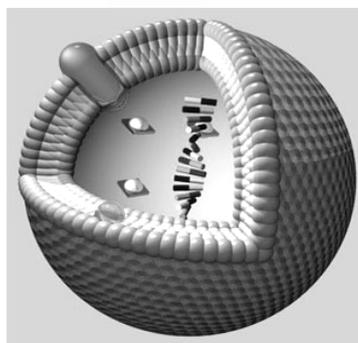
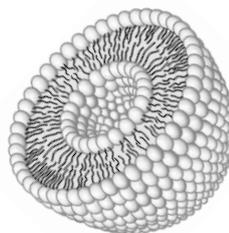
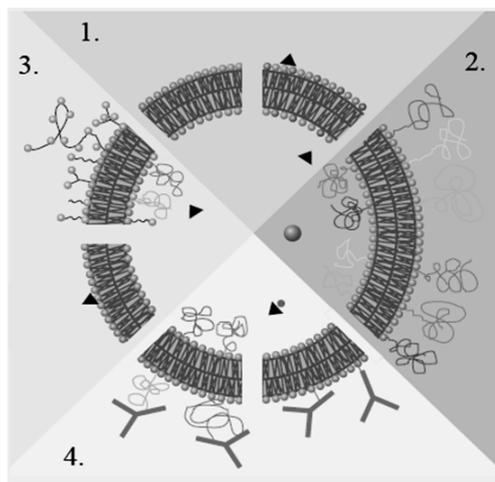


Рис. 4. Классическая липосома.



1. **Традиционные липосомы**
2. **Пространственно стабилизированные липосомы**
3. **Катионные липосомы**
4. **Иммунолипосомы для направленного транспорта**

Рис. 5. Типы липосом.

Создание липосомальных систем является перспективным направлением фармацевтической технологии [34]. Применение липосом в качестве носителей лекарственных веществ позволяет повысить селективность их действия и снизить токсичность. Использование липосом актуально при лечении злокачественных образований и внутриклеточных

инфекций, когда оптимизация биораспределения сильнодействующих препаратов является решающим фактором для повышения их результативности и улучшения качества жизни пациента [3, 30–33].

Показано, что эффективность использования липосом определяется их способностью оптимизировать фармакокинетику и

биораспределение лекарственных препаратов [3, 30–33]. Возможность контролируемого применения лекарственных веществ предопределяет перспективность липосомальных препаратов.

Важным преимуществом использования липосом является гибкость технологий их создания, позволяющая варьировать свойства носителей лекарственных препаратов в зависимости от характера и локализации

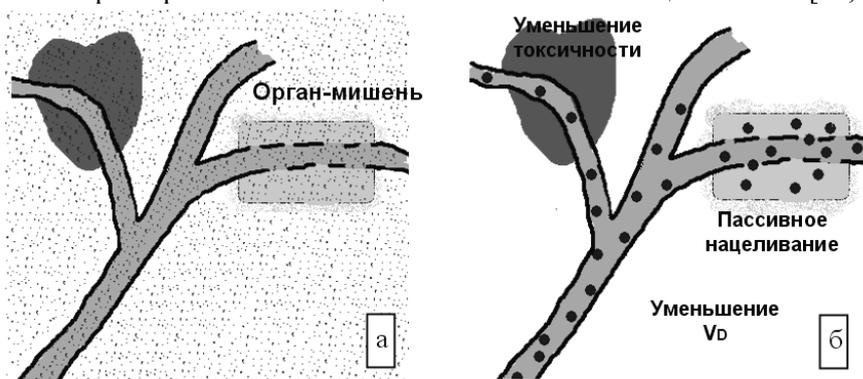


Рис. 6. Изменение фармакокинетики при использовании наноконтейнеров (липосом)
 а – *обычная форма*: равномерное распределение; высокая токсичность; малая концентрация в органе-мишени; быстрое выведение; преждевременная биотрансформация.
 б – *липосомная форма*: увеличение концентрации в крови; уменьшение токсичности; пассивное нацеливание в опухоль; пролонгирование действия; защита от биотрансформации.

Таблица 2. Преимущества липосомальных препаратов за счет «пассивного нацеливания».

Эффект	Активная субстанция	Липосомальный препарат / раствор препарата (относительные величины)
Время выживания животных	Доксорубицин	2 / 1
Накопление в сердце	Доксорубицин	1 / 2
Накопление в опухоли	Доксорубицин	8.5 / 1
LD ₅₀	Доксорубицин	2.3 / 1
Концентрация в плазме	Рифампицин, дауномицин	3.3-185* / 1
Равноэффективная доза	Дауномицин, ДОФА	1 / 10
Увеличение растворимости	Бетулиновая кислота	1000 / 1

* измерялась на разных объектах.

В настоящее время на мировом рынке фармацевтической продукции присутствует 30 липосомальных препаратов, причем 5 из них реализованы с нашим участием [3, 32, 33]. Все они созданы в советское время и внедрены после распада СССР на Харьковском предприятии «Биолек». Они конкурентны с зарубежными образцами, но, к сожалению, представлены только на украинском, а не на российском рынке. Это одно из отрицательных следствий распада СССР. В России производится единственный липо-

содержащий препарат [34]. На рис.6 иллюстрируется изменение фармакокинетики при использовании липосомальных лекарственных препаратов по сравнению с классическими лекарственными формами.

В табл. 2 приведены данные о преимуществах липосомальных препаратов по сравнению с традиционной лекарственной формой (растворами препаратов) за счет «пассивного нацеливания» [32, 33].

сомальный препарат «Фосфоглив» – липосомы из соевого фосфатидилхолина, нагруженные глицеризиновой кислотой. Это эффективный гепатопротекторный препарат, внедренный коллективом под руководством академика РАМН А.И. Арчакова [35].

Основные виды продаваемых липосомальных препаратов представлены далее [3].

Это противоопухолевые препараты – липосомальные формы доксорубицина и дауномицина. Интересен препарат Doxil – для

увеличения времени циркуляции в крови используют липосомы с привитыми полиэтиленгликолевыми цепями, так называемые стелз-липосомы.

Известны препараты для лечения грибковых и бактериальных инфекций. Некоторые патогенные бактерии, хотя и поглощаются макрофагами, но не полностью уничтожаются, например, при лейшманиозах, туберкулезе. Так как макрофаги служат естественными мишенями для липосом, то загруженные в липосомы антибиотики доставляются непосредственно к месту действия, значительно увеличивая эффективность их воздействия.

Так как макрофаги – это антигенпредставляющие клетки, то доставка в них антигенов позволяет увеличить эффективность вакцинации. Известны следующие продажные вакцины на основе липосом: против гепатита А; поливалентная противогриппозная вакцина, действующая против трех штаммов вируса; вакцина против кишечных инфекций.

Кафедра биотехнологии и бионанотехнологии обладает опытом создания липосомальных препаратов, часть из которых внедрена в производство и представлена на рынке, другие находятся на разных стадиях продвижения и использования в практической медицине (табл. 3) [32, 33]. Предложены промышленные способы, позволившие создать апиrogenные и стерильные препараты, которые стабильны в течение двух лет. Так, был сконструирован и внедрен первый отечественный липосомальный противоопухолевый препарат «Липодокс» – липосомальный доксорубин [36], а также липосомальные препараты антигипоксического и гепатопротекторного действия – «Липин» и «Лиолив» и препараты типа «Липофлавон» для лечения кардиологических и офтальмологических заболеваний. На разных стадиях находятся другие разработки – противоопухолевые препараты на основе цисплатина, фторурацила, доцетаксела, бетулиновой кислоты, комплекса доксорубина и ангиостатина.

Таблица 3. Липосомальные лекарственные препараты, внедренные или разрабатываемые с участием коллектива кафедры Биотехнологии и нанобиотехнологии.

№	Препарат, активное вещество	Тип действия	Стадия исследования
1	Липодокс*, доксорубин	Противоопухолевый	Препарат производится
2	Липин*, фосфатидилхолин (ФХ)	Антигипоксический и др.	Препарат производится
3	Лиолив*, антраль	Гепатопротекторный	Препарат производится
4	Липофлавон*, кверцетин	Кардиологический	Препарат производится
5	Липофлавон*, капли	Офтальмологический	Препарат производится
6	Липоплан*, цисплатин	Противоопухолевый	Клинические испытания
7	Фторурацил*	Противоопухолевый	Клинические испытания
8	Липодоцетаксел*, доцетаксел	Противоопухолевый	Клинические испытания
9	Бетусом, бетулиновая кислота	Антимеланомный	Биологические испытания
10	Доксорубин* ⁴ + ангиостатин	Противоопухолевый	Лабораторные исследования
11	Аналог эссенциале*, ФХ	Гепатопротекторный	Доклинические испытания
12	Аминофосфатид*, цереброзидсульфат	При гемолитической болезни новорожденных	Закончены биологические испытания
13	Баларпан-Л* ² , глюкозамингликан	Ранозаживляющий	Клинические испытания
14	Липодофамин* ³ , дофамин	Антипаркинсонический	Биологические испытания
15	Рифампицин* ⁵	Противотуберкулезный	Биологические испытания
16	Изониазид* ⁵	Противотуберкулезный	Биологические испытания
17	Рифабутин* ⁵	Противотуберкулезный	Биологические испытания

* В сотрудничестве с предприятием «Биолек», Харьков.

*² В сотрудничестве с МНТК «Микрохирургия глаза»

*³ В сотрудничестве с Институтом общей патологии и патофизиологии РАМН

*⁴ В сотрудничестве с Всероссийским научным центром диагностики и лечения

*⁵ В сотрудничестве с НИИ туберкулеза РАМН.

Разрабатываются методы создания противотуберкулезных препаратов на основе рифампицина, рифабутина, изониазида, проводятся работы с препаратами для лечения болезни Паркинсона – липосомальный дофамин, для использования в офтальмологии – липосомальный баларпан.

Следует упомянуть «Аминофосфатид» – дисперсию, состоящую из сульфоллипидов спинного мозга крупного рогатого скота. Было обнаружено, что эти липосомы предотвращают комплемент-зависимый гемолиз [32, 33]. Дальнейшие исследования на модельных системах показали, что фармакофором является гидрофобный скелет с двумя

отрицательными зарядами на расстоянии приблизительно 1.4 нм. Совместно с Лабораторией протеолитических ферментов Института биоорганической химии РАН с помощью молекулярного докинга был локализован сайт связывания дизаряженных субстанций на C1q-компоненте комплемента [37, 38].

Преимущества липосомальных форм перед обычными препаратами проиллюстрированы следующими примерами [32, 33]. На рис. 7 можно видеть, как увеличивается выживаемость животных с привитой карциномой человека при лечении препаратом «Липодокс».

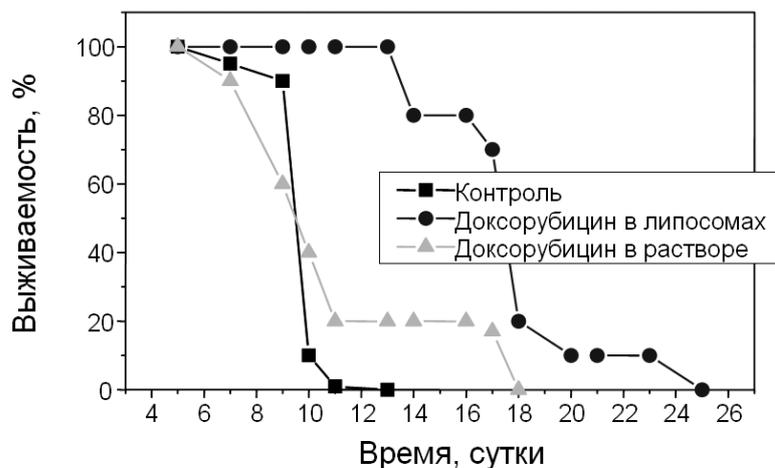
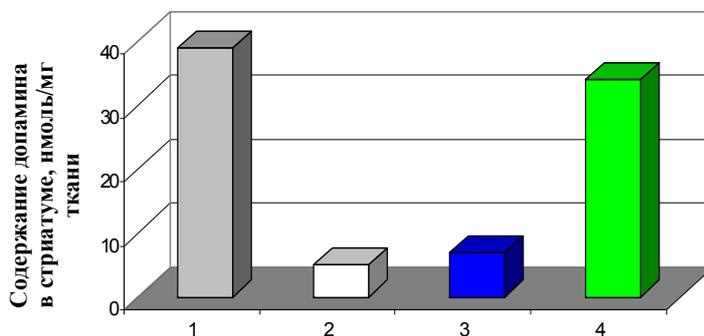


Рис. 7. Выживаемость мышей с карциномой при введении препаратов доксорубина.

Рис. 8 демонстрирует практически полное восстановление до нормы (1-ый столбец) уровня дофамина в стриатуме у мышей с экспериментальным синдромом Паркинсона

при введении липосомального дофамина (4-ый столбец). Обычный раствор препарата не приводит к терапевтическому эффекту (3-ий столбец) [32, 33].



- 1. Здоровые животные;
- 2. + физраствор
- 3. + дофамин
- 4. + липосомы с дофамином

Рис. 8. Влияние липосом с дофамином на уровень его содержания в стриатуме мышей с синдромом Паркинсона.

Но в этой области существуют и их решению. Эти подходы позволяют проблемы, связанные с разработкой и реализовать направления к созданию применением липосомальных препаратов липосомальных препаратов высочайшей (табл. 4). Однако, уже находятся подходы к эффективности (табл. 5) [32, 33].

Таблица 4. Проблемы при создании липосомальных лекарственных препаратов и подходы к их решению.

Проблема	Подход к решению
Агрегация липосом, выход вещества из липосом	Введение насыщенных фосфолипидов, холестерина при формировании липосом; лиофилизация
Обеспечение стерильности препаратов	Стерилизующая фильтрация; производство препаратов по стандартам GMP
Ограниченное время циркуляции	Стерически стабилизированные липосомы

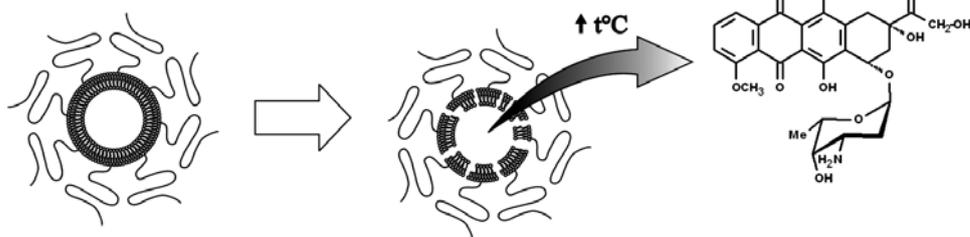
Таблица 5. Перспективы развития исследований и применения липосомальных препаратов.

Перспективы	Методология
Активное нацеливание	Иммобилизация «молекулярного адреса» на поверхности липосом
Липосомальные векторы для генной терапии	Моделирование структуры вирусов
Липосомы с контролируемым высвобождением	pH-чувствительные липосомы

Как уже отмечалось, ранее была создана и внедрена разработка производства препарата «Липодокса», которому присущи все недостатки, характерные для дисперсий немодифицированных липосом [32, 33]. Нами, совместно с сотрудниками Российского онкологического центра РАМН, руководимыми проф. А.Ю.Барышниковым, были оптимизированы условия для получения стерически стабилизированных термочувствитель-

ных липосом, загруженных доксорубицином (табл. 6). Особое внимание было уделено простоте метода, который позволял бы нарабатывать липосомальный препарат в количествах, необходимых для доклинических, клинических испытаний, а в перспективе и для терапии (схема 14). Такого типа липосомы обладают свойствами контролируемого высвобождения лекарственного средства при температуре выше физиологической.

Таблица 6. Основные характеристики полученного липосомального препарата доксорубицина.



Липидный состав	DPPC : DSPC : DSPE-PEG-2000 : Chol * (9 : 1 : 0.02 : 0.2)
Размер липосом	230-250 нм
Размер липосом после регидратации лиофилизованного препарата	240-270 нм
Концентрация доксорубицина	0.4 мг/мл
Степень включения доксорубицина	85-92%
Степень включения доксорубицина после регидратации лиофилизованного препарата	Не менее 80%
Соотношение субстанция/липид	0.2

* DPPC – дипальмитоилфосфатидилхолин
 DSPC – дистеароилфосфатидилхолин
 PEG – полиэтиленгликоль
 Chol – холестерин

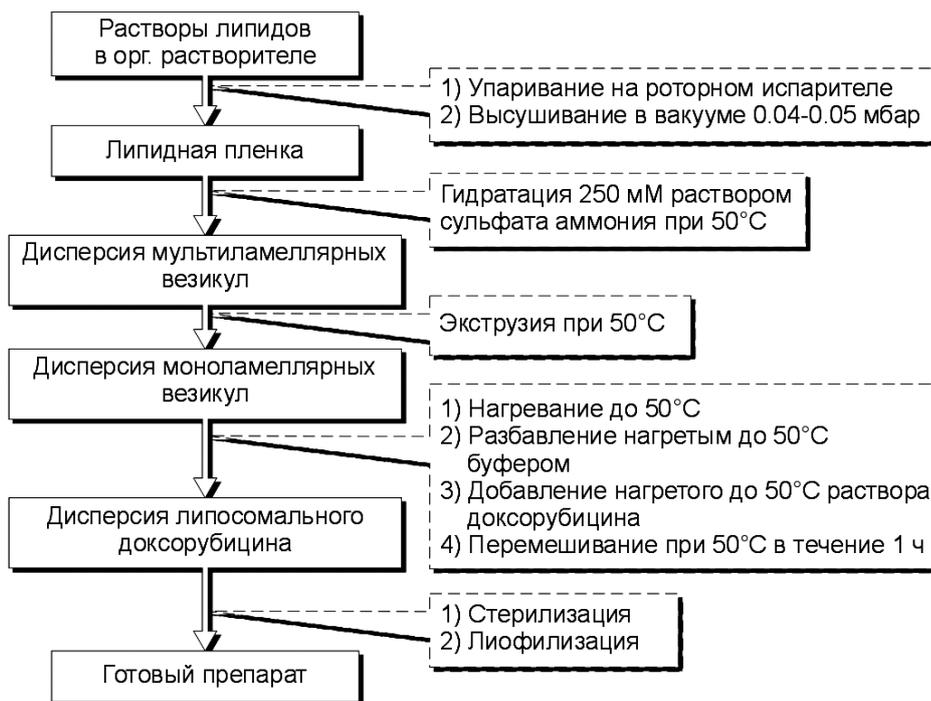


Схема 14. Оптимизация метода получения в полупромышленных масштабах стерически стабилизированных термочувствительных активно нагруженных доксорубином липосом.

На рис. 9 приведены данные, иллюстрирующие увеличение эффективности этого препарата по сравнению с обычным липосомальным доксорубином [32, 33].

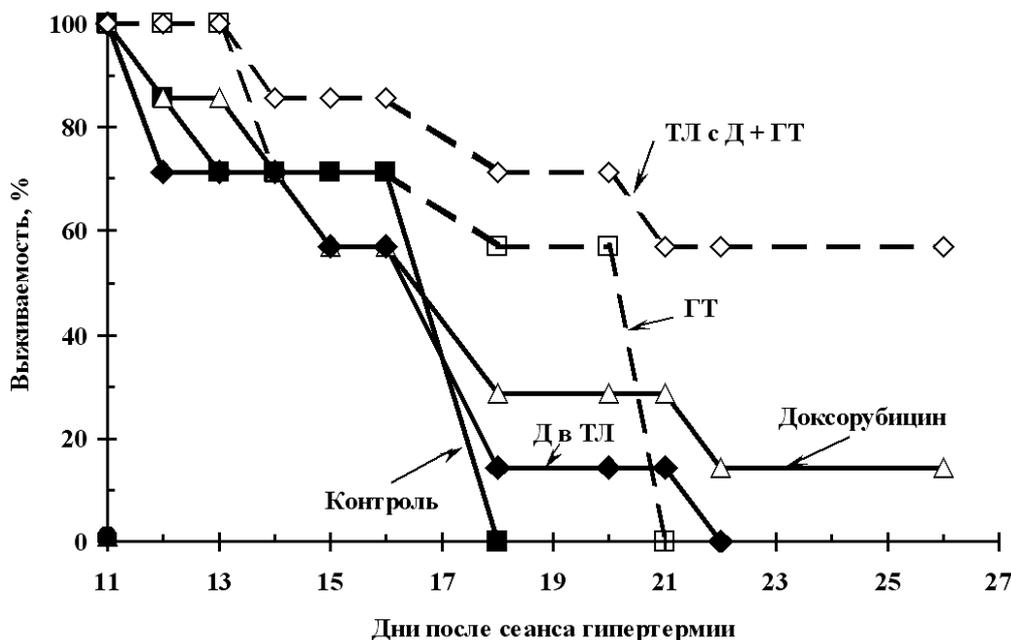


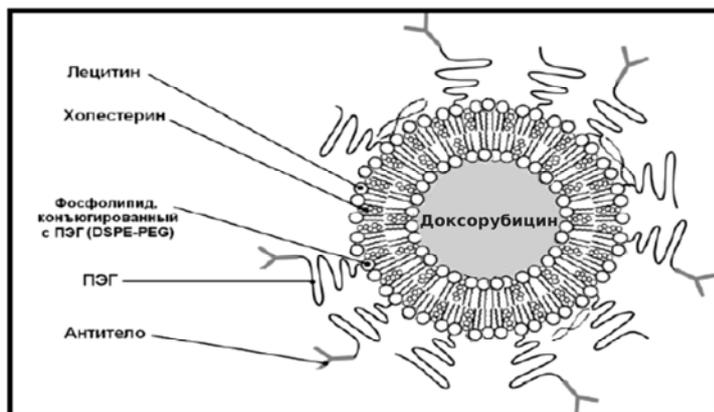
Рис. 9. Динамика гибели мышей с меланомой В-16 после локальной гипертермии (43°C, 30 мин) на фоне внутривенного введения термочувствительных липосом с доксорубином (Д).

Доза вводимого доксорубина во всех вариантах опыта составляла 4 мг/кг. ТЛ – термочувствительные липосомы. ГТ – гипертермия. Контроль – физраствор.

Считается, что эффективность липосомальных препаратов может существенно увеличиться, если их нацеливать на клетки-мишени, присоединяя к ним «молекулярный

адрес» – молекулы, специфически связывающиеся с клетками-мишенями.

Реализация этой идеи представлена на рис. 10.



**Диаметр
иммунолипосом
100±12нм**

**ПЭГ (PEG) —
полиэтиленгликоль**

**DSPE — дистеароил-
фосфатидилэтанола
мин**

**Принцип
направленной
доставки
лекарственного
препарата к клетке**

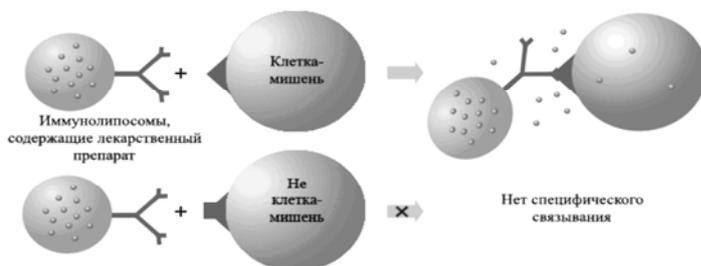


Рис. 10. Иммунолипосомы.

Так, коллективом, руководимым академиком РАМН В.П.Чехониным (в работе принимали участие аспиранты и студенты кафедры биотехнологии и бионанотехнологии), были сконструированы липосомы, загруженные доксорубицином против градиента сульфата аммония, на поверхности которых экспонированы цепи ПЭГ-2000 и антитела к глиофибрилярному кислому белку [32, 33, 39]. Данный «молекулярный адрес» выбран неслучайно. В качестве векторов для направленного транспорта лекарственных препаратов в очаги нарушения гематоэнцефалического барьера необходимо использовать нейроспецифические антитела (например, к основному белку миелина, глиофибрилярному белку, нейроспецифической енолазе и др.). Препарат ПЭГилированных иммунолипосом связывался с антигенами эмбриональных астроцитов мозга крысы. Проводятся работы по направленному иммунолипосомальному транспорту других антрациклиновых антибиотиков, интерлейкинов, ростовых факторов, генно-инженерных препаратов (плазмиды, ДНК-вакцины, антисмысловые нуклеотиды, малые интерферирующие РНК) [32, 33].

В настоящее время у нас имеется набор липосом, включающий термочувствительные,

стерически стабилизированные для увеличения времени циркуляции в крови, нацеливаемые с помощью «молекулярного адреса» в определенный очаг патологии, жесткие нетекущие и другие [32, 33].

На рис. 11 представлена конструкция на основе липосомы для направленной доставки генетического материала (основа генной терапии). Направленность доставки обеспечивает «молекулярный адрес», присоединенный к поверхности липосомальной частицы через гибкую полиэтиленгликолевую цепочку, при этом ее длина больше длины подобных «пустых» цепочек, также присоединенных к липосоме для увеличения времени циркуляции. В мембрану встроены молекулы белка слияния для облегчения входа терапевтического гена в цитозоль. ДНК для компактизации и компенсации отрицательного заряда вводится в комплексе с положительно заряженными фосфолипидами и полимерами. Легко видеть, что приведенная конструкция напоминает схему оболочки вируса – эффективной машины для введения чужеродной ДНК в клетку. Следует отметить, что такие работы по загрузке оболочек вируса лекарственными субстанциями в настоящее время уже развиваются, в частности, коллективом академика РАМН А.Л. Гинцбурга [32, 33, 40].



Рис. 11. Конструкция липосомы для направленной доставки лекарственного вещества в клетку.

Но следует понимать и недостатки липосомального транспорта. Необходимо иметь в виду определенную ограниченность их использования. Вот только основные ограничения: небольшая эффективность загрузки гидрофобных и большинства высокополярных субстанций (в том числе белков), «протекаемость» для многих веществ средней гидрофобности, химическая нестабильность фосфолипидов, агрегационная нестабильность липосомальных дисперсий, высокая цена.

Поэтому фосфолипидные наночастицы успешно дополняются другими наночастицами как лекарственными формами. Это – наноземульсии, твердые фосфолипидные наночастицы, кохлеаты, полимерные наносферы и т.д. Каждая из перечисленных нанодисперсий

имеет свои достоинства и недостатки. Но набор нескольких нанодисперсий может быть основой для выбора подходящей формы для каждой лекарственной субстанции.

Сфера применения бионанотехнологий в области фосфолипидов расширяется и уже сейчас может представлять интерес для практической медицины и бизнеса. И хотя проблемы в этой области еще далеки от их окончательного решения, уже сейчас очевидно, что это направление позволит в перспективе поднять на новый уровень разработки методов для диагностики и лечения тяжелых болезней человека. В заключение следует еще раз подчеркнуть, что биотехнологические исследования в области фосфолипидов являются основой этого направления.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Химия липидов / Р. П. Евстигнеева, Е. Н. Звонкова, Г. А. Серебрянникова, В. И. Швец. – М. : Химия, 1983. – 296 с.
2. Степанов, А. Е. Физиологически активные липиды / А. Е. Степанов, Ю. М. Краснопольский, В. И. Швец. – М. : Наука, 1991. – 136 с.
3. Дудниченко, А. С. Липосомальные лекарственные препараты в эксперименте и клинике / А. С. Дудниченко, Ю. М. Краснопольский, В. И. Швец. – Харьков : РА-Каравелла, 2001. – 144 с.
4. *Мио*-инозит и фосфоинозитиды / В. И. Швец, А. Е. Степанов, В. Н. Крылова, П. В. Гулак // М. : Наука, 1987. – 248 с.
5. Resolution of asymmetrically substituted *myo*-inositols into optical antipodes / V. I. Shvets, B. A. Klyashchitskii, A. E. Stepanov, R. P. Evstigneeva // Tetrahedron. – 1973. – Vol. 29, № 6. – P. 331–345.
6. Stepanov, A. E. Formation of phosphoester bonds in phosphoglyceride synthesis / A. E. Stepanov, V. I. Shvets // Chem. Phys. Lipids. – 1986. – Vol. 41, № 1. – P. 1–51.
7. Shvets, V. I. Synthesis and complexation properties of inositol phosphates / V. I. Shvets. // In “Inositol Phosphates and Related Compounds: Synthesis and Therapeutic Potential”, Chapter 12, ed. A. B. Reitz. – ACS Symposium Series, 463, Washington, 1991. – P. 155–171.
8. Stepanov, A. E. Synthesis of inositol-containing glycopospholipids with natural and modified structure / A. E. Stepanov, V. I. Shvets // In: “Phosphoinositides. Chemistry, Biochemistry and Biomedical Applications”, ed. Karol S. Bruzik. – ACS Symposium Series, 718, Washington, 1999. – P. 244–254.

9. Zamyatina, A. Yu. The synthesis of 1-O-(2-N-stearoyl-*D*-erythrospinganine-1-phosphoryl)-2-O-(α -*D*-mannopyranosyl)-*D*-*myo*-inositol, a fragment of the naturally occurring inositol-containing glycerophospholipids / A. Yu. Zamyatina, V. I. Shvets // Chem. Phys. Lipids. – 1995. – Vol. 7, № 3. – P. 225–240.
10. Богомолов, О. В. Современные методы получения модифицированных глицерофосфолипидов / О. В. Богомолов, А. П. Каплун, В. И. Шве́ц // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, № 4. – С. 684–710.
11. A general route to glycerophospholipids modified in the hydrophobic region (Friedel-Crafts reaction introducing arene modifiers into natural glycerophospholipids) / A. P. Kaplun, O. V. Bogomolov, N. B. Yakunina, Yu. V. Kuzmina, V. I. Shvets // Chem. Phys. Lipids. – 1998. – Vol. 94, № 3. – P. 193–208.
12. Каплун, А. П. Общий подход к ковалентной иммобилизации природных соединений / А. П. Каплун, Н. Б. Якунина, В. И. Шве́ц // Биоорг. химия. – 1992. – Т. 18, № 4. – С. 584–595.
13. Synthesis and intermembrane transfer of pyrene-labelled liponucleotides: ceramide phosphothymidines / O. V. Oskolkova, A. Hermetler, F. Paltauf, V. I. Shvets // Chem. Phys. Lipids. – 1999. – Vol. 99, № 1. – P. 73–86.
14. Проблемы и перспективы производства фосфолипидов / И. А. Василенко, Ю. М. Краснопольский, А. Е. Степанов, В. И. Шве́ц // Хим.-фарм. журнал. – 1998. – № 5. – С. 9–16.
15. Геннис, О. Б. Биомембраны. Молекулярная структура и функции / О. Б. Геннис. – М.: Мир, 1997. – 622 с.
16. Killian, J. A. “The double life” of membrane lipids / J. A. Killian, G. Van Meer // EMBO Rep. – 2001. – Vol. 21. – P. 91–95.
17. Сравнительная оценка методами ^{31}P -ЯМР и электронной микроскопии роли моноглицозидглицерида и фосфатидилэтаноламина в полиморфном поведении модельных мембран / Г. М. Сорокоумова, И. А. Василенко, Ю. С. Тараховский, В. Л. Боровягин, В. И. Шве́ц // Биол. мембраны. – 1985. – Т. 2, № 6. – С. 649–656.
18. Динамика перехода бислоиная – гексагональная фаза в водных дисперсиях липидов / Г. М. Сорокоумова, И. А. Василенко, И. С. Якуб, В. И. Шве́ц // Биол. мембраны. – 1987. – Т. 4, № 10. – С. 1072–1083.
19. Проницаемость и слияние мембран, инициируемые продуктами метаболизма фосфоинозитидов / А. С. Шрагин, И. А. Василенко, А. А. Селищева, В. И. Шве́ц // ДАН СССР. – 1986. – Т. 287, № 3. – С. 717–720.
20. Kinoshita, T. Biosynthesis, remodeling and functions of mammalian GPI-anchored proteins: recent progress / T. Kinoshita, M. Fujita, Y. Maeda // J. Biochem. – 2008. – Vol. 144, № 3. – P. 287–294.
21. Brown, J. R. Glycan antagonists and inhibitors: a fount for drug discovery / J. R. Brown, B. E. Crawford, J. D. Esko // Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol. – 2007. – Vol. 42, № 6. – P. 481–515.
22. Dekker, L. V. Protein kinase C / L. V. Dekker. – New York : Springer, 2004. – 194 p.
23. Newton, A. C. Protein kinase C: structure, function and regulation / A. C. Newton // J. Biol. Chem. – 1995. – Vol. 270, № 48. – P. 28495–28498.
24. Гусев, Н. Б. Протеинкиназы: строение, классификация и биологическая роль / Н. Б. Гусев // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 12. – С. 4–12.
25. Краснопольский, Ю. М. Основные направления иммунохимии липидов / Ю. М. Краснопольский, В. И. Шве́ц // Украинский биохимический журнал. – 1984. – Т. 56, № 3. – С. 253–263.
26. Конструирование липидных диагностических препаратов / Ю. М. Краснопольский, И. И. Гольбец, Г. Л. Орлова, Г. А. Сенников, В. И. Шве́ц // Хим.-фарм. журнал. – 1983. – № 4. – С. 401–410.
27. Изучение оптимального состава кардиолипинового антигена для серодиагностики сифилиса / Г. А. Сенников, Л. С. Резникова, И. И. Гольбец, Г. Л. Орлова, Ю. М. Краснопольский, В. И. Шве́ц // Вестник дерматологии и венерологии. – 1978. – № 7. – С. 48–52.
28. Взаимосвязь структуры и свойств кардиолипинового антигена / И. А. Василенко, В. В. Чупин, Ю. М. Краснопольский, И. И. Гольбец, Г. А. Сенников, Р. П. Евстигнеева, В. И. Шве́ц // Хим.-фарм. журнал. – 1981. – № 2. – С. 14–18.
29. Влияние жирнокислотного состава и степени окисления липидов на иммунохимическую активность кардиолипинового антигена / Ю. М. Краснопольский, И. И. Гольбец, Г. Л. Орлова, Г. А. Сенников, В. И. Шве́ц // Вестник фармакологии и венерологии. – 1986. – № 8. – С. 51–56.

30. Липосомы и другие наночастицы как средство доставки лекарственных веществ / А. П. Каплун, Ле Банг Шон, Ю. М. Краснополяский, В. И. Швец // Вопросы мед. химии. – 1999. – Т. 45, № 1. – С. 3–12.
31. Каплун, А. П. Нанолечения – лекарства 21 века / А. П. Каплун // Жизнь без опасности. Здоровье. Профилактика. Долголетие. – 2007. – № 3. – С. 18–21.
32. Швец, В. И. Наноструктуры – перспективные лекарственные формы / В. И. Швец // Сб. материалов XIX (82) сессии Общего собрания Российской Академии Медицинских Наук. – М. : Медицина, 2008. – С.159–179.
33. От липосом семидесятых к нанобиотехнологии 21 века / В. И. Швец, А. П. Каплун, Ю. М. Краснополяский, А. Е. Степанов, В. П. Чехонин // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 11-12. – С. 52–67.
34. Краснополяский, Ю. М. Некоторые аспекты технологии получения липосомальных форм лекарственных препаратов / Ю. М. Краснополяский, А. Е. Степанов, В. И. Швец // Хим.-фарм. журнал. – 1999. – № 10. – С. 20–23.
35. Ипатова, О. М. Фосфогливы – механизм действия и применение в клинике / О. М. Ипатова. – М. : изд-во ГУ НИИ биомедицинской химии РАМН, 2005. – 318 с.
36. Разработка технологии производства препарата липодокс – липосомной формы доксорубина / Д. Д. Победимский, А. Е. Степанов, А. П. Каплун, Ю. М. Краснополяский, А. С. Дудниченко, Д. Г. Победимский, В. И. Швец // Химия и рынок. – 2004. – № 3. – С.13–22.
37. Inhibition of classical pathway of complement activation with negative charged derivatives of bisphenol and bisphenol disulfates / S. V. Bureeva, J. E. Andia-Pravdivy, G. N. Petrov, M. A. Igumnov, S. V. Romanov, E. A. Kolesnikova, A. P. Kaplun, L. V. Kozlov // J. Bioorg. Med. Chem. – 2005. – Vol. 13, № 4. – P. 1045–1052.
38. Selective inhibition of the interaction of C1q with immunoglobulins and the classical pathway of complement activation by steroids and triterpenoids sulfates / S. Bureeva, J. Andia-Pravdivy, A. Symon, A. Bichucher, V. Moskaleva, V. Popenko, A. Shpak, V. Shvets, L. Kozlov, A. Kaplun // Bioorg. & Med. Chem. – 2007. – Vol. 15, № 3. – P. 3489–3498.
39. ПЭГилированные иммунолипосомы, специфичные к шванновским клеткам нервной ткани / В. П. Чехонин, О. И. Гурина, О. В. Лохонина, А. Е. Рябинина, М. А. Максимова, А. В. Семенова, В. И. Швец // ДАН. – 2007. – Т. 417, № 4. – С. 1–3.
40. Народицкий, Б. С. Использование нановирусных частиц в медицине / Б. С. Народицкий, М. М. Шмаров, Д. Ю. Логунов // Сб. материалов XIX (82) сессии Общего собрания Российской Академии Медицинских Наук. – М. : Медицина, 2008. – С.180–188.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕЗО-ТЕТРА-(4-ПИРИДИЛ)ПОРФИРИНА

Н.В. Новиков, аспирант, В.В. Старков, студент,

К.А. Формировский, студент, Н.А. Брагина, доцент, И.П. Ушакова, доцент,

А.Ф. Миронов, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nikshabash@mail.ru

Осуществлен синтез амфифильных катионных мезо-пиридилзамещенных порфиринов с длинноцепными заместителями и изучены их свойства. Усовершенствована методика получения тетра-замещенных производных 5,10,15,20-тетра-(4-пиридил)порфирина (ТПП), подобраны условия получения алкилированных монозамещенных ТПП.

Ключевые слова: катионные порфирины, водорастворимые порфирины, алкилирование

Синтетические порфирины находят все большее применение в технике и медицине, что обусловлено их коммерческой доступностью, легкостью синтеза и модификации, устойчивостью, особыми фотофизическими и электрохимическими свойствами [1]. В последние годы отмечается значительный интерес к использованию амфифильных порфиринов в качестве модельных соединений и новых материалов [2]. Наличие в этих соединениях полярных групп позволяет повысить их растворимость в водной среде, что является важным условием для проведения биологических исследований. Введение длинноцепных гидрофобных заместителей увеличивает сродство подобных порфиринов к плазматической мембране клетки и позволяет им встраиваться в мембранные системы, что открывает возможности для моделирования различных природных процессов [3].

Водорастворимые катионные производные порфиринов обладают высокой биологической активностью и в последние годы активно изучаются в качестве потенциальных терапевтических агентов [4]. Сообщается, что катионные порфирины, в отличие от анионных или нейтральных аналогов, обладают выраженной антибактериальной активностью в отношении грамотрицательных бактерий [5], а также противовирусной и противогрибковой активностью [6, 7]. Показано, что положительно заряженные производные порфиринов способны селективно связываться с нуклеиновыми кислотами и расщеплять их [8], а также накапливаться в митохондриях опухолевых клеток и после активации светом вызывать их гибель путем апоптоза [9]. Кроме того, катионные производные порфиринов

рассматриваются в качестве ингибиторов теломеразы – фермента, отвечающего за «бессмертие» раковых клеток [10].

В литературе описано использование коммерческого катионного 5,10,15,20-тетра-(*N*-метил-4-пиридил)порфирина для различных биологических испытаний, в частности, в качестве агента для фотодинамической терапии рака (ФДТ) [11–13]. Некоторые исследователи используют это соединение как стандарт биологической активности катионных порфиринов. Однако аналоги этого порфирина с длинными алкильными заместителями упоминаются крайне редко [14].

В связи с этим целью данной работы явился синтез катионных мезо-пиридилзамещенных порфиринов с длинноцепными алкильными заместителями и изучение их свойств. Нами была поставлена задача найти эффективные пути синтеза этих соединений, используя возможность функционализации 5,10,15,20-тетра-(4-пиридил)порфирина (1) (ТПП).

Исходный ТПП 1 получали методом монопиррольной конденсации [15]. Для получения замещенных порфиринов 2–8 использовали реакцию алкилирования порфирина 1 алкилгалогенидами (Схема 1). В качестве алкилирующих агентов были выбраны алкилбромиды [16]. В литературе сообщалось об использовании алкилбромидов для алкилирования ТПП: в работе [17] удалось при кипячении в диметилформамиде (ДМФА) в течение 4 ч получить смесь из 15% моно-, 25% ди-, 23% три- и 8% тетразамещенных продуктов, которую разделяли гель-фильтрацией на Sephadex LH-20.

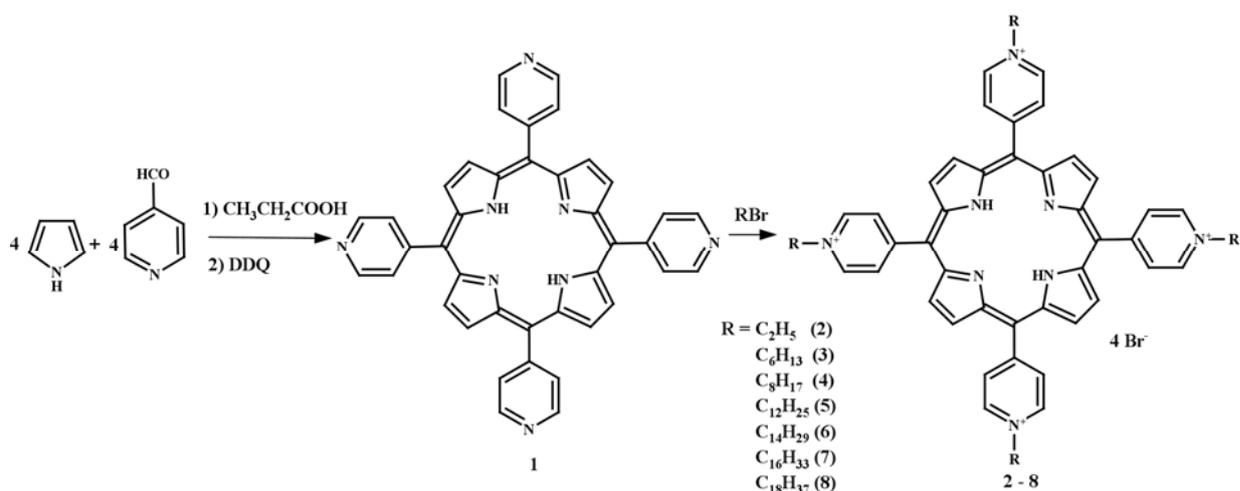


Схема 1. Синтез и последующая модификация 5,10,15,20-тетра-(4-пиридил)порфирина.

Мы усовершенствовали существующую методику [17], значительно увеличили выход целевых мезо-тетра-(*N*-алкил-4-пиридил)порфиринов **2–8** и упростили процедуру разделения и очистки, использовали более доступные сорбенты вместо дорогостоящего Sephadex LH-20. В результате проведенных исследований были найдены следующие оптимальные условия алкилирования ТПП **1** длинноцепными алкилбромидами: 1) для реакции используется ДМФА, при этом качество растворителя является определяющим (свежеперегнаный ДМФА над молекулярными ситами 5Å, без примесей аминов и воды); 2) оптимальное время реакции 2 ч; 3) 40-кратный избыток бромиды, обеспечивающий наилучший выход; 4) реакция протекает только при нагревании и, наиболее полно, при кипячении в атмосфере инертного газа. Использование таких условий позволяет получать катионные тетра-мезо-пиридил-замещенные порфирины **2–8** с алкильными заместителями с длиной цепи от 6 до 18 углеродных атомов с выходами до 80–90%. При выделении целевых продуктов была использована более доступная окись алюминия вместо дорогостоящего сорбента Sephadex LH-20 (использование силикагеля для данных соединений оказалось малоэффективным).

Индивидуальность полученных порфиринов **1–9** подтверждали с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ), структуру – с помощью электронных и ¹H-ЯМР-спектров. На спектрах ¹H-ЯМР наличие сигналов протонов в характерной области 8–9 м.д. подтвердило, что замещение в ТПП происходит именно по четырем мезо-положениям макроцикла (наблюдали симметричные сигналы, соответствующие протонам в остатках пиридина (два дублета), и сигналы

β-пиррольных протонов (уширенный синглет)); сигналы протонов углеводородных заместителей наблюдали в характерной для них области 0.9–3.8 м.д. Электронный спектр поглощения представлял собой этио-тип спектра. В масс-спектрах наблюдали пики, соответствующие молекулярным ионам порфиринов, замещенным по четырем положениям, и их интенсивность была максимальна.

На следующем этапе работы мы попытались осуществить алкилирование в среде других органических растворителей, обладающих более низкими температурами кипения, по сравнению с ДМФА, устойчивых к окислению и пригодных для растворения исходных реагентов и конечных продуктов. Таким образом, исходя из растворимости исходного ТПП и конечных продуктов алкилирования, нами была выбрана система хлороформ – этанол, 3:1. Было обнаружено, что в данных условиях преимущественно образуются монозамещенные порфирины, например, 5-(*N*-октил-4-пиридил)-10,15,20-трис-(4-пиридил)порфирин (**9**) получали с выходом до 58%. Выходы тетразамещенных продуктов, как и следовало ожидать, были низкими (<6%).

Мы обнаружили, что полученные порфирины **2–8**, в зависимости от длины алкильных заместителей, склонны к растворению в различных растворителях. Несмотря на то, что все они являются амфифильными катионными соединениями, способность растворяться в воде зависит от длины углеводородных радикалов в мезо-положениях макроцикла. Так, порфирины **2,3** растворимы в воде в широком интервале pH, а порфирины **4–8** с длиной цепи 8 углеродных атомов и более способны растворяться только в системах хлороформ – метанол – вода.

Таким образом, были отработаны эффек-

тивные пути синтеза амфифильных катионных мезо-пиридилзамещенных порфиринов с длинноцепными гидрофобными заместителями. Сочетание метода монопиррольной конденсации с последующей модификацией мезо-пиридиниевых групп позволило получить водорастворимые амфифильные производные мезо-тетра-(4-пиридин)порфирина, которые переданы для изучения их мезоморфных свойств, а также связывания с ДНК тимуса теленка.

Экспериментальная часть

В работе использовали гидрид кальция, пятиокись фосфора, органические растворители отечественного производства, 4-формилпиридин, пиррол (Merck), карбонат калия (Sigma), алкилбромиды (Acros organics).

Хлороформ и хлористый метилен перегоняли над пятиокисью фосфора, пиррол – над гидридом кальция, ацетон – над карбонатом калия, ДМФА – над гидридом кальция и молекулярными ситами 5Å. Электронные спектры получали на спектрофотометре Jasco UV-7800 (Япония) в смеси хлористый метилен-метанол 2:1. Спектры ¹H-ЯМР регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) с рабочей частотой на ядрах ¹H 300.13 МГц. Измерения химических сдвигов проводили по шкале δ, внутренний стандарт TMS, растворители CDCl₃, CD₃OD, D₂O. Элементный анализ выполняли на C, H, N, S-элементном анализаторе Thermo Finnigan (Италия).

Масс-спектры снимали на приборе Bruker Ultraflex TOF/TOF (ФРГ) методом MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation). ТСХ осуществляли на пластинках Silufol UV-254 (Kavalier, Чехия), детектировали пятна визуально и обработкой насыщенным раствором KMnO₄. Хроматографическую очистку соединений проводили на открытых колонках с силикагелем G 60 (Sigma) и оксидом алюминия Al₂O₃ WN-3 Neutral 1-ой степени активности по Брокману (Sigma).

5,10,15,20-Тетра-(4-пиридил)порфирин (1)

К раствору 500 мг (4.67 ммоль) 4-формилпиридина в 5 мл смеси пропионовой и уксусной кислот (70:1) добавляли при перемешивании 313 мг (4.67 ммоль) пиррола и перемешивали при кипячении 2 ч. Из реакционной массы с помощью вакуумной перегонки отгоняли растворитель. Остаток черного цвета смешивали с водой для удаления остатков кислот и фильтровали через складчатый фильтр. Затем смешивали с водным аммиаком и промывали водой до нейтральной реакции среды. Оставшийся на

фильтре осадок смывали смесью метанол – хлористый метилен, 1:10, упаривали и наносили на колонку с окисью алюминия. Элюировали хлористым метиленом. Первая фракция содержала целевое вещество вместе с побочным продуктом. Повторное хроматографирование проводили на колонке с силикагелем. Элюировали системой хлористый метилен – метанол, 10:1. Избыток растворителя удаляли в вакууме. Продукт осаждали из медицинского эфира. Выход 105 мг (14%); R_f 0.73 (хлористый метилен – метанол, 7:3). Электронный спектр (CHCl₃, λ_{max}, нм, ε): 418 (4.30·10⁵); 514 (18.5·10³); 549 (5.6·10³); 588 (5.4·10³); 646 (2.2·10³). Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃ – CD₃OD, 2:1, δ, м.д.): 8.98 (8H, J = 0.2 Гц, α-Пу), 8.84 (8H, ушир. с, β-пиррольн.), 8.22 (8H, д, J = 0.2 Гц, β-Пу).

5,10,15,20-Тетра-(N-этил-4-пиридил)порфирин тетрабромид (2)

К раствору 30 мг (0.0485 ммоль) порфирина 1, растворенного в минимальном количестве (2 мл) ДМФА, добавляли при кипячении и перемешивании 1 мл (16 ммоль) этилбромид. Перемешивали при кипячении в атмосфере инертного газа 2 ч. Избыток этилбромид отгоняли. После охлаждения целевой продукт выпадал в осадок, который отфильтровывали, промывали метанолом и осаждали из медицинского эфира. Выход 39 мг (78%). Электронный спектр, λ_{max}, нм: 434; 517; 557; 590; 649. Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃ – CD₃OD – D₂O, 65:25:4, δ, м.д.): 8.90 (8H, д, J = 0.2 Гц, α-Пу), 8.74 (8H, ушир. с, β-пиррольн.), 8.52 (8H, д, J = 0.2 Гц, β-Пу), 3.89 (8H, м, CH₂), 1.16 (12H, с, CH₃).

5,10,15,20-Тетра-(N-гексил-4-пиридил)порфирин тетрабромид (3)

К раствору 30 мг (0.0485 ммоль) порфирина 1, растворенного в минимальном количестве (2 мл) ДМФА, добавляли 40-кратный избыток гексилбромид в количестве 320 мг (1.94 ммоль). В течение 5 мин реакционную смесь продували инертным газом, затем кипятили в течение 2 ч. Полученную реакционную массу разделяли хроматографически на окиси алюминия. Элюировали системой хлористый метилен – метанол, 20:1 для удаления избытка гексилбромид. Целевой продукт элюировали системой хлористый метилен – метанол, 5:1. Растворитель отгоняли в вакууме, остаток осаждали из медицинского эфира. Выход 56 мг (90%). Электронный спектр, λ_{max}, нм: 435; 522; 558; 594; 650. Спектр ¹H-ЯМР (CD₃OD, δ, м.д.): 9.52 (8H, д, J = 0.2 Гц, α-Пу), 9.21 (8H, ушир. с, β-пиррольн.), 9.00 (8H, д, J = 0.2 Гц,

β -Py), 5.04 (8H, т, α -CH₂), 2.41 (8H, п, β -CH₂), 1.66 (8H, м, γ -CH₂), 1.55 (8H, м, δ -CH₂), 1.33 (8H, м, CH₂), 0.90 (12H, м, CH₃).

5,10,15,20-Тетра-(*N*-октил-4-пиридил)-порфири́н тетрабромид (4)

Синтез осуществляли аналогично получению соединения **3** взаимодействием 5 мг (0.00808 ммоль) порфирина **1** и октилбромида в количестве 62 мг (0.162 ммоль). Выход 10 мг (91%). Электронный спектр, λ_{\max} , нм: 436; 526; 563; 597; 654. Спектр ¹H-ЯМР (CD₃OD, δ , м.д.): 9.48 (8H, д, $J = 0.2$ Гц, α -Py), 9.18 (8H, ушир. с, β -пиррольн.), 8.96 (8H, д, $J = 0.2$ Гц, β -Py), 5.03 (8H, м, α -CH₂), 2.40 (8H, м, β -CH₂), 1.67 (8H, м, γ -CH₂), 1.56 (8H, м, δ -CH₂), 1.26 (24H, м, (CH₂)_n), 0.87 (12H, м, CH₃).

5,10,15,20-Тетра-(*N*-додецил-4-пиридил)-порфири́н тетрабромид (5)

Синтез осуществляли аналогично получению соединения **3** взаимодействием 30 мг (0.0485 ммоль) порфирина **1** и додецилбромида в количестве 484 мг (1.94 ммоль). Выход 72 мг (93%). Электронный спектр, λ_{\max} , нм: 434; 521; 564; 594; 652. Спектр ¹H-ЯМР (CD₃OD, δ , м.д.): 9.48 (8H, д, $J = 0.2$ Гц, α -Py), 9.15 (8H, ушир. с, β -пиррольн.), 8.98 (8H, д, $J = 0.2$ Гц, β -Py), 5.01 (8H, м, α -CH₂), 2.40 (8H, м, β -CH₂), 1.67 (8H, м, γ -CH₂), 1.34 (64H, м, (CH₂)_n), 0.93 (12H, м, CH₃).

5,10,15,20-Тетра-(*N*-тетрадецил-4-пиридил)-порфири́н тетрабромид (6)

Синтез осуществляли аналогично получению соединения **3** взаимодействием 30 мг (0.0485 ммоль) порфирина **1** и тетрадецилбромида в количестве 538 мг (1.94 ммоль). Выход 77 мг (88%). Электронный спектр, λ_{\max} , нм: 430; 524; 560; 595; 651. Спектр ¹H ЯМР (CD₃OD, δ , м.д.): 9.50 (8H, д, $J = 0.2$ Гц, α -Py), 9.19 (8H, ушир. с, β -пиррольн.), 9.00 (8H, д, $J = 0.2$ Гц, β -Py), 5.03 (8H, т, α -CH₂), 2.41 (8H, п, β -CH₂), 1.72 (8H, м, γ -CH₂), 1.60 (8H, м, δ -CH₂), 1.29 (72H, м, (CH₂)_n), 0.88 (12H, м, CH₃).

5,10,15,20-Тетра-(*N*-гексадецил-4-пиридил)-порфири́н тетрабромид (7)

Синтез осуществляли аналогично получению соединения **3** взаимодействием 30 мг (0.0485 ммоль) порфирина **1** и гексадецилбромида в количестве 592 мг (1.94 ммоль). Выход 77 мг (86%). Электронный

спектр, λ_{\max} , нм: 426; 520; 559; 592; 650. Спектр ¹H-ЯМР (CD₃OD, δ , м.д.): 9.66 (8H, д, $J = 0.2$ Гц, α -Py), 9.25 (8H, ушир. с, β -пиррольн.), 9.18 (8H, д, $J = 0.2$ β Py), 5.10 (8H, м, α -CH₂), 2.43 (8H, м, β -CH₂), 1.73 (8H, м, γ -CH₂), 1.58 (8H, м, δ -CH₂), 1.27 (88H, м, (CH₂)_n), 0.91 (12H, м, CH₃).

5,10,15,20-Тетра-(*N*-октадецил-4-пиридил)-порфири́н тетрабромид (8)

Синтез осуществляли аналогично получению соединения **3** взаимодействием 30 мг (0.0485 ммоль) порфирина **1** и октадецилбромида в количестве 645 мг (1.94 ммоль). Выход 77 мг (86%). Электронный спектр, λ_{\max} , нм: 469; 525; 566; 618; 671. Спектр ¹H-ЯМР (CD₃OD, δ , м.д.): 9.50 (8H, д, $J = 0.2$ Гц, α -Py), 9.27 (8H, ушир. с, β -пиррольн.), 9.01 (8H, д, $J = 0.2$ Гц, β -Py), 5.03 (8H, м, α -CH₂), 2.41 (8H, м, β -CH₂), 1.72 (8H, м, γ -CH₂), 1.60 (8H, м, δ -CH₂), 1.29 (104H, м, (CH₂)_n), 0.88 (12H, м, CH₃).

5-(*N*-Октил-4-пиридил)-10,15,20-трис-(4-пиридил)порфири́н (9)

К раствору 23 мг (0.0372 ммоль) порфирина **1** в 28 мл смеси хлороформ – этанол, 3:1 добавляли при кипячении и перемешивании 108 мг (0.56 ммоль) 1-бром-октана. Перемешивали при кипячении 56 ч. Очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле, смесь наносили в хлороформе. Полярность системы постепенно повышали до 25% метанола в смеси хлороформ – метанол, затем элюировали системой хлороформ – метанол – вода, 65:25:4. Полученный продукт концентрировали в вакууме и перекристаллизовали из медицинского эфира. Выход 18 мг (58.4%); R_f 0.71 (хлористый метилен – метанол, 8:2). Электронный спектр, λ_{\max} , нм: 418; 511; 544; 589; 645. Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃ – CD₃OD, 2:1, δ , м.д.): 9.52 (2H, д, α -Py), 9.04 (6H, д, α -Py), 8.87 (8H, ушир. с, β -пиррольн.), 8.89 (2H, д, β -Py), 8.24 (6H, д, β -Py), 4.61 (2H, м, NCH₂(CH₂)₇), 2.07 (2H, м, NCH₂CH₂(CH₂)₆), 1.29 (8H, м, N(CH₂)₃CH₂(CH₂)₄CH₂), 1.10 (2H, м, N(CH₂)₂CH₂(CH₂)₅), 0.88 (3H, м, N(CH₂)₇CH₂).

Работа выполнена при финансовой поддержке АБЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» № 2.1.1./2889.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Chou, J.H. In: Porphyrin Handbook / J.H. Chou. / Ed. K.M. Kadish [et al.] – Amsterdam : Acad. Press, 2000. – Vol. 6. – P. 346–360.
2. A perspective on four new porphyrin-based functional materials and devices / C.M. Drain [et al.] // J. Porphyrins & Phthalocyanines. – 2002. – Vol. 6. – P. 243–258.

3. Пикуз, С.С. Модельные системы на основе липид-порфириновых ансамблей и липо-порфиринов в биохимических исследованиях / С.С. Пикуз, Ю.Л. Себякин // Биоорг. химия. – 1996. – Т. 22. – С. 725–736.
4. Hudson, R. Lipophilic cationic porphyrins as photodynamic sensitizers – synthesis and structure–activity relationships / R. Hudson, H. Savoie, R. Boyle // Photodiagn. Photodynam. Therapy. – 2005. – Vol. 2. – P. 193–196.
5. Caminos, D. Photodynamic inactivation of *Escherichia coli* immobilized on agar surfaces by a tricationic porphyrin / D. Caminos, E. Durantini // Bioorg. Med. Chem. – 2006. – Vol. 14. – P. 4253–4259.
6. Synthesis of cationic β -vinyl substituted *meso*-tetraphenylporphyrins and their *in vitro* activity against herpes simplex virus type 1E / E. Silva [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2005. – Vol. 15. – P. 3333–3337.
7. Effect of albumin on the photodynamic inactivation of microorganisms by a cationic porphyrin / S. Lambrechts [et al.] // J. Photochem. Photobiol. B. – 2005. – Vol. 79. – P. 51–57.
8. Understanding binding interactions of cationic porphyrins with B-form DNA / D. McMillin [et al.] // Coordination Chem. Rev. – 2005. – № 249. – P. 1451–1459.
9. Irradiated cationic *meso*-porphyrin induces larger damage to isolated rat liver mitochondria than the anionic form / N. Inada [et al.] // Arch. Biochem. Biophys. – 2007. – № 457. – P. 217–224.
10. Han, F. Interactions of TMPyP4 and TMPyP2 with quadruplex DNA. Structural basis for the differential effects on telomerase inhibition / F. Han, R. Wheelhouse, L. Hurley // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 121. – P. 3561–3566.
11. Banfi, S. Antibacterial activity of tetraaryl-porphyrin photosensitizers: An *in vitro* study on Gram negative and Gram positive bacteria / S. Banfi, E. Caruso // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. – 2006. – Vol. 85. – P. 28–38.
12. *Meso*-substituted tetra-cationic porphyrins photosensitize the death of human fibrosarcoma cells via lysosomal targeting / F. Ricchelli [et al.] // Int. J. Biochem. & Cell Biol. – 2005. – Vol. 37. – P. 306–319.
13. Binding modes of V(=O)*meso*-tetrakis(N-methylpyridinium-4-yl)porphyrin to various synthetic DNAs studied by polarized spectroscopy / T.G. Park [et al.] // Biochim. Biophys. Acta. – 2006. – Vol. 1760. – P. 388–394.
14. Synthesis, characterization and photochemistry of 5,10,15,20-tetrakis(4-N-pentylpyridil)porphyrins, [(TpePyP)H₂]⁴⁺ and [(TpePyP)Zn^{II}]⁴⁺ / H.M. Ajith Herath [et al.] // J. Porphyrins & Phthalocyanines. – 2005. – Vol. 9. – P. 155–162.
15. Аскарлов, К.А. Порфирины: структура, свойства, синтез / К.А. Аскарлов, Б.Д. Березин, Р.П. Евстигнеева / Ред. Н.С. Ениколопян. – М. : Наука, 1987. – 384 с.
16. Титце, Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. Пер. с нем. – М. : Мир, 1999. – 704 с.
17. Okuno, Y. An improved synthesis of surfactant porphyrins / Y. Okuno, W.E. Ford, M. Calvin // Chem. Commun. – 1980. – Vol. 10. – P. 537–539.

УДК: 544.353:544.355-122

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИЗБЫТОЧНЫХ МОЛЯРНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ

В.М. Раева, старший научный сотрудник, А.К. Фролкова, ректор
кафедры Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

e-mail: raeva@wwwcom.ru

Проведен анализ концентрационных зависимостей избыточных молярных теплоемкостей бинарных растворов. Рассмотрен прогноз поведения систем с привлечением данных об избыточных теплоемкостях. Обсуждена необходимость учета этих величин при расчете ректификации.

Ключевые слова: бинарные растворы, избыточная молярная теплоемкость, концентрационная зависимость, прогнозирование поведения систем.

Основным массообменным процессом разделения в технологиях основного органического и нефтехимического синтеза традиционно является ректификация. Поскольку тепловой эффект смешения потоков на тарелках зависит от состава и температуры, меняющихся по высоте колонны, то расчет процесса ректификации должен учитывать избыточные молярные теплоемкости:

$$\Delta c_p^E = \left(\frac{\partial \Delta h^E}{\partial T} \right)_{p,x} = T \left(\frac{\partial \Delta s^E}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (1)$$

Правильный расчет избыточных теплоемкостей особенно актуален для моделирования фазовых равновесий и расчетов тепловых балансов аппаратов. Так, при солевой ректификации в производстве абсолютного этанола возникает необходимость учитывать влияние соли на энтальпию жидких потоков колонны, а также изобарические теплоемкости [1]. Данные об избыточных молярных теплоемкостях необходимы также при расчете абсорбции [2].

Основной метод определения молярной теплоемкости – калориметрические измерения. Избыточная теплоемкость рассчитывается на основе данных молярной изобарной теплоемкости с учетом теплоемкостей индивидуальных веществ (рис. 1):

$$c_p = \bar{c}_{p1} x_1 + \bar{c}_{p2} x_2 = (c_{p1}^o + \bar{c}_{p1}^E) x_1 + (c_{p2}^o + \bar{c}_{p2}^E) x_2 \quad (2a)$$

$$\text{или } c_p = (x_1 c_{p1}^o + x_2 c_{p2}^o) + \Delta c_p^E \quad (2b)$$

Пренебрежение величинами избыточной молярной теплоемкости, т.е. допущение $\Delta c_p^E(x) = 0$, не всегда правомерно. В табл. 1 представлены результаты наших расчетов по данным [3], иллюстрирующие вклад избыточной молярной теплоемкости в полную теплоемкость. Очевидно, что в приведенных

гомогенных системах расчет теплоемкости по аддитивности недопустим.

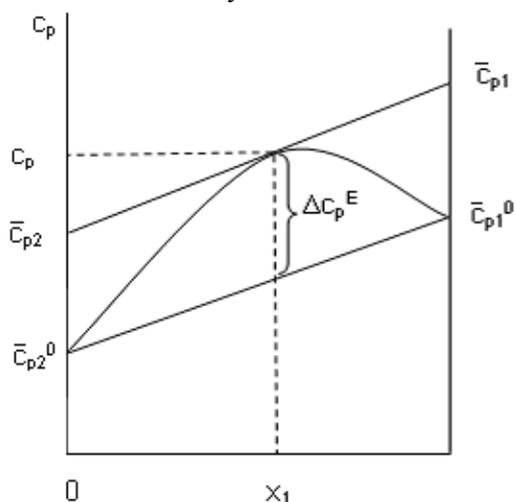


Рис. 1. Определение изобарных избыточных теплоемкостей бинарных гомогенных растворов, здесь \bar{c}_{p1} , \bar{c}_{p2} – парциальные изобарные молярные теплоемкости.

В расслаивающихся системах необходимо учитывать также скачок теплоемкости, возникающий на границах расслаивания [5]. В бинарных системах с умеренной взаимной растворимостью скачок теплоемкости составляет, в основном 7–10%, в растворах неэлектролитов – уже 10–15% от полной теплоемкости системы. При приближении к критической точке растворимости скачок теплоемкости может достигать еще больших значений. Например, в системе метанол–циклогексан его вклад составляет 24–27% при 318 и 408К. Это означает, что величину скачка теплоемкости необходимо учитывать в тепловых балансах процессов с участием расслаивающихся смесей. Однако на практике теплоемкость подобных систем часто оценивают по аддитивности, возможная ошибка при этом может достигать 20–25% [5].

Таблица 1. Максимальные значения теплоемкостей в бинарных системах [4].

Система (1)–(2)	T, К	x ₂ , мольн. д.	c _p , Дж/(моль·К)	Δc _p ^E , Дж/(моль·К)	Вклад Δc _p ^E , %
Этиленгликоль–анилин	293.15	0.5048	203.0	33.8	16.7
Этиленгликоль–метиланилин	338.15	0.4610	229.0	45.7	20.0
Нитробензол–бензол	283.15	0.4000	134.1	27.2	20.3
n-Бутиловый спирт–гептан	303.15	0.9795	230.8	50.2	21.1
Вода–морфолин	403.00	0.3250	148.0	32.5	22.0
Диэтиловый эфир–нитробензол	278.15	0.5000	136.6	38.6	28.3
Хлороформ–ацетон	233.00	0.4000	165.0	50.6	30.7
Хлороформ–диэтиловый эфир	223.00	0.5000	230.0	103.0	44.8

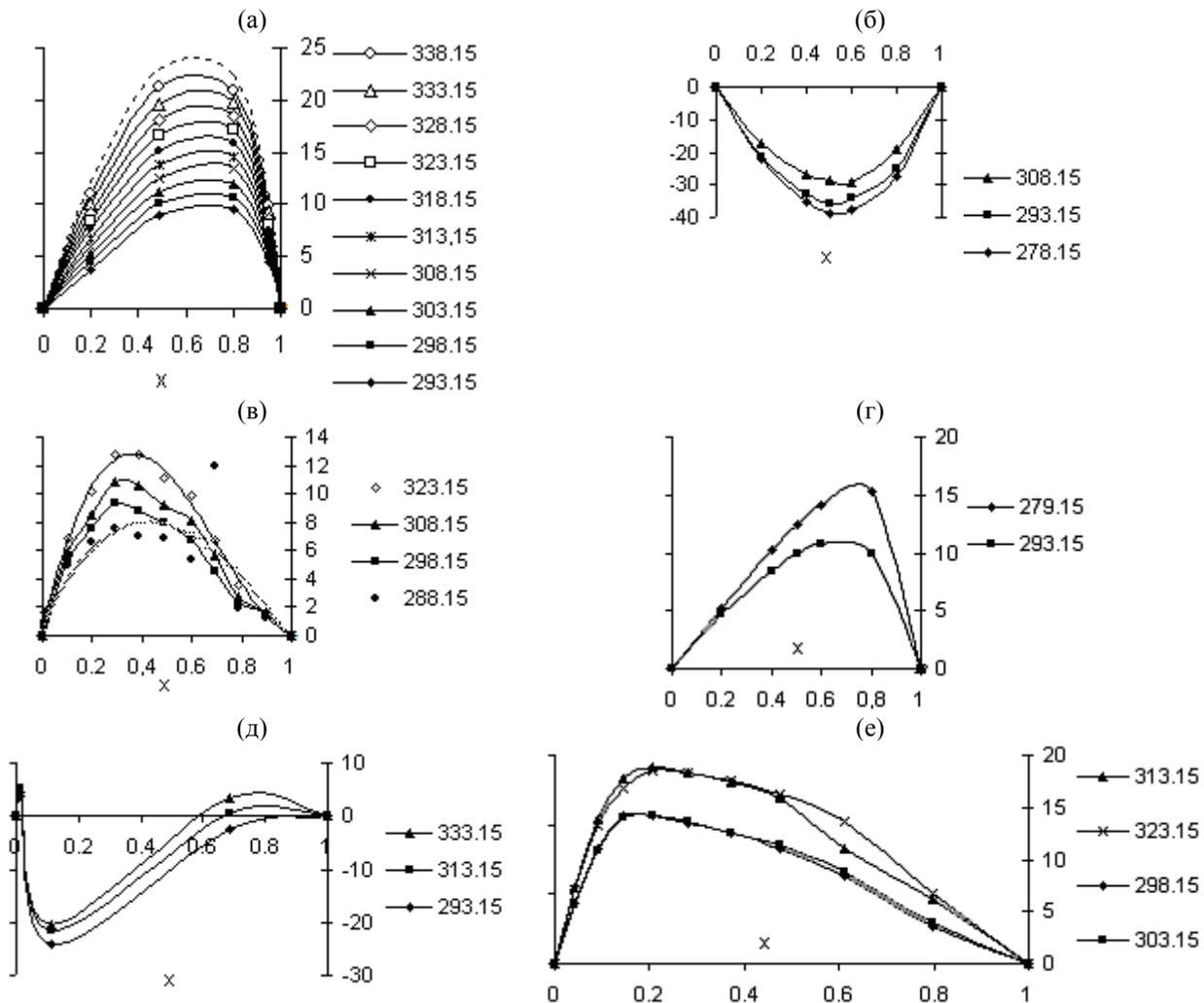


Рис. 2. Влияние температуры на избыточную молярную теплоемкость (Δc_p^E (Дж/(моль·К) ось ординат) бинарных растворов (расчет по данным [3]): а) этанол–гептан; б) диэтиловый эфир–нитробензол; в) вода–N, N-диметилформамид; г) диэтиловый эфир–бензол; д) вода–1-бутанол; е) вода–этанол. X (м.д.) – концентрация компонента, указанного в названии системы вторым

Во многих системах наблюдается ярко выраженная температурная зависимость избыточной молярной теплоемкости:

$$\frac{\partial \Delta c_p^E}{\partial T} = \frac{\partial c_p}{\partial T} - \left(x_1 \frac{\partial c_{p1}^o}{\partial T} + x_2 \frac{\partial c_{p2}^o}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial^2 \Delta h^E}{\partial T^2} \right)_p \quad (3)$$

Например, при варьировании температуры на 20–30 град. величины избыточной молярной теплоемкости могут меняться в 1.5–2 раза (рис. 2). Это характерно, в част-

ности, для систем с подвижным ассоциативным равновесием между молекулами или образованием комплексов за счет донорно-акцепторных взаимодействий [6]. При значительном влиянии температуры на избыточную молярную теплоемкость возможна смена знака последней (рис. 3 а, б). Очевидно, что пренебрегать избыточными теплоемкостями при расчете ректификации в таких случаях нельзя.

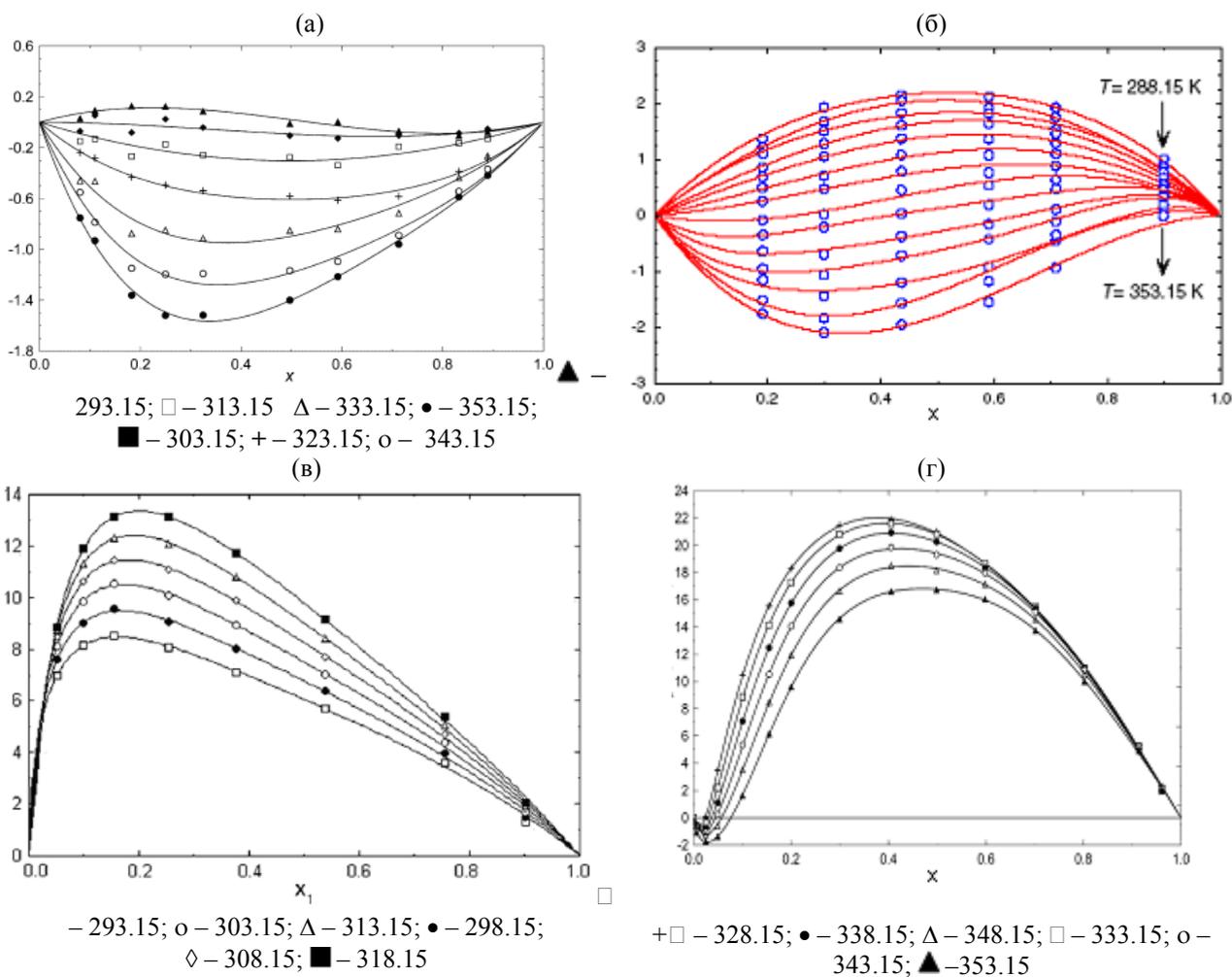


Рис. 3. Влияние температуры на избыточную молярную теплоемкость (Дж/(моль·К)) бинарных растворов: а) 1,4-бутандиол (x)–1-бутанол (1-x) [7]; б) 1,3-бутандиол (x)–1-бутанол (1-x) [8]; в) 1-деканол (x₁) – n-гептан (1-x₁) [9]; г) 2-метил-2-бутанол (x) – гептан (1-x) [10].

На рис. 2 и 3 представлены наиболее распространенные геометрические типы концентрационных зависимостей избыточной молярной теплоемкости бинарных гомогенных растворов. Эти зависимости сохраняют качественный вид в некотором температурном диапазоне. Изменение структуры раствора, происходящее под воздействием температуры, может приводить к трансформации формы кривых $\Delta c_p^E(x)$. Преобразования геометрических видов зависимостей $\Delta c_p^E(x)$ проходят через «тонкие» структуры, существующие при одном значении температуры. Термодинамически возможные преобразования локальных закономерностей зависимостей $\Delta c_p^E(x, T)$ рассмотрены нами ранее [4, 11].

Обсудим часто встречающиеся знакопеременные концентрационные зависимости избыточной молярной теплоемкости. Типичными являются кривые $\Delta c_p^E(x)$ с двумя экстремумами (рис. 3г). В области малых концентраций неэлектролита в водном растворе кривые $\Delta c_p^E(x)$ могут иметь ярко выраженный

экстремум (рис. 2д), который объясняется чувствительностью теплоемкости к изменению структуры водного раствора [6]. Однако в литературе описаны и немногочисленные нетипичные зависимости $\Delta c_p^E(x)$ неводных растворов неэлектролитов с тремя экстремумами (рис. 4).

Наш опыт расчета избыточных молярных теплоемкостей показывает, что для растворов с $|\Delta c_p^E| < 1$ Дж/(моль·К) погрешность измерения может быть сопоставима с измеряемыми величинами и возможно даже неверное определение знака Δc_p^E . По мнению авторов [6], ошибка вычисляемых из экспериментальных данных о теплоемкости значений Δc_p^E находится в интервале 0.1–0.3 Дж/(моль·К). Поэтому обсуждать зависимости, представленные на рис. 4, достаточно сложно. Однако W-образные зависимости $\Delta c_p^E(x)$ (см. рис. 4) закономерно меняются в ряду гомологичных систем, а также при увеличении температуры. Это можно считать критерием достоверности экспериментальных величин [14]. Аналогич-

ные кривые с тремя экстремумами наблюдаются также в системах диметилкарбонат–*n*-ксилол [13], диэтилкарбонат–*n*-нонан,

триглим–*n*-гептан [15] и качество обсуждаемых калориметрических данных в этих системах не вызывает сомнений.

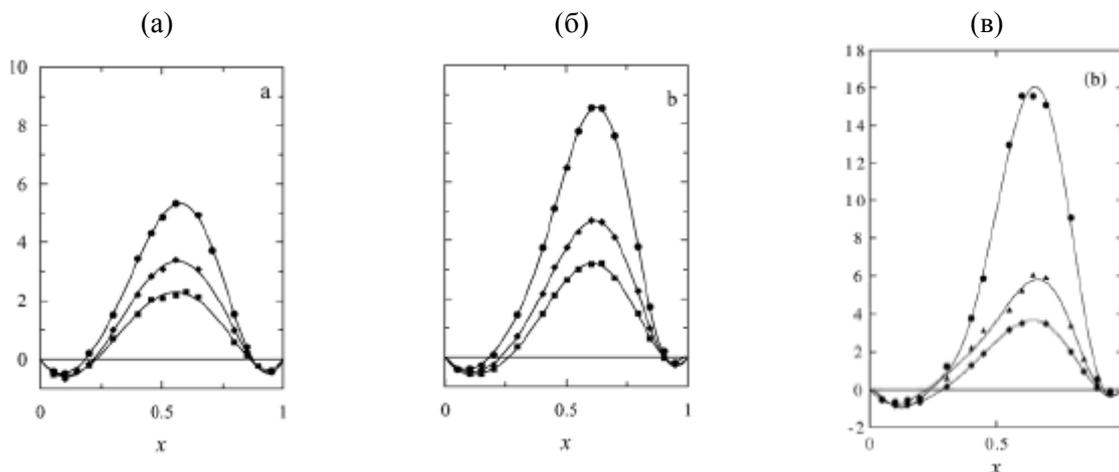


Рис. 4. Концентрационные зависимости избыточной молярной теплоемкости (Дж/(моль·К)) в ряду гомологичных систем диметилкарбонат (x) – алкан: а) *n*-октан [12]; б) *n*-нонан [12]; в) *n*-декан [13].
● – 288.15; ◆ – 298.15; ■ – 308.15 К

Анализ периодической научной литературы показывает, что интерес исследователей к избыточной молярной теплоемкости в последние годы только возрастает. Однако можно отметить ограниченность политермических экспериментальных данных даже для бинарных смесей. Отметим, что данные $\Delta c_p^E(x, T)$ публикуются, в основном, для растворов, имеющих промышленное значение. В первую очередь это относится к смесям: *N,N*-диметилформамида, морфолина (разделяющие агенты в экстракции и экстрактивной ректификации), различных алканоламинов (очистка газовых смесей от кислых газов CO₂, SO₂, H₂S), этиленгликоля (разделяющий агент в азеотропной и экстрактивной ректификации, антифриз) [16–19], бутандиолов [7, 8]. Достаточно полно изучены и растворы спирты–алканы, часто используемые в качестве модельных систем в расчетах процессов разделения (рис. 3). В последние годы идет активное исследование избыточных термодинамических функций, в том числе и теплоемкостей, для растворов ионных жидкостей. Отметим, что зависимости $\Delta c_p^E(x, T)$ в этих системах не имеют каких-то отличительных особенностей [20, 21].

При отсутствии экспериментальных данных избыточная молярная теплоемкость, как и другие термодинамические функции, рассчитывается с помощью различных моделей, основу которых составляют определенные представления о структуре раствора и характере межмолекулярных взаимодействий в нем. Единой модели растворов сегодня нет,

поэтому каждое из уравнений, используемых в расчете, имеет ограничения. Ранее были рассмотрены возможности модифицированной симметричной модели растворов и уравнения NRTL описывать концентрационные зависимости избыточной молярной теплоемкости [22, 23]. Наиболее полно исследовано уравнение Вильсона, для которого выявлены ограничения в воспроизведении как нелокальных (знак и величина), так и локальных (геометрических) особенностей зависимостей $\Delta c_p^E(x, T)$ [4, 11].

Таким образом, для адекватного описания избыточных молярных теплоемкостей при расчете процесса ректификации необходимо использовать модельные уравнения, позволяющие с единственным набором параметров воспроизводить термодинамические соотношения (4) и (5):

$$\Delta g^E(x) = \Delta h^E(x) - T \Delta s^E(x) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Delta g^E}{\partial T} = \frac{\partial \Delta h^E}{\partial T} - \Delta s^E - T \frac{\partial \Delta s^E}{\partial T} \quad (5)$$

Они были положены в основу строгой термодинамической классификации бинарных растворов, представленной в виде плоскости энергетического баланса (ПЭБ) избыточных термодинамических функций [24]. Классификационным признаком здесь является совокупность концентрационных зависимостей трех избыточных функций, характеризующих образование раствора (см. уравнение (4)). На рис. 5 приведены знаки и соотношения избыточных термодинамических функций $\Delta \phi^E(x)$, характерных для

бинарных растворов разных классов. Граничными элементами ПЭБ являются регулярные (Ia/II, IVa/V), атермические (II/III, V/VI) и компенсированные (Iб/VI, III/IVб) растворы. Эти классы растворов при всех составах $x \neq 0$ характеризуются нулевыми значениями избыточных энтропии, энтальпии или энергии Гиббса, а именно: $T\Delta s^E(x)=0$,

$\Delta h^E(x)=0$ и $\Delta g^E(x)=0$. Если при изменении концентрации раствора происходит смена знака какой-либо избыточной функции $\Delta\phi^E$, то зависимость $\Delta\phi^E(x)$ является знакопеременной: различные концентрационные области системы относятся к соседним элементам плоскости энергетического баланса (II– II/III– III или II/III, Ia–Ia/II–II или Ia/II и т.д.).

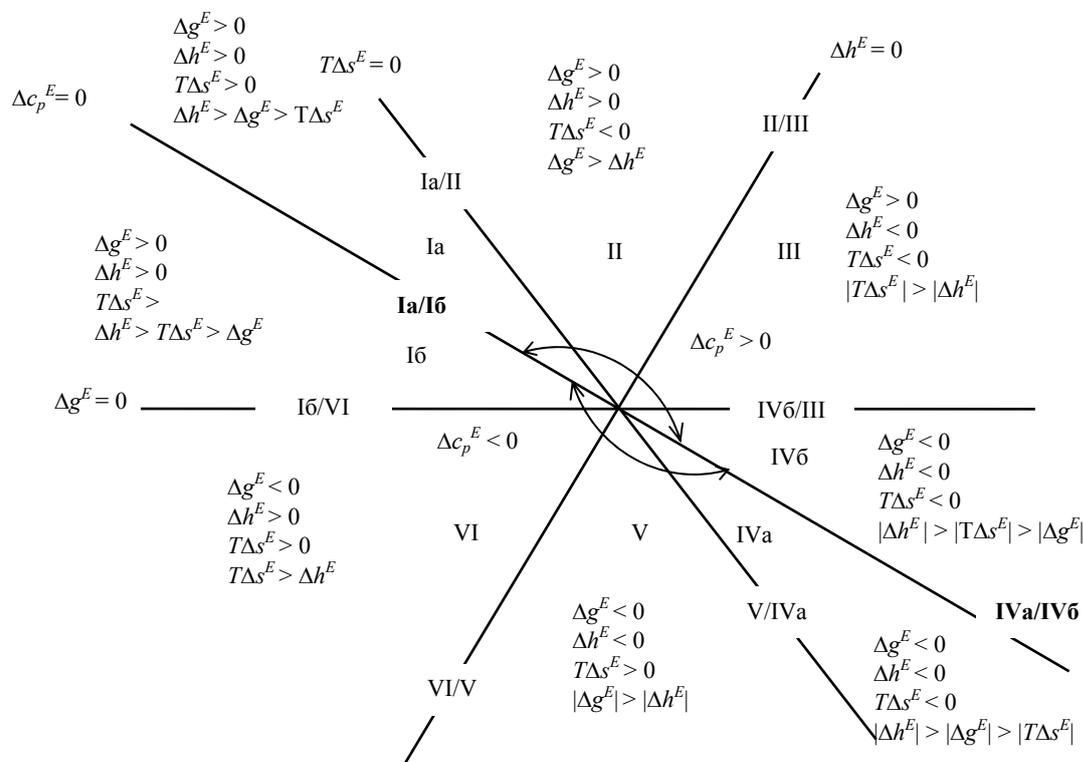


Рис. 5. Знаки и соотношения величин избыточных термодинамических функций в бинарных растворах разных классов.

Проведенные нами ранее исследования позволили использовать плоскость энергетического баланса как инструмент для изучения поведения различных типов растворов, в том числе и при изменении температуры, и прогнозирования этого поведения в условиях ограниченной информации [14].

Привлечение данных о молярных избыточных теплоемкостях расширяет прогностические возможности плоскости энергетического баланса. Сектора I и IV делятся на подсектора, их границам Ia/Iб и IVa/IVб соответствуют системы с $\Delta c_p^E(x) = 0$ (рис. 5). Растворы классов Ia, Ia/II, II, II/III, III, III/IVб, IVб характеризуются положительными значениями избыточной теплоемкости, классов IVa, IVa/V, V, V/VI, VI, VI/Iб, Iб – отрицательными значениями. В случае знакопеременной зависимости $\Delta c_p^E(x)$ при изме-

нении состава реализуются положительные, единственное нулевое и отрицательные значения (например, рис. 3г). Различные концентрационные области системы относятся к различным элементам плоскости энергетического баланса: Ia–Ia/Iб–Iб или IVa–IVa/IVб–IVб.

Рассмотрим возможности прогнозирования поведения систем в условиях ограниченной информации при наличии данных об избыточных молярных теплоемкостях. При противоположных знаках величин избыточных энергии Гиббса и изобарной теплоемкости однозначно определяются растворы классов Iб ($\Delta g^E(x) > 0$, $\Delta c_p^E(x) < 0$) и IVб ($\Delta g^E(x) < 0$, $\Delta c_p^E(x) > 0$), т.к. только в этих секторах две рассматриваемые функции имеют противоположный знак. Конкретные примеры представлены в табл. 2.

Таблица 2. Определение класса раствора с использованием данных об избыточных теплоемкости и энергии Гиббса.

Знак $\Delta f^E(x)$	Элементы ПЭБ	Класс	Пример раствора	T, К	Ист.
$\Delta g^E(x) > 0$	Iб, Ia, II, III	Iб	циклогексан – 2, 3-диметил-бутан;	298.15	[25]
$\Delta c_p^E(x) < 0$	Iб, VI, V, IVa		<i>n</i> -гептан–тетрахлорметан	298.15	[26, 27]
$\Delta g^E(x) < 0$	VI, V, IVa, IVб	IVб	вода – <i>N</i> -метил-этилендиамин	333.15,	[28]
$\Delta c_p^E(x) > 0$	Ia, II, III, IVб			373.15	
$\Delta g^E(x) > 0$	Iб, Ia–Iб, Ia, II, III	Ia–Iб ¹⁾	диэтиламин–триэтиламин;	323.15	[3]
$\Delta c_p^E(x) > 0$	Ia–Iб, II–Ia–Iб	II–Ia–Iб	толуол – пиридин	298.15	[29]
$\Delta g^E(x) < 0$	VI, V, IVa, IVб				
$\Delta c_p^E(x) > 0$	IVб–IVa	IVб–IVa ²⁾	уксусная кислота – пиридин		[41, 42]
$\Delta g^E(x) > 0$	III–IVб, Iб–VI	Iб–VI ³⁾	гексан–гептан,		
$\Delta c_p^E(x) < 0$	Iб, Iб–VI, VI, V, IVa		гексан–октан		[41, 42]
$\Delta g^E(x) > 0$	III – IVб, Iб – VI	III–IVб ⁴⁾		293–	
$\Delta c_p^E(x) > 0$	Ia, II, III, IVб		вода–морфолин	403	[3, 30]

Примечание: не указаны редко встречающиеся растворы: 1) II–Ia–Iб; 2) IVб–IVa–V; 3) Iб–VI–V; 4) II–III–IVб.

При знакопеременных зависимостях $\Delta c_p^E(x) > 0$ растворы относятся к элементам плоскости Ia–Iб или II–Ia–Iб, если $\Delta g^E(x) > 0$, либо – к IVб–IVa или IVб–IVa–V, если $\Delta g^E(x) < 0$. В этих системах знакопеременны две избыточные функции: теплоемкость и энтропия, которая рассчитывается по уравнению (4), а не определяется экспериментально. Для точного определения класса раствора необходимы экспериментальные данные о теплотах смешения бинарных растворов $\Delta h^E(x)$.

Прогнозирование класса растворов при наличии информации об избыточных молярных теплоемкостях и энтальпиях смешения не является однозначным, если концентрационные зависимости этих функций не меняют знак. Если не известен знак избыточной энергии Гиббса, то определить класс раствора в рамках этих групп невозможно. Приведем примеры. Системы вода–*N,N*-диметилформамид и этанол–*N,N*-диметилформамид при 298 К [3, 6] характеризуются $\Delta c_p^E(x) < 0$ (Iб, VI, V, IVa), $\Delta h^E(x) > 0$ (VI, Iб, Ia, II). Пересечение этих множеств – сектора Iб, VI и граничный

элемент Iб/VI. Отрицательные значения $\Delta g^E(x)$ [31] определяют класс раствора – VI. При 298.15 К в растворах 1,2-диметоксиэтан – 2-бутанон [32] наблюдаются $\Delta c_p^E(x) > 0$ (классы Ia, II, III, IVб) и $\Delta h^E(x) < 0$ (классы V, IVa, IVб, III). Следовательно, обсуждаемые растворы могут относиться к элементам IVб, III или IVб/III. Отсутствие данных парожидкостного равновесия при 298.15К для определения знака избыточной энергии Гиббса не позволяет точно определить класс раствора.

Прогноз становится более корректным, если концентрационная зависимость одной из избыточных функций знакопеременна. Здесь возможно определение характера отклонения системы от идеального поведения при отсутствии изотермических данных парожидкостного равновесия (табл. 3). В литературе регулярно публикуются как величины избыточной молярной теплоемкости, так и поли-термические данные о теплотах смешения. Иногда для прогноза достаточно наличия последних, т.к. известны знак Δc_p^E и $\Delta h^E(x)$ (см. уравнение (1)).

Таблица 3. Определение класса раствора с использованием данных об избыточных теплоемкостях и энтальпиях при 298.15К.

Знак $\Delta f^E(x)$	Элементы ПЭБ	Класс	Пример раствора	Ист.
$\Delta h^E(x) > 0$	II–III, V–VI	V–VI ¹⁾	этилформиат– 2,2,2-трифторэтанол;	[33]
$\Delta c_p^E(x) < 0$	Iб, VI, V, IVa		пиридин–1-пропанол;	[29]
		Iб–VI–V	1,1,1-трифторэтанол– ацетонитрил	[34]
$\Delta h^E(x) > 0$	II–III, V–VI	II–III ²⁾	1,2-диметоксиэтан–циклогексанон	[32]
$\Delta c_p^E(x) > 0$	Ia, II, III, IVб			
$\Delta h^E(x) > 0$	VI, Iб, Ia, II, III	Ia–Iб ³⁾	диметилкарбонат– <i>n</i> -декан	[15]
$\Delta c_p^E(x) > 0$	Ia–Iб, IVб–IVa	II–Ia–Iб	диметилсульфоксид–бензол	[35, 36]
$\Delta h^E(x) < 0$	VI, V, IVa, IVб	IVб–IVa ⁴⁾	3-амино-1-пропанол–вода;	
$\Delta c_p^E(x) > 0$	Ia–Iб, IVб–IVa		1-амино-2-пропанол–вода	[18]

Примечание: не указаны типы редко встречающихся растворов: 1) IVa–V–VI; 2) Ia–II–III, II–III–IVб; 3) Ia–Iб–VI; 4) IVб–IVa–V, III–IVб–IVa.

Поскольку обсуждаемая классификация является термодинамически строгой, то даже при отсутствии экспериментальных данных возможно точное определение знака величины избыточной молярной теплоемкости, если установлен класс раствора (рис. 5). Например, для растворов IVб значения Δc_p^E будут только положительны: хлороформ–пропилацетат при 308.15К [37], хлороформ–циклогексанон, хлороформ–циклопентанон при 298.15 [38] и др.

Анализ зависимостей $\Delta c_p^E(x)$ в случае

гомологичных систем позволяет прогнозировать поведение различных растворов также при отсутствии экспериментальных данных. Гомологичные системы образованы постоянным компонентом А и членами некоторого гомологического ряда B_k . Примеры представлены на рис. 6. Изменение избыточной молярной теплоемкости в рядах гомологичных систем может сопровождаться полной сменой знака, например, от зависимости $\Delta c_p^E(x) > 0$ к зависимости $\Delta c_p^E(x) < 0$ (рис. 6 а-в).

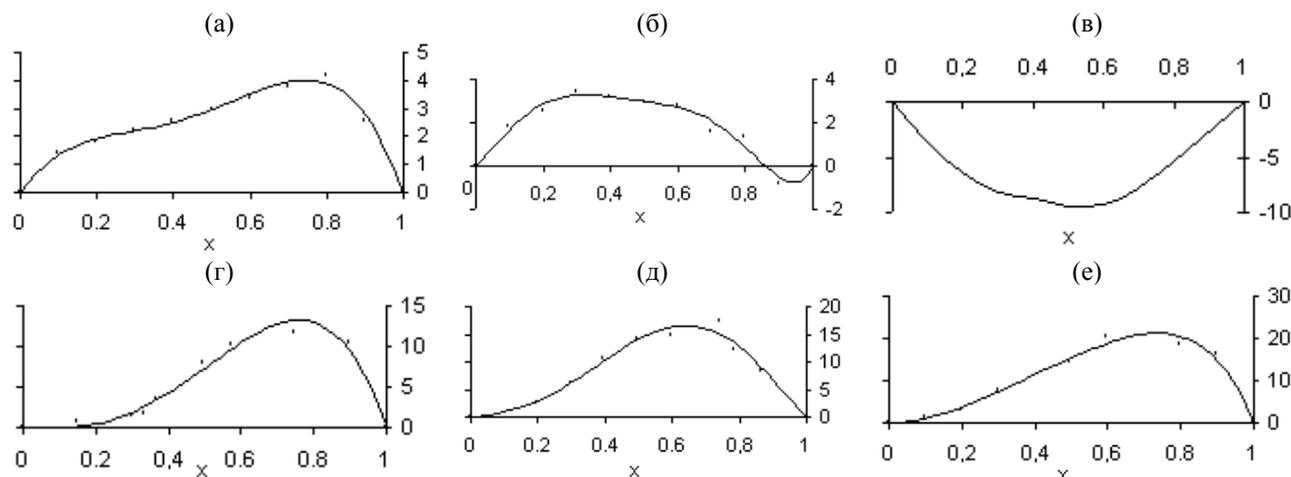


Рис. 6. Изменение избыточной молярной теплоемкости (Дж/(моль·К)) в рядах гомологичных систем (расчет по данным [3]): а) 1,2-дихлорэтан–пропилбензол (295 К); б) 1,2-дихлорэтан–бутилбензол (295 К); в) 1,2-дихлорэтан–октилбензол (295 К); г) трет-бутиловый спирт–гексан (303.15 К); д) трет-бутиловый спирт–додекан (303.15 К); е) трет-бутиловый спирт–гексадекан (303.15 К)
 x (м.д.) – концентрация компонента, указанного в названии системы вторым.

Поскольку избыточные функции в рядах гомологичных систем меняются постепенно, можно утверждать, что в растворах трет-бутиловый спирт – $n-C_nH_{2n+2}$ (когда $n = 7-11$ и $13-15$) $\Delta c_p^E(x) > 0$ (рис. 6г-е). Приведем другой пример: в ряду 1-хлорбутан– $n-C_nH_{2n+2}$ ($n = 7, 10, 14$) при 298.15 К величины $\Delta c_p^E(x)$ отрицательны и возрастают по абсолютному значению при увеличении числа атомов углерода в алкане. Следовательно, и в системах 1-хлорбутан– $n-C_nH_{2n+2}$ ($n = 8, 9, 11-13$) также $\Delta c_p^E(x) < 0$ [39].

Анализ концентрационных зависимостей избыточных молярных теплоемкостей показал, что допущение $\Delta c_p^E(x) = 0$ при расчете ректификации бинарных систем, в общем случае, недопустимо. Оно правомерно для растворов с небольшими величинами Δc_p^E при кривых $\Delta c_p^E(x)$, близких по форме к симметричным.

При расчете процесса ректификации необходимо оценивать возможность модели

воспроизводить характер влияния температуры на теплоты смешения жидких смесей (знак величин избыточной молярной теплоемкости). В то же время способность модельного уравнения описывать локальные (геометрические) закономерности концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций, не меняющих знак при варьировании температуры, здесь, вероятно, не слишком важна.

При отсутствии экспериментальных данных об избыточных молярных теплоемкостях (или политермических данных по теплотам смешения) бинарных смесей можно прогнозировать поведение жидкого раствора с учетом закономерностей, составляющих основу строгой термодинамической классификации растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00976а).

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

c_p – молярная теплоемкость раствора при постоянном давлении, Дж/(моль К); c_{p1}^0, c_{p2}^0 – теплоемкости первого и второго компонента, соответственно, в состоянии чистой жидкости, Дж/(моль К); \bar{c}_1, \bar{c}_2 –

парциальные молярные теплоемкости первого и второго компонентов, Дж/(моль К); \bar{c}_1^E , \bar{c}_2^E – парциальные избыточные молярные теплоемкости компонентов 1 и 2, Дж/(мольК); Δc_p^E – избыточная молярная теплоемкость, Дж/(моль К); Δg^E – избыточная молярная энергия Гиббса, Дж/моль; Δh^E – избыточная молярная энтальпия, Дж/моль; p – давление, кПа; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); Δs^E – избыточная молярная энтропия, Дж/(моль К); T – температура, К; x – состав жидкой фазы, мольные доли; α – относительная летучесть компонентов; $i = 1, 2$ – индексы компонентов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol / M. Llano-Restrepo [et al.] // *Comp. Chem. Eng.* – 2003. – Vol. 27, № 4. – P. 527–549.
2. Enthalpy of mixing and heat of vaporization of ethyl acetate with benzene and toluene at 298.15 and 308.15K / K. L. Shivabassappa [et al.] // *Braz. J. Chem. Eng.* – 2008. – Vol.25, № 1. – P. 167–174.
3. Белоусов, В. П. Тепловые свойства растворов неэлектролитов / В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, М. Ю. Панов. – Л. : Химия, 1981. – 264 с.
4. Ограничения модели Вильсона при описании избыточных молярных теплоемкостей бинарных растворов / В. М. Раева [и др.] // *Журн. физ. химии* – 2009. – Т. 83, № 5. – С. 1–11.
5. Тепловые свойства и взаимная растворимость компонентов в бинарных расслаивающихся системах / В. П. Белоусов [и др.] // *Хим. пром.* – 1994. – № 8. – С. 24–32.
6. Белоусов, В. П. Термодинамика водных растворов неэлектролитов / В. П. Белоусов, М. Ю. Панов. – Л. : Химия, 1983. – 266 с.
7. Molar heat capacities for (1-butanol + 1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,2-butanediol, and 2-methyl-2,4-pentanediol) as function of temperature / E. Zorębski [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2007. – Vol. 39, № 12. – P. 1601–1607.
8. Excess molar heat capacities for (1-butanol + 1,3-butanediol) at temperatures from (285 to 353) K / E. Zorębski [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2006. – Vol. 37, № 3. – P. 281–287.
9. Excess molar heat capacities for (decan-1-ol + n-heptane) at temperatures from (290 to 318) K. Experimental results and theoretical description using the ERAS model / M. Dzida [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2006. – Vol. 38, № 8. – P. 962–969.
10. Molar heat capacities for (2-methyl-2-butanol + heptane) mixtures and cyclopentanol at temperatures from (284 to 353) K / M. Dzida [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2009. – Vol. 41, № 3. – P. 402–413.
11. Термодинамический анализ модели Вильсона с использованием парциальных избыточных функций / Л. А. Серафимов [и др.] // *Теорет. основы хим. технол.* – 2003. – Т. 37, № 2. – С. 174–183.
12. Thermodynamic behaviour of the binary systems dimethyl carbonate + n-octane or n-nonane / J. M. Pardo [et al.] // *Thermochimica Acta.* – 2005. – Vol.433, № 1-2. – P. 128–133.
13. Isobaric molar capacities of the ternary system dimethyl carbonate + p-xylene + n-decane / J. A. Valencia [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2005. – Vol. 232, № 1-2. – P. 207–213.
14. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов / Л. А. Серафимов [и др.] // *Теорет. основы хим. технол.* – 1996. – Т. 30, № 6. – С. 611–617.
15. Quantitative analysis of the W-sharped excess heat capacities of binary liquid mixtures in the light of the local composition concept / J. Troncoso [et al.] // *Fluid Phase Equil.* – 2005. – Vol. 235, № 2. – P. 201–210.
16. Thermodynamics of aqueous amines: excess molar heat capacities, volumes, and expansibilities of {water + methyl-diethanolamine} and {water + 2-amino-2-methyl-1-propanol} / Kai Zhang [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2002. – Vol. 34, № 5. – P. 679–710.
17. Heat capacity of aqueous mixtures of monoethanolamine with N-methyl-diethanolamine / Yan-Jen Chen [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2001. – Vol. 46, № 1. – P. 51–55.
18. Mundhwa, M. Molar excess enthalpy (H_m^E) for various {alkanolamine (1) + water (2)} systems at T = (298.15, 313.15, and 323.15)K / M. Mundhwa, A. Henni // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2007. – Vol.39, № 11. – P. 1439–1451.
19. Calorimetric investigation of excess molar heat capacities for water + ethylene glycol from T=273.15 to T=373.15K / Zhaodong Nan [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2002. – Vol. 34, № 6. – P. 915–926.
20. Excess properties for binary systems ionic liquid + ethanol: experimental results and theoretical description using the ERAS model / G. Garcia-Miaja [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2008. – Vol. 274, № 1. – P. 59–67.
21. Waliszewski, D. Heat capacities of mixtures of ionic liquids with methanol at temperatures from 283.15 to 323.15 / D. Waliszewski // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2008. – Vol. 40, № 2. – P. 203–207.

22. Раева, В. М. Особенности поведения азеотропных смесей и их разделение при варьировании давления : дис... канд. техн. наук : 05.17.04 : защищена 13.10.98 : утв. 30.12. 98. / Раева Валентина Михайловна. – М., 1998. – 168с.
23. Термодинамический анализ модели NRTL с использованием концентрационных зависимостей избыточных функций / Л. А. Серафимов [и др.] // Теорет. основы хим. технол. – 2002. – Т. 36, № 4. – С. 388–394.
24. Серафимов, Л. А. Общие закономерности и классификация бинарных жидких растворов в терминах избыточных термодинамических функций / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова. М.: АО Росвузнаука, 1992. – 40 с.
25. Ewing, M. B. Excess Gibbs free energies, excess enthalpies, excess volumes, and isothermal compressibilities of cyclohexane + 2,3-dimethylbutane / M. B. Ewing, K. N. Marsh // J. Chem. Thermodynamics. – 1974. – Vol.6, № 1. – P. 35–41.
26. Excess heat capacities of binary mixtures of carbon tetrachloride with n-alkanes at 298.15 K / Jean-Pierre E. Grolier [et al.] // Thermochemica Acta. – 1979. – Vol. 31, № 1. – P. 79–84.
27. Bissell, T. G. Vapor pressures and excess Gibbs energies of n-hexane and n-heptane+ carbon tetrachloride and + chloroform at 298.15K / T. G. Bissell, A. G. Williamson // J. Chem. Thermodynamics. – 1975. Vol. 7, № 2. – P. 131–136.
28. Olson, James D. Thermodynamics of hydrogen-bonding mixtures 4: G^E , H^E , S^E and C_p^E and possible double azeotropy of water+N-methylethylenediamine / James D. Olson // Fluid Phase Equil. – 2001.– Vol. 185, № 1-2. – P. 209–218.
29. Gonzales, J. A. Thermodynamics of organic mixtures containing amines. V. Systems with pyridines / J. A. Gonzales // Thermochemica Acta. – 2006. – Vol. 441, № 1. – P. 53–68.
30. Isothermal vapor-liquid equilibrium of binary mixtures containing morpholine / H. S. Wu [et al.] // J. Chem. Eng. Data. – 1991. – V. 36, № 1. – P. 127–129.
31. Density, Viscosity, Refractive Index, Excess Molar Volume, Viscosity, and Refractive Index Deviations and Their Correlations for the (Formamide + Water) System. Isobaric (Vapor + Liquid) Equilibrium at 2.5 kPa / V. Campos [et al.] // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, № 1. – P. 211–216.
32. Excess enthalpies and excess heat capacities of binary mixtures of (cyclohexanone, or 2-butanone, or 1,4-dioxane + 1,2-dimethoxyethane) and (1,4-dioxane + 1,2-dimethoxyethane) at T = 298.15K / Shipra Baluja // J. Chem. Thermodynamics. – 2001. – Vol. 33, № 11. – P. 1545–1553.
33. Excess thermodynamic properties of binary mixtures of ethyl formate with benzene, ethanol, and 2,2,2-trifluoroethan-1-ol at 298.15 K / Jianhua Hu [et al.] // Fluid Phase Equil. – 1997. –Vol. 131, № 1-2. – P. 197–212.
34. Excess molar enthalpies and excess molar heat capacities of $[x\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\{\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \text{ or } \text{CH}_3\text{CN}\}]$ at the temperature 298.15 K / Shoji Miyanaga [et al.] // J. Chem. Thermodynamics. –1993. – Vol. 25, № 3. – P. 331–336.
35. Excess volumes, isentropic and isothermal compressibilities and isochoric heat capacities of the mixtures of 2,2,2-trifluoroethan-1-ol + benzene, benzene + dimethyl sulfoxide, and 2,2,2-trifluoroethan-1-ol + dimethyl sulfoxide at 298.15 K / Shoji Miyanaga [et al.] // Thermochemica Acta. – 1992. – Vol. 198, № 2. – P. 237–248.
36. Excess enthalpies and excess isobaric heat capacities of (2,2,2-trifluoroethan-1-ol + benzene), (benzene + dimethylsulfoxide), and (2,2,2-trifluoroethan-1-ol + dimethylsulfoxide), at the temperature 298.15 K / Shoji Miyanaga [et al.] // J. Chem. Thermodynamics – 1992. – Vol. 24, № 3. – P. 291–296.
37. Избыточные термодинамические функции бинарных смесей. I. Пропиловый спирт – нормальные углеводороды C6, C10 и C15, пропилацетат – хлороформ, пропилацетат – пропиловый спирт / В.П. Белоусов [и др.] // Журн. физ. химии. – 1975. – Т. XLIX, вып. 2. – С. 526-527.
38. Vapor pressure and excess Gibbs energy of binary 1,2-dichlorethane + cyclohexanone, chloroform + cyclopentanone and chloroform + cyclohexanone mixtures at temperatures from 298.15 to 318.15 K / D. Dragoescu [et al.] // Fluid Phase Equil. – 2008. – Vol. 267, № 1. – P. 70–78.
39. Excess molar quantities of (a halogenated n-alkane + an n-alkane). A comparative study of mixtures containing either 1-chlorobutane or 1,4-dichlorobutane / A. Lainez [et al.] // J. Chem. Thermodynamics. – 1985. – Vol. 17, № 12. – P. 1153–1161.
40. Коган, В. Б. Равновесие между жидкостью и паром / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. – М.-Л. : Наука, 1966. – 642 с.
41. Людмирская, Г. С. Равновесие жидкость – пар / Г. С. Людмирская, Т. Ф. Барсукова, А. М. Богомольный. – Л. : Химия, 1987. – 336 с.
42. Белоусов, В. П. Теплоты смешения жидкостей / В.. Белоусов, А. Г. Морачевский. – Л. : Химия, 1970. – 320 с.

УДК: 541.123.3

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МАССОПЕРЕНОСА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ В ТЕРМИНАХ ДИФфуЗИОННОЙ МОДЕЛИ

Л.А. Серафимов, профессор, А.В. Анисимов, доцент, К.Ю. Тархов, аспирант
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М. В. Ломоносова
e-mail: kirill-tarkhov@yandex.ru

Проведён анализ уравнений массопереноса для бинарных смесей, используемых в практике расчёта массообменных аппаратов. Показано, что используемые уравнения являются приближёнными с непредсказуемой степенью приближения. Для качественных исследований процесса ректификации бинарных смесей предложено точное уравнение массопереноса, основанное на диффузионной модели с использованием линеаризации.

Ключевые слова: диффузионная модель, массоперенос, коэффициент распределения, сопротивление, линеаризация.

Диффузионная модель предусматривает наличие двух диффузионных слоев, примыкающих к границе раздела фаз [1–3]. Величина или вернее протяженность этих слоев зависит от гидродинамической обстановки в фазах. Эта модель является простейшей из всех моделей массопереноса. На её основе развиты такие модели, как модель Хигби и Данквертса [3–4]. Вместе с тем она, в основном, отражает закономерности процесса массопереноса. На базе этой модели может быть построено два различных метода, а именно, качественный метод исследования массопереноса и метод его расчёта. Эти два метода и будут нами рассмотрены.

Обычно при использовании диффузионной модели принимаются следующие основные допущения. На границе раздела фаз наблюдается термодинамическое равновесие и, следовательно, равны давления, температуры и все химические потенциалы. Концентрации в ядрах жидкости и пара в общем случае отличаются друг от друга. Градиенты концентраций в пределах диф-

фузионных слоев принимаются постоянными. Ядра потоков фаз полностью перемешаны, поэтому градиенты концентраций в них равны нулю. Переход вещества между турбулентным ядром и диффузионным слоем через границу раздела фаз является единственным кинетическим фактором, определяющим скорость процесса переноса в данной фазе. Разность концентраций (точнее химических потенциалов) компонентов на границе диффузионный слой – турбулентное ядро является единственной движущей силой процесса в данной фазе. Движущая сила процесса, обусловленная разностью температур соприкасающихся фаз, мала по сравнению с движущей силой, вызванной разностью концентраций (точнее химических потенциалов). Масса турбулентного ядра настолько велика по сравнению с массой диффузионного слоя, что состав ядра может быть отождествлен с брутто-составом потока фазы в целом.

Общая картина концентрационного профиля, например по легколетучему и тяжело-летучему компонентам, приведена на рис. 1.

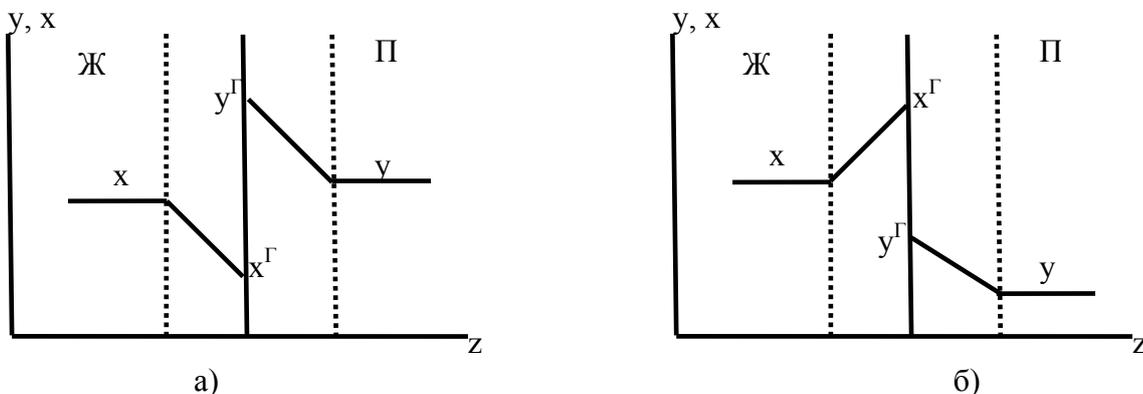


Рис. 1. Ядра потоков и диффузионные слои.

а) легколетучий компонент; б) тяжелолетучий компонент; П – пар; Ж – жидкость; $y^Г$, $x^Г$ – равновесные составы на границе раздела; y , x – составы ядер потоков.

Процесс ректификации в колонне непрерывного действия является стационарным процессом. Поэтому очередным допущением является допущение о стационарном массопереносе на молекулярном уровне с использованием модели с сосредоточенными параметрами.

Концентрации на границе раздела фаз определить на сегодняшний день невозможно, поэтому были предложены методы их исключения из уравнений массопереноса, которые излагаются ниже.

С учётом принимаемых допущений могут быть записаны для стационарного процесса массопереноса в бинарной смеси следующие уравнения:

$$dq_1 = \beta_1^{\text{ж}}(x_1 - x_1^{\text{г}})dF \quad (1)$$

$$dq_1 = \beta_1^{\text{п}}(y_1 - y_1^{\text{г}})dF. \quad (2)$$

Здесь $y_1^{\text{г}}, x_1^{\text{г}}$ – концентрации легколетучего компонента на границе раздела; y_1, x_1 – концентрации легколетучего компонента в ядрах потоков пара и жидкости; $\beta_1^{\text{ж}}$ и $\beta_1^{\text{п}}$ – коэффициенты массопереноса в жидкой и паровой фазах; dF – дифференциал межфазной поверхности; dq_1 – количество переходимого из фазы в фазу легколетучего компонента. Фактически коэффициенты массопереноса контактирующих фаз есть коэффициенты массопроводности, обратные величины которых соответствуют сопротивлению массопереноса в этих фазах.

Отметим, что если поток dq_1 уходит из одной фазы, то он приходит в другую фазу. Таким образом, $dq_1^{\text{ж}}$ и $dq_1^{\text{п}}$ имеют разный знак. Чтобы этот знак был одинаков, а это необходимо для дальнейшего вывода уравнения массопереноса, изменен знак правой части $x_1 - x_1^{\text{г}}$ и $y_1 - y_1^{\text{г}}$.

Уравнения 1 и 2 можно переписать в виде:

$$j_1 = \beta_1^{\text{ж}}(x_1 - x_1^{\text{г}}) \quad (1a)$$

$$j_1 = \beta_1^{\text{п}}(y_1^{\text{г}} - y_1), \quad (2a)$$

где $j_1 = \frac{dq_1}{dF}$ – плотность потока, т.е. количество молей, приходящееся на единицу площади массообмена.

$$y_1^{\text{г}} = K_1 x_1^{\text{г}},$$

где K_1 – равновесный коэффициент распределения между жидкостью и паром первого (легколетучего) компонента.

Далее, с учётом этого, умножив и разделив уравнение (1a) на K_1 , получим:

$$j_1 = \frac{\beta_1^{\text{ж}}}{K_1}(K_1 x_1 - K_1 x_1^{\text{г}}). \quad (3)$$

Очевидно, $K_1 x_1 = y_1^*$, где y_1^* – концентрация пара, равновесная ядру жидкой фазы. Последнее справедливо, если в интервале концентраций $x_1 \div x_1^{\text{г}}$ коэффициент равновесного распределения остаётся неизменным. Фактически это означает, что кривая фазового равновесия описывается прямой линией или вернее серией прямых, выходящих из точки $y_1 = x_1 = 0$.

Очевидно, перенеся $\frac{\beta_1^{\text{ж}}}{K_1}$ в левую часть уравнения (3), получим:

$$\frac{K_1}{\beta_1^{\text{ж}}} j_1 = y_1^* - y_1^{\text{г}}. \quad (4)$$

Аналогично в уравнении (2a) перенесем в левую часть $\beta_1^{\text{п}}$ с получением:

$$\frac{1}{\beta_1^{\text{п}}} j_1 = y_1^{\text{г}} - y_1. \quad (5)$$

Складывая эти уравнения (4) и (5), получим:

$$j_1 \left(\frac{K_1}{\beta_1^{\text{ж}}} + \frac{1}{\beta_1^{\text{п}}} \right) = y_1^* - y_1. \quad (6)$$

Так как общее сопротивление массопереносу складывается из сопротивлений контактирующих фаз, очевидно:

$$\frac{K_1}{\beta_1^{\text{ж}}} + \frac{1}{\beta_1^{\text{п}}} = \frac{1}{\beta_y},$$

где β_y – общий коэффициент массопереноса.

Перенеся снова $\frac{1}{\beta_y}$ в правую часть уравнения (6), получим:

$$j_1 = \beta_y (y_1^* - y_1). \quad (7)$$

Здесь y_1 – концентрация в ядре потока паровой фазы; y_1^* – концентрация, равновесная рабочей концентрации в ядре потока жидкой фазы легколетучего компонента.

В случае, если $y_1^* = y_1$, движущая сила равна нулю и процесс массопереноса прекращается, т.к. в этом случае $j_1 = 0$. По определению, принятому на сегодня, движущая сила, фигурирующая в уравнении (7), – это общая движущая сила, выраженная в переменных паровой фазы.

Во многих руководствах рассмотрен и другой приём исключения граничных

концентраций. В этом случае используется уравнение (2а). После переноса $K_1\beta_1^{II}$ в левую часть уравнения (2а) и, учитывая, что $\frac{y_1}{K_1} = x_1^*$, а $\frac{y_1^r}{K_1} = x_1^r$, получим:

$$\frac{1}{K_1\beta_1^{II}} j_1 = x_1^r - x_1^* \quad (8)$$

Здесь также принимается, что в интервале концентраций $y_1 \div y_1^r$ коэффициент равновесного распределения остаётся неизменным.

Складывая уравнение (8) с уравнением (9), полученным из уравнения (1а) и имеющим вид:

$$\frac{1}{\beta_1^{JK}} j_1 = x_1 - x_1^r \quad (9)$$

получаем

$$\left(\frac{1}{K_1\beta_1^{II}} + \frac{1}{\beta_1^{JK}} \right) j_1 = x_1 - x_1^* \quad (10)$$

Обозначив $\frac{1}{K_1\beta_1^{II}} + \frac{1}{\beta_1^{JK}} = \frac{1}{\beta_x}$, окончательно получаем:

$$j_1 = \beta_x (x_1 - x_1^*) \quad (11)$$

В уравнении (11) общая движущая сила представлена концентрациями в жидкой фазе. Коэффициент β_x также назван общим коэффициентом массопереноса при выражении движущей силы в концентрациях жидкой фазы. Таким образом, движущая сила может быть отнесена к паровой или жидкой фазе. В зависимости от того, в каких концентрациях мы будем выражать движущую силу, мы получим один из двух общих коэффициентов массопереноса.

$$\beta_y = \frac{\beta_1^{II} \beta_1^{JK}}{\beta_1^{JK} + K_1\beta_1^{II}} \quad (12)$$

или

$$\beta_x = \frac{K_1\beta_1^{II} \beta_1^{JK}}{\beta_1^{JK} + K_1\beta_1^{II}} \quad (13)$$

Так как выражения (12) и (13) отличаются только коэффициентом K_1 то, очевидно:

$$\beta_x = K_1\beta_y \quad (15)$$

т.е. коэффициент массопереноса в жидкой фазе пропорционален коэффициенту массопереноса в паровой фазе. Коэффициент пропорциональности равен K_1 .

Уравнения (7) и (11) приведены во многих монографиях и руководствах. Они являются уравнениями, которые активно используются в курсе «Процессы и аппараты химической технологии». Напомним, что допущение,

лежащее в основе вывода этих уравнений, предусматривает постоянство коэффициента равновесного распределения в определённом интервале концентраций. Отметим, что уравнение фазового равновесия $y_1=K_1x_1$ при $K_1=\text{const}$ соответствует предельному закону Генри и интервалу концентраций, примыкающему к точке $x_1=0$. Для интервала, примыкающего к точке $x_1=1$, будет справедлив предельный закон Рауля и уравнение

$$y_1 = \lambda x_1 + A \quad (16)$$

при условии, что $\lambda+A=1$ при $x=1$ и, следовательно:

$$y_1 = \lambda x_1 + 1 - \lambda \quad (17)$$

В этом случае коэффициент равновесного распределения является переменной величиной, в то время как наклон прямой m постоянен. Следовательно, вместо K_1 в этом случае используется величина

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \lambda \quad (18)$$

и уравнения (12) и (13) приобретают вид:

$$\beta_y = \frac{\beta_1^{II} \beta_1^{JK}}{\beta_1^{JK} + \lambda\beta_1^{II}} \quad (19)$$

или

$$\beta_x = \frac{\lambda\beta_1^{II} \beta_1^{JK}}{\beta_1^{JK} + \lambda\beta_1^{II}} \quad (20)$$

а уравнение (15) переходит в уравнение

$$\beta_x = \lambda\beta_y \quad (21)$$

Таким образом, в общем случае величина наклона прямой равновесия равна λ , а в частном случае, когда A в уравнении (16) равно нулю, $\lambda=K_1$.

Выражение для движущей силы, определяемое уравнениями (8–20), используется практически во всех руководствах для определения чисел единиц переноса с помощью уравнений

$$N_{y_1} = \int_{y_1^{(a)}}^{y_1^{(b)}} \frac{dy_1}{y_1^* - y_1} \quad N_{x_1} = \int_{x_1^{(a)}}^{x_1^{(b)}} \frac{dx_1}{x_1 - x^*} \quad (22)$$

здесь N_{y_1} и N_{x_1} – число единиц переноса, отнесённые к паровой или жидкой фазе.

Уравнения (7), (11) и (22) являются точными в рамках линейного приближения уравнений массопереноса и при допущении о линейности кривой фазового равновесия.

Для любой теории характерны: 1) формулировка, 2) математическая экспликация, 3) степень достоверности при сравнении с экспериментом, 4) область применения. Что касается формулировок и

математической экспликации, то они были рассмотрены выше. Степень достоверности очевидно будет определяться тем, насколько градиенты концентраций будут приближаться к линейным. Что касается области применения, то эта область ограничена линейностью кривой фазового равновесия. Именно это положение и нарушается во всех руководствах, монографиях и учебных пособиях, так как линейность кривых фазового равновесия наблюдается в виде предельного свойства кривой фазового равновесия при $x_1 \rightarrow 0$ и $x_1 \rightarrow 1$. В остальных случаях наблюдается существенная нелинейность и именно в этих случаях используются уравнения (7), (11) и (22). Несколько снижает погрешность использование серии прямых вместо одной.

Исключение концентраций на границе раздела фаз является общим методом освобождения от неопределённости и, следовательно, может применяться и при использовании более сложных моделей.

Проанализируем более подробно условия, принятые при выводе уравнений (7) и (11).

Для большей наглядности прибегнем к графическим построениям. Допустим, линия равновесия есть прямая, проходящая через начало координат диаграммы $y_1 = \varphi(x_1)$ бинарной смеси.

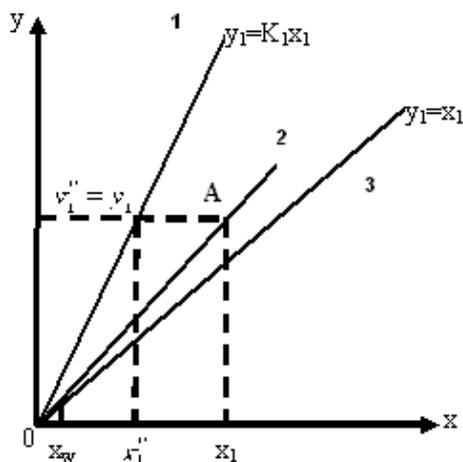
Тогда уравнение фазового равновесия запишется в виде:

$$y_1 = K_1 x_1 \quad K_1 = \text{const}, \quad (1a)$$

где K_1 – коэффициент равновесного распределения компонента 1 между паром и жидкостью. Допустим также, что рабочая линия ректификации есть некоторая прямая вида:

$$y_1 = m x_1 + (1 - m) x_{w_1},$$

где m – тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс, x_{w_1} – концентрация компонента



1 в кубовом продукте.

Допустим, мы выбрали сечение колонны, для которого концентрации смежных потоков жидкости и пара равны, соответственно, y_1 и x_1 . Это состояние будет характеризоваться точкой А на рис. 2. Допустим, сопротивление массопереносу в паровой фазе отсутствует. В этом случае ядро паровой фазы сильно турбулизовано, и диффузионный слой со стороны паровой фазы отсутствует. Следовательно, $y_1^F = y_1$, а $y_1^F - y_1 = 0$. Таким образом,

учитывая, что сопротивление $\frac{1}{\beta_1^H}$ со стороны паровой фазы отсутствует, проводимость β_y массы становится равной бесконечности и уравнение (2) примет вид:

$$dq_1 = (\infty \cdot 0) dF.$$

Так как произведение $(\infty \cdot 0)$ может быть любым числом в общем случае, то будучи умноженным на dF , это число даёт dq_1 . В то же время в уравнении (1) x_1^F определится из

уравнения $x_1^F = \frac{y_1}{K_1}$, т.е. граничная концен-

трация компонента 1 в жидкой фазе будет равновесна рабочей концентрации (или текущей концентрации) в паровой фазе (см. рис. 2).

Так как концентрация x_1^F равновесна рабочей концентрации в парах, очевидно $x_1^F = x_1^*$, которое фигурирует в уравнении (2), а само уравнение (2) приобретает иной смысл.

В самом деле, допущение о постоянстве коэффициента K_1 в данном случае становится излишним, т.е. уравнение (2) останется справедливым и при переменном K_1 .

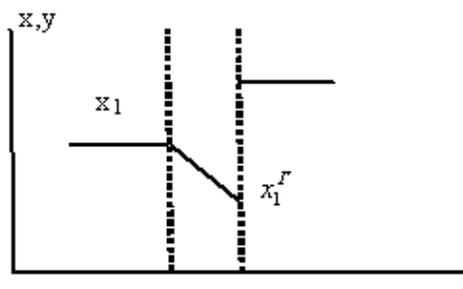
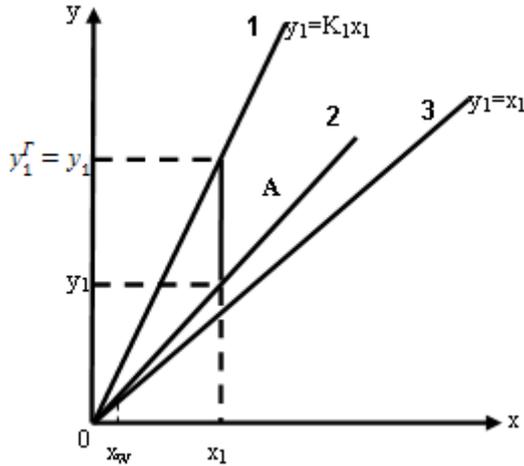


Рис. 2. Предельный режим: сопротивление массопереносу сосредоточено в паровой фазе. 1. Прямая фазового равновесия $y^* = Kx$, K – равновесный коэффициент распределения. 2. Рабочая линия $y = mx + (1 - m)x_w$. 3. Диагональ $y = x$.

Теперь допустим, что сопротивление отсутствует в жидкой фазе. Тогда $x_1 - x_1^F = 0$, $\beta_1^{ж} \rightarrow \infty$, и уравнение (1) приобретает вид:

$$dq_1 = (\infty \cdot 0) dF$$

В то же время в уравнении (2) $y_1^F = K_1 x_1 = 0$, т.е. граничная концентрация



паровой фазы становится равновесной рабочей концентрации в жидкой фазе уравнении (7) $y_1 = y_1^*$. Полученные закономерности иллюстрируются рис. 3, где точка А на рабочей линии определяет сопряжённые рабочие концентрации y_1 и x_1 .

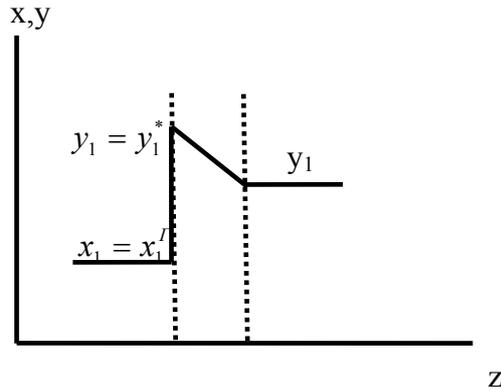


Рис. 3. Предельный режим: сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе. 1. Прямая фазового равновесия $y = Kx^*$. 2. Рабочая линия $y = mx + (1 - m)x_w$. 3. Диагональ $y = x$.

Таким образом, движущие силы процесса массопереноса

$$y^* - y_1$$

и

$$x_1 - x_1^*$$

являются предельными движущими силами, когда сопротивление массопереносу сосредоточено в паровой или в жидкой фазе, а общий коэффициент массопереноса равен $\beta^П$ или $\beta^ж$. Эти два предельных случая выделяют область на линии фазового равновесия, в которой располагаются равновесные величины y_1^F и x_1^F . Эта область приведена на рис. 4 и ограничена точками В и С. Конкретные величины равновесных значений y_1^F и x_1^F определяются долями сопротивлений массопереносу, характерными для каждой фазы. Поэтому точка D, связывающая x_1^F и y_1^F , может занимать в каждом конкретном случае любое положение в пределах отрезка ВС, совпадая в ряде случаев с точкой В или с точкой С. Таким образом, с математической точки зрения отрезок ВС относительно точки D является закрытым, т.е. включает свои граничные точки В и С.

Следовательно, можно сделать вывод, что приём, с помощью которого исключаются неизвестные концентрации на границе раздела фаз, которые принимаются равновесными, приводит к уравнениям, в которых

общая движущая сила выражается в формах предельных движущих сил, характерных для случаев, когда одна из фаз, жидкая или паровая, имеет нулевое сопротивление массопереносу.

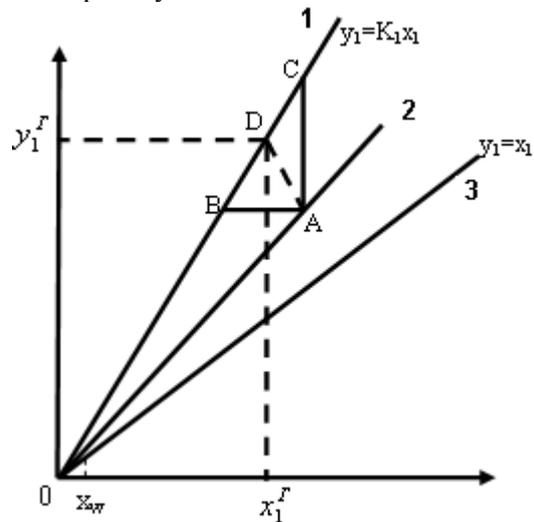


Рис. 4. Треугольник возможных соотношений сопротивлений массопереносу в фазах. СА – сопротивление сосредоточено в паровой фазе; ВА – сопротивление сосредоточено в жидкой фазе; DA – сопротивление в обеих фазах. 1. Прямая фазового равновесия. 2. Рабочая линия. 3. Диагональ $y = x$.

При этом мы получаем в зависимости от того, к какой фазе относится общая движущая сила – к паровой или к жидкой, два общих

коэффициента массопереноса, связанных соотношением

$$\beta_x = m\beta_y.$$

Напомним, что если строго придерживаться диффузионной модели, то в ней представлены реальные концентрации, имеющие место в сечении колонны. Допущение о равновесии на границе раздела фаз по различным оценкам даёт незначительную погрешность (около 3%) и, следовательно, может быть принято. Исключение граничных концентраций приводит к концентрациям, которых нет в реальном (или модельном) аппарате. В результате мы получаем два общих коэффициента массопереноса и две движущие силы в зависимости от того, используем ли мы уравнения в терминах жидкой или паровой фаз. Более того, в общие коэффициенты массопереноса попадает чисто термодинамическая величина K_1 , т.е. коэффициент равновесного распределения компонента 1 между жидкостью и паром. Это было бы ещё понятно, если бы мы рассматривали только равновесные концентрации, но в общую движущую силу входят также величины y_1 и x_1 , связь между которыми даёт не коэффициентом равновесного распределения, а рабочей линией. Последнее наводит на мысль, что принятый приём выражения движущих сил и общих коэффициентов массопереноса путём исключения концентраций на границе раздела фаз, являясь хотя и правомерным в определённых случаях, остаётся искусственным приёмом, в котором оставляется неизменным результат произведения (dq_1), но изменяются множители. В результате мы получаем некоторую гиперболу, изображённую на рис. 5.

В зависимости от того, в каких терминах мы выражаем движущую силу, мы получаем на этой гиперболе две точки С и В. В связи с этим возникает вопрос: есть ли в линейном приближении вообще общая движущая сила, которая действительно определяет процесс массопереноса и если есть, где она будет расположена на данной гиперболе?

Для решения этого вопроса вернёмся к самому началу. Прежде всего, как было указано ранее, рассматриваемый приём порождён тем, что в настоящее время нет методов, с помощью которых мы могли бы рассчитать или получить экспериментально концентрации на границе раздела фаз. Но предположим, что такой прибор имеется и можно определить y_1^r и x_1^r . Тогда отпадает

необходимость в исключении этих величин, так как они считаются известными. В этом случае уравнения (1) и (2) становятся определёнными в том смысле, что мы можем определить общую движущую силу процесса и общий коэффициент массопереноса [4].

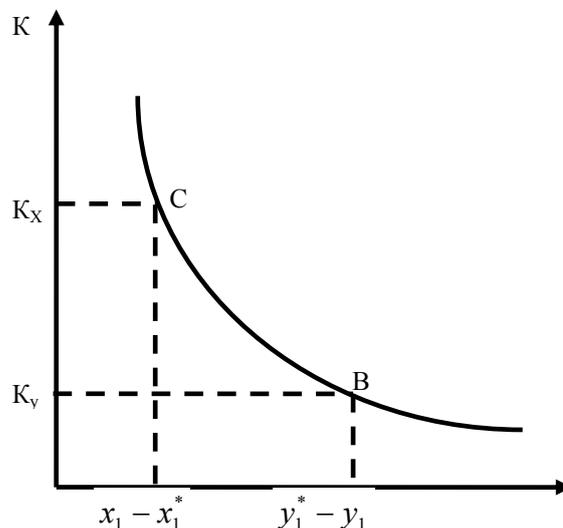


Рис. 5. Возможные соотношения сопротивлений массопереносу в фазах.

Точка С – сопротивление сосредоточено в жидкой фазе; точка В – сопротивление сосредоточено в паровой фазе; участок ВС – сопротивление имеется в обеих фазах в разных соотношениях.

В самом деле, переписав уравнения (1) и (2), получим:

$$dq_1 = \beta_1^k (x_1 - x_1^r) dF$$

$$dq_1 = \beta_1^l (y_1^r - y_1) dF.$$

Перенеся dF , β_1^k и β_1^l в левые части уравнений и сложив их, получим:

$$\frac{dq_1}{dF} \left(\frac{1}{\beta_1^l} + \frac{1}{\beta_1^k} \right) = (y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1) \quad (23)$$

Положив $\frac{1}{\beta_1^l} + \frac{1}{\beta_1^k} = \frac{1}{B}$, получаем

общее уравнение массопереноса:

$$dq_1 = B \left[(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1) \right] dF. \quad (24)$$

В уравнении (24) чётко разделены гидродинамический фактор и термодинамический фактор (движущая сила). Смысл движущей силы прост – это разность между равновесной парой жидкость–пар и рабочей парой, которая представлена разностью концентраций, связанных уравнением рабочей линии. Рабочая пара, например, для испаряющей части колонны записывается следующим образом:

$$y_1 - x_1 = (1 - m)(x_{w1} - x_1), \quad m > 1, \quad (25)$$

С другой стороны, так как $y_1^r = K_1^r x_1^r$, то

$$y_1^r - x_1^r = x_1^r (K_1^r - 1). \quad (26)$$

Тогда

$$(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1) = x_1^r (K_1^r - 1) - (1 - m)(x_w - x_1). \quad (27)$$

Таким образом, уравнение (24) приобретает вид:

$$dq_1 = B[x_1^r (K_1^r - 1) - (1 - m)(x_w - x_1)]dF \quad (28)$$

где $m, x_1, x_w, x_1^r, K_1^r$ по условию известные величины.

Общая картина движущих сил приведена на рис. 6.

Видно, что движущая сила

$$E = (y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1) \quad (29)$$

занимает промежуточное положение между движущими силами $y_1^r - y_1$ и $x_1 - x_1^*$.

Т.е. в рассматриваемом случае

$$(y_1^r - y_1) > [(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1)] > x_1 - x_1^*. \quad (30)$$

Очевидно, если $y_1^r = y_1$ (сопротивление сосредоточено в жидкой фазе)

$$(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1) = x_1 - x_1^r = x_1 - x_1^*. \quad (31)$$

а если $x_1 = x_1^r$, очевидно:

$$(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1) = y_1^r - y_1 = y_1^* - y_1. \quad (32)$$

Поэтому неравенство (30) должно быть дополнено равенствами, т.е.

$$y_1^r - y_1 \geq [(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1)] \geq x_1 - x_1^*. \quad (33)$$

Тот факт, что предельные значения движущей силы, связанные с отсутствием сопротивления в одной из фаз, получаются из общей движущей силы, говорит о том, что в рамках принятой модели и допущений, ей свойственных, величина E есть истинная движущая сила.

В связи с этим

$$\frac{dq_1}{dF} = B[(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1)], \quad (34)$$

где $\frac{dq_1}{dF}$ – плотность потока первого компонента.

Что касается движущих сил, обычно используемых для расчёта, то этих движущих сил в аппарате не существует. Таким образом, приём можно считать искусственным, связанным только с трудностями нахождения концентраций на границе раздела фаз. Доводы, что это выражение движущей силы в терминах или паровой, или жидкой фазы в силу различных агрегатных состояний фаз, нельзя признать убедительным.

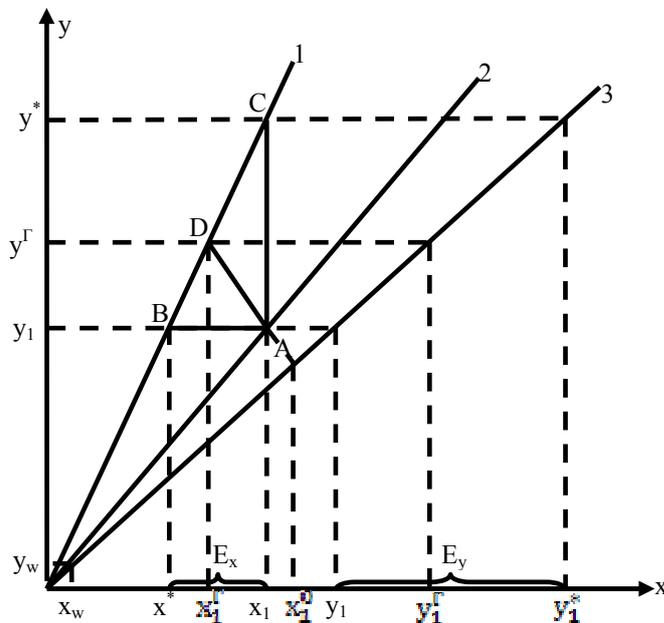


Рис. 6. Движущие силы E_y и E_x . 1. Прямая фазового равновесия $y=Kx$, K – равновесный коэффициент распределения. 2. Рабочая линия $y=mx+(1 - m)x_w$. 3. Диагональ $y=x$.

Истинным коэффициентом массопередачи необходимо считать коэффициент B .

Так как $dq = Vdy$, где V – количество паровой фазы, можно уравнение (34) записать в виде:

$$\frac{dy_1}{(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1)} = \frac{BdF}{V}. \quad (35)$$

Интегрируя обе части уравнения, получим

$$\int_{x_1=a}^{x_1=b} \frac{dy_1}{(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1)} = \frac{BF}{V}. \quad (36)$$

Очевидно, число единиц переноса будет равно

$$N = \int_{x=a}^{x=b} \frac{dy_1}{(y_1^r - x_1^r) - (y_1 - x_1)} = \frac{BF}{V}. \quad (37)$$

Это число переноса будет отличаться от ранее рассмотренных (см. уравнение (22)).

Авторы, рекомендуя использование уравнений (7), (11) и (22), обычно подчеркивают, что любую нелинейную кривую фазового равновесия можно в узком диапазоне концентраций представить линейным уравнением, проведя касательную в рассматриваемой точке. Однако для проведения рассматриваемых преобразований согласно рис. 6, требуется не узкий интервал, а весьма широкий, в котором принимается $\lambda = const$.

Так как составы на границе раздела остаются всё же неизвестными, использование уравнений (7), (11) и (22) для технологических расчётов может внести существенную погрешность. В связи с этим рассматриваемый метод можно квалифицировать как приближённый и, следовательно, его использование в теоретических исследованиях и в машинном эксперименте нежелательно. Для качественных исследований можно рекомендовать уравнение (34).

На рис. 7 приведена реальная кривая фазового равновесия бинарной смеси. Смесь заданного состава x^0 подвергается ректификации. На диаграмму нанесены две рабочие линии: для укрепляющей и исчерпывающей секции колонны. В точке пересечения этих линий проведена прямая, пересечение которой с диагональю даёт состав x^0 .

Уравнения массоотдачи имеют вид:

$$J^{\mathcal{K}} = \beta^{\mathcal{K}}(x - x^r) \\ J^{\Pi} = \beta^{\Pi}(y - y^r),$$

где $J = \frac{dq}{dF}$ – плотность потока массопереноса.

Так как $J^{\mathcal{K}} = J^{\Pi}$, то исключая J , получаем:

$$\beta^{\mathcal{K}}(x - x^r) = \beta^{\Pi}(y - y^r) \\ \beta^{\mathcal{K}}x + \beta^{\Pi}y = \beta^{\mathcal{K}}x^r + \beta^{\Pi}y^r$$

Разделив обе части на $\beta^{\Pi} + \beta^{\mathcal{K}}$, получим

$$rx + (1-r)y = rx^r + (1-r)y^r.$$

В самом деле, если рассматривать $\beta^{\mathcal{K}}$ и β^{Π} как некоторые количества, то, очевидно, уравнение смещения имеет вид:

$$\beta^{\mathcal{K}}x + \beta^{\Pi}y = (\beta^{\Pi} + \beta^{\mathcal{K}})x^0$$

или

$$rx + (1-r)y = x^0.$$

Соответственно, уравнение «расслоения» имеет вид:

$$x^0 = rx^r + (1-r)y^r.$$

Последние два уравнения и выражают физический смысл состава x^0 .

Через точку x^r и y^r проведены две прямые. Первая пройдёт через точку $y=x=0$, а вторая – через точку $y=x=1$. Эти прямые пересекаются в точке $x^r y^r$ и являются линейными частями общей кривой равновесия. Уравнение первой прямой $y=Kx$, где $K=const$, т.е. равновесный коэффициент распределения вдоль этой линии постоянен. Вторая прямая описывается уравнением: $y = \lambda x + (1-\lambda)$.

Используя общепринятую методику для первой части линии равновесия получим y^{**} как концентрацию, равновесную ядру потока состава x . В этом случае и уравнение массопереноса имеет вид:

$$J = \beta^{\Pi^{**}}(y^{**} - x).$$

Если движущая сила отнесена к жидкой фазе:

$$J = \beta^{\mathcal{K}^{**}}(y - x^{**}).$$

Используем теперь вторую линию. Здесь

$$J = \beta^{\Pi^{***}}(y^{***} - x)$$

$$J = \beta^{\mathcal{K}^{***}}(y - x^{***}).$$

Очевидно

$$\beta^{\mathcal{K}^{**}} = K\beta^{\Pi^{**}} \beta^{\mathcal{K}^{***}} = \frac{dy}{dx} \beta^{\Pi^{***}}.$$

Вместе с тем

$$\beta^{\mathcal{K}^{**}} \neq \beta^{\mathcal{K}^{***}} \text{ и } \beta^{\Pi^{**}} \neq \beta^{\Pi^{***}}.$$

В то же время

$$y^{**} > y^* \quad x^{**} < x^*,$$

а

$$y^{***} < y^* \quad x^{***} > x^*.$$

Естественно, величина J должна быть получена экспериментально. Следовательно, величины y^{**} , y^* и x^{***} , x^* являются искусственными и не отражают истинной картины массопереноса.

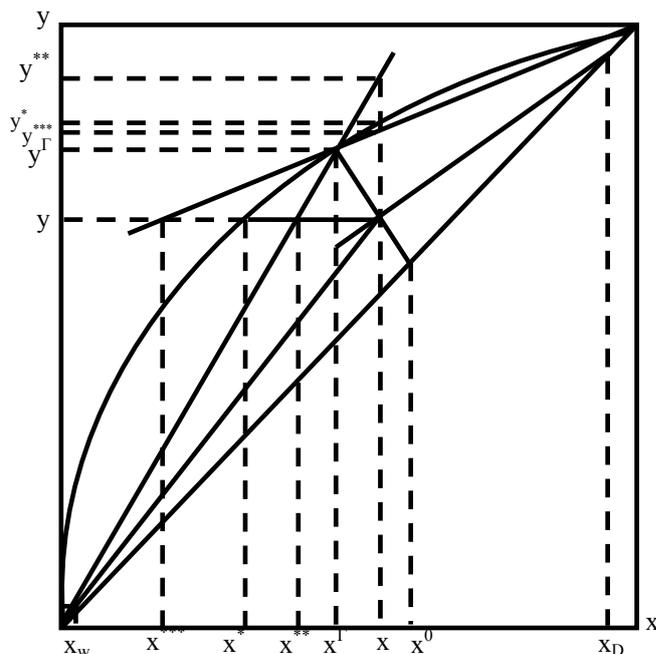


Рис. 7. Составляющие расчёта массопереноса в бинарной смеси с реальной кривой фазового равновесия.

Очевидно, что исключение граничных концентраций было обусловлено тем, что получить их на сегодня затруднительно. Но этого для качественных исследований процесса ректификации и не требуется. Поэтому в качественных исследованиях необходимо использовать точное уравнение.

Особо противоречивой используемая методика, основанная на допущении о линейности фазовых соотношений, становится при переходе к многокомпонентным смесям. В связи с этим данная методика развитию не подлежит, так как является по сути дела тупиковой.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

B – общий коэффициент массопереноса; E – движущая сила; F – межфазная поверхность; J – плотность потока массопереноса; K – равновесный коэффициент распределения компонента между паровой и жидкой фазами; N – число единиц переноса; V – объём фазы; q – количество (поток) компонента, переходимого из фазы в фазу; j – плотность потока компонента, переходимого из фазы в фазу; β – коэффициент массопереноса; x – концентрация компонента в жидкой фазе, мол. доля; y – концентрация компонента в паровой фазе, мол. доля

СПИСОК ИНДЕКСОВ

1, 2 – индексы компонентов; x – жидкая фаза; y – паровая фаза; w – кубовый продукт; Γ – граничная концентрация; Π – паровая фаза; \mathcal{J} – жидкая фаза

ЛИТЕРАТУРА:

1. Lewis, W. K. Principles of gas absorption / W. K. Lewis, W.C. Whitman // J. Ind. Eng. Chem. – 1924. – Vol. 16, № 128. – P. 215–220.
2. Александров, И. А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей / И. А. Александров. – М. : Химия, 1975. – 320 с.
3. Платонов, В. М. Разделение многокомпонентных смесей. Расчёт и исследование ректификации на вычислительных машинах / В. М. Платонов, Б. Г. Берго. – М. : Химия, 1965. – 368 с.
4. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М. : Химия, 1971. – 784 с.
5. Астарита, Дж. Массопередача с химической реакцией / Дж. Астарита; пер. с англ. М. и. Балашова под ред. Л. А. Серафимова. – Л. : Химия, 1971. – 224 с.
6. Беленов, Е. А. К вопросу методики расчёта процесса массопередачи при ректификации бинарных смесей / Е. А. Беленов, Д. Д. Зыков // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 1964. – Т. 7, № 4. – С. 661–664.
7. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л.А. Серафимов. – М. : Химия, 1975. – 240 с.

УДК: 541. 128. 3:542. 952:541. 124:547. 257. 4. -386:547. 952. 3

ОСОБЕННОСТИ КРОСС-АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА И ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Л.В. Дашко, научный сотрудник, Д.В. Дмитриев, старший научный сотрудник,

В.Р. Флид, профессор

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

e-mail:leodash@rambler.ru

Исследованы реакции альдольной кросс-конденсации ацетальдегида и формальдегида в присутствии аминокислот различного строения и их сложноэфирных и бензоилзамещенных производных в среде пиридина, *N,N*-диметилацетамида, воды и толуола. Показано, что аминокислоты способны катализировать как кросс-, так и гомо-конденсацию ацетальдегида. Выход акролеина (продукта кросс-конденсации) в присутствии аминокислот существенно ниже, чем при использовании их производных. На селективность кросс-конденсации в значительной мере оказывают влияние кислотные свойства катализатора, а также среда реакции. Установлено, что наибольший вклад в кросс-конденсацию вносит катализ аминной группой аминокислоты, и с ростом ее основности увеличивается выход акролеина.

Ключевые слова: кислотно-основный катализ, альдольно-кетоновая конденсация, гомо-конденсация ацетальдегида, кросс-конденсация ацетальдегида с формальдегидом, катализ аминокислотами, катализ производными аминокислот.

Реакции, приводящие к образованию углерод-углеродной связи, представляют большой интерес для получения разнообразных полупродуктов химической и фармацевтической отрасли. Универсальный характер каталитической реакции альдольной конденсации делает ее весьма популярной при получении альдегидов и кетонов с более высокой молекулярной массой из простых, легко доступных гомологов.

В роли катализаторов альдольной конденсации могут выступать химические соединения разнообразных классов, такие как различные кислоты и основания, оксиды и соли металлов, гетероциклические соединения, аминокислоты и др. [1].

В настоящее время опубликовано большое количество работ, посвященных изучению альдольной конденсации альдегидов в присутствии аминокислот [2]. Аминокислоты позволяют проводить конденсацию с высокими значениями выходов и селективности в более мягких условиях по сравнению с другими кислотно-основными системами.

Ранее нами исследована реакция кросс-альдольной конденсации ацетальдегида с формальдегидом в присутствии аминов, солей аминов и кислот [3].

В присутствии солей аминов в качестве катализатора достигнуты более высокие значения селективности и выхода по продуктам кросс-конденсации, по сравнению с аминами и кислотами. Это обусловлено тем, что в присутствии солей аминов реакция идет,

главным образом, по механизму аминометилирования, который предполагает более сильную активацию формальдегида, чем при реализации механизма кислотно-основного катализа. В этой связи представляет интерес исследование кросс-конденсации в присутствии бифункциональных соединений – аминокислот в качестве катализатора, что позволит оценить влияние кислотных и основных групп аминокислоты на процесс конденсации.

Многочисленные работы по аминокислотному катализу альдольной конденсации связаны с применением пирролидин- α -карбоновой кислоты (*L*-пролин), имеющей уникальное пространственное расположение функциональных групп.

Представляется интересным расширение круга аминокислот в качестве катализаторов альдольно-кетоновой конденсации альдегидов, а также осуществление кросс-конденсации двух альдегидов в их присутствии. Для выявления предполагаемого механизма каталитического действия целесообразно исследование в тех же условиях производных аминокислот в качестве катализатора, с деактивированными аминами, либо карбоксильными группами.

Экспериментальная часть

Реакцию альдольной конденсации проводили в стальных толстостенных автоклавах (ИИЦ ИОХ им. Н.Д. Зелинского) при 125°C и в прозрачных виалках 14.75 × 45 мм объемом 4 мл при 25°C в различных растворителях

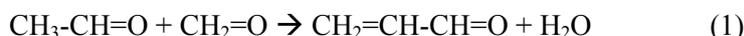
(вода, толуол, N,N-диметилацетамид (ДМАА), пиридин). Использованные растворители очищали по стандартным методикам [4]. Все аминокислоты (фирма «РЕАХИМ») были высушены над P₂O₅ с использованием «вакуумного пистолета». Формальдегид использовался в форме пара-формальдегида, который легко деполимеризуется в условиях реакции. Состав продуктов реакции определяли методом газовой хроматографии на приборе Кристалл 2000М с капиллярной колонкой DB-5 и ПИД, а также методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе Agilent 6890GC с детектором 5973 MS и колонкой HP-5MS. В качестве внутреннего стандарта использовали *n*-гептан.

Сложноэфирные производные аминокис-

лот были получены в виде гидрохлоридов, при взаимодействии аминокислот с тионилхлоридом в этаноле, бензоилзамещенные производные аминокислот были получены реакцией N-бензоилирования аминокислоты (реакция Шоттен-Баумана) в этаноле. Полученные вещества были перекристаллизованы из этанола. Идентификация полученных соединений проведена на основе литературных данных [5].

Результаты и их обсуждение

В ходе реакции ацетальдегида с формальдегидом в присутствии аминокислот, в основном, образуются продукты кросс-конденсации – акролеин (реакция 1) и гомо-конденсации ацетальдегида – 2-бутеналь (реакция 2):



Аминокислоты являются бифункциональными кислотно-основными катализаторами, поэтому можно предположить различные механизмы активации субстратов в реакциях с их участием (схема 1).

Из схемы 1 видно, что под действием аминокислоты в цвиттер-ионной форме (3) происходит активация ацетальдегида с образованием енолят-аниона (6).

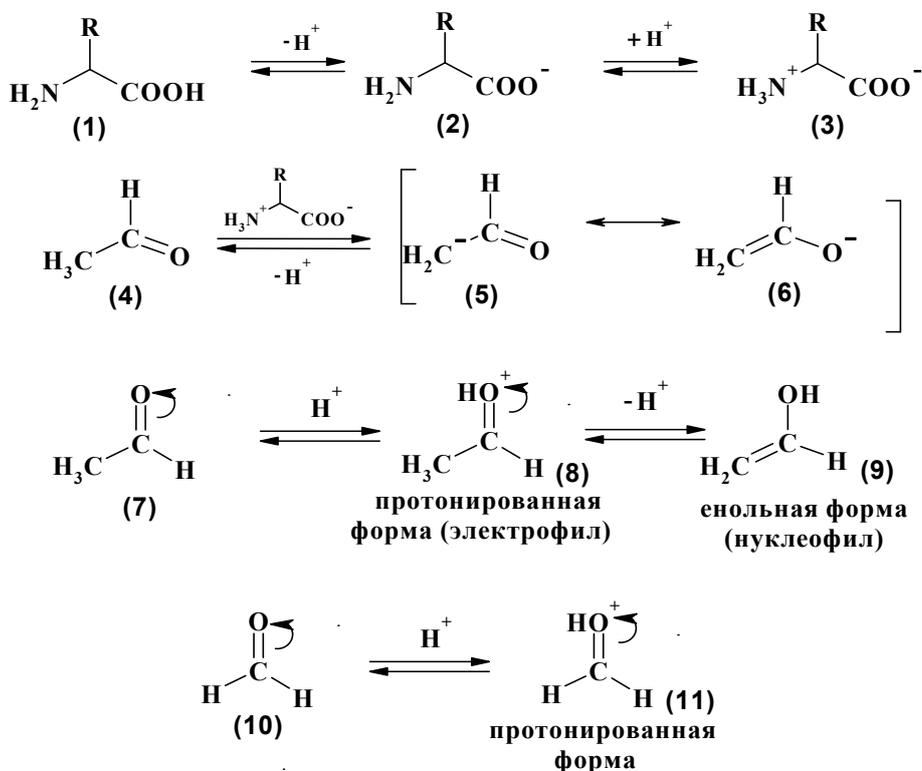


Схема 1. Механизмы активации субстратов.

Активация электрофильной составляющей происходит под действием протона. Взаимодействие между активированными субстратами протекает в двух направлениях (схема 2).

Протонированная форма формальдегида (11) присоединяется к винилому еноляту (6) с образованием продукта кросс-конденсации – акролеина (13), а при взаимодействии двух

молекул ацетальдегида образуется 2-бутеналь (15).

При этом ацетальдегид, формальдегид и

аминогруппа будут являться конкурирующими субстратами в реакции протонирования.

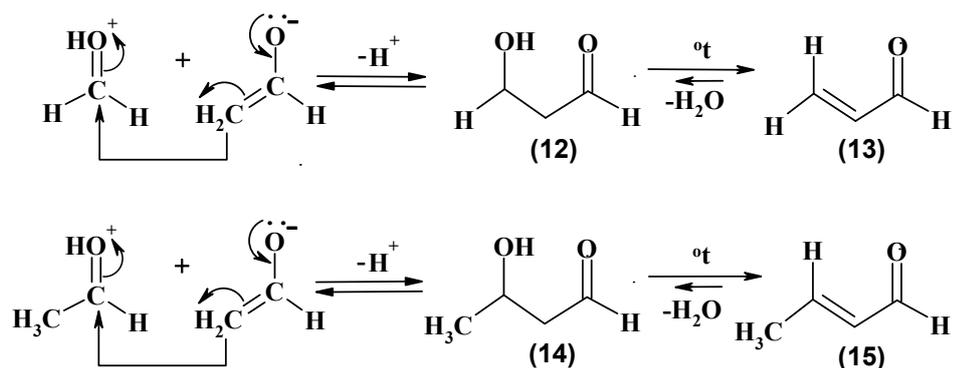


Схема 2. Электрофильно-нуклеофильное взаимодействие активированных форм субстратов.

Также можно предположить протекание реакции по механизму с одновременным участием обеих функциональных групп аминокислоты, предполагающему протекание конденсации по аналогии с реакцией Манниха – реакцией аминотимирования («согласованному механизму») (схема 3) [6]. Согласно данному механизму, превращение происходит через образование иминиевой соли (16) – продукта взаимодействия карбонильного

компонента (формальдегида) [7] и аминного компонента (аминокислоты). Полученный иминиевый катион (17) реагирует с енольной формой молекулы ацетальдегида, формированию которой способствует кислая среда. Реакционная способность иминиевого катиона повышается в стабилизирующих его полярных растворителях [8]. Согласно данному механизму, возможно протекание как кросс-, так и гомо-конденсации ацетальдегида.

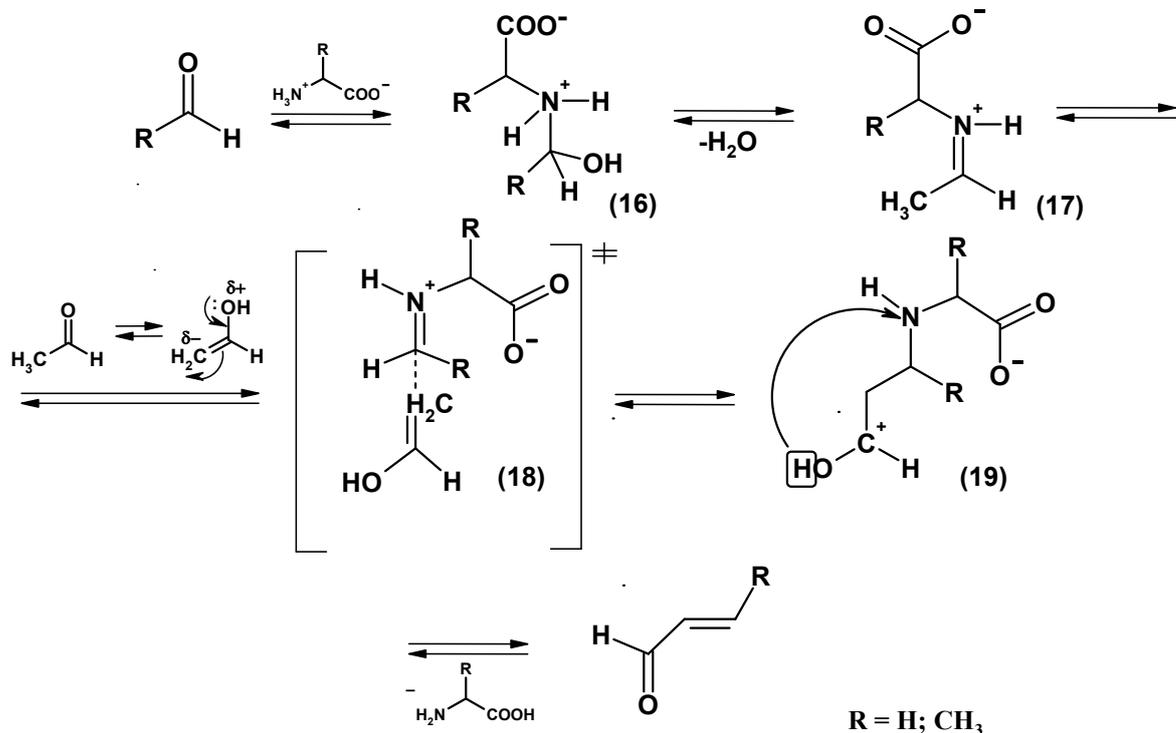


Схема 3. «Согласованный» механизм альдольной конденсации.

Исходя из механизмов, представленных выше, очевидно, что протекание альдольной конденсации возможно по нескольким направлениям. В случае механизма кислотно-основного катализа конкурировать будут

протонированные формы субстратов, и селективность процесса определяется основностью атома кислорода карбонильной группы. Основность аминогруппы кислоты влияет на скорость реакции, так как эта группа

участвует в кислотно-основном равновесии [9].

В случае «согласованного» механизма конкурентная активация субстратов определяется нуклеофильностью углерода карбонильной группы, а основность аминогруппы кислоты сказывается только на стадии аминометилирования. Ацетальдегид в этом случае будет активирован сильнее формальдегида из-за наличия метильного заместителя [10].

Для выяснения вклада кислотно-основного механизма в суммарный процесс целесообразно использование защиты отдельных функциональных групп аминокислот с целью определения индивидуального вклада каждой из групп.

Для защиты аминогруппы возможно использование реакции N-бензоилирования. Бензоильная группа, в силу стерических причин, препятствует участию аминогруппы в реакции, следовательно, в каталитическом процессе будет участвовать только карбоксильная группа. Активация субстратов при этом будет обусловлена образованием протонированной формы субстратов.

Защита карбоксильной группы аминокислоты позволяет исключить образование протонированной формы субстрата, и реакция будет осуществляться по механизму основного катализа. В этом случае возможно получение гидрохлоридов сложноэфирных производных аминокислот, которые могут рассматриваться как аналоги солей аминов [11].

Взаимодействие ацетальдегида с формальдегидом в присутствии аминокислот и их производных проводили в различных растворителях при эквимольном соотношении реагентов при 25 и 125 °С и продолжительности реакции 50 и 3 ч, соответственно. Мольное соотношение катализатора к субстрату составляло 1/10. Полученные данные представлены в табл. 1. При комнатной температуре конверсия реагентов снижается, но селективность при этом меняется незначительно.

Образование акролеина с селективностью выше 20% наблюдается в толуоле в присутствии аминокислот с более выраженными основными свойствами – аминокислотами – DL-тирозина, L-метионина, L-серина, 6-NH₂-капроновой кислоты. L-метионин, вне зависимости от растворителя, наиболее селек-

тивно катализирует образование продуктов кросс-конденсации. В остальных растворителях основным продуктом является 2-бутеналь. Поскольку толуол является неполярным апротонным растворителем, реакция в нем идет по механизму основного катализа. В остальных растворителях, по всей видимости, реакция идет по «согласованному» механизму, в котором предпочтительно активируется ацетальдегид [11].

В реакциях с бензоилзамещенными аминокислотами селективность по продуктам кросс-конденсации значительно возрастает. При этом выход повышается в полярных растворителях (воде, амиде) по сравнению с толуолом. При катализе сложноэфирными производными аминокислот, так же как и бензоилзамещенными, наблюдаются высокие показатели селективности по акролеину. В то же время для сложноэфирных производных селективность по акролеину снижается при использовании полярных сред.

Таким образом, активация субстратов с помощью карбоксильной группы аминокислоты (кислотный катализ) требует наличия полярного растворителя. Активация с помощью гидрохлоридных производных идет по механизму аминометилирования и зависит от основности аминогруппы. При этом наблюдаются аналогии с закономерностями протекания реакций с участием аминов и их солей. Таким образом, максимальная селективность кросс-конденсации наблюдается в реакциях, протекающих по енаминовому механизму.

Выводы

Установлено, что аминокислоты способны катализировать кросс-конденсацию ацетальдегида с формальдегидом, однако значения выхода акролеина при этом невысоки.

Показано, что при использовании сложноэфирных или бензоилзамещенных производных аминокислот значения селективности продукта в кросс-альдольной конденсации значительно возрастают. Наибольшие значения селективности по акролеину достигнуты для сложноэфирных производных аминокислот в толуоле и бензоилзамещенных аминокислот в воде.

Рассмотрены два возможных альтернативных механизма кросс-конденсации альдегидов в присутствии аминокислот; установлено, что реакция идет по «согласованному» механизму енаминового типа.

Таблица 1. Взаимодействие ацетальдегида с формальдегидом в присутствии аминокислот и их производных в различных растворителях; 125°C, время реакции 3 ч.

Растворитель	Аминокислота	Заместитель в аминокислоте								
		без заместителей			ВнО по NH ₂ -группе			EtO по COOH-группе		
		Конверсия ацетальдегида, %	Выход акролеина, %	Выход 2-бутеналя, %	Конверсия ацетальдегида, %	Выход акролеина, %	Выход 2-бутеналя, %	Конверсия ацетальдегида, %	Выход акролеина, %	Выход 2-бутеналя, %
ДМАА	<i>L</i> -пролин	91.0	2.8	87.1	71.6	5.8	21.5	93.2	3.3	13.3
	глицин	98.4	2.0	81.6	83.4	9.8	15.4	82.0	2.2	13.4
	<i>DL</i> -валин	93.8	-	72.4	-	-	-	-	-	-
	<i>L</i> -лизин HCl	73.3	4.5	78.9	-	-	-	-	-	-
	<i>DL</i> -метионин	95.7	10.8	20.3	-	-	-	-	-	-
	<i>L</i> -серин	96.6	7.5	24.8	-	-	-	-	-	-
	<i>DL</i> -тирозин	95.5	3.9	9.1	-	-	-	-	-	-
	6-NH ₂ -капроновая кислота	95.6	6.5	11.1	60.8	52.4	5.2	92.3	5.0	7.0
<i>L</i> -лейцин	-	-	-	-	-	-	74.2	7.6	38.6	
толуол	<i>L</i> -пролин	80.2	13.8	77.2	41.7	30.5	2.0	78.2	57.5	10.8
	глицин	92.5	2.5	94.4	65.7	51.3	4.0	69.2	71.2	10.6
	<i>DL</i> -валин	91.7	1.3	89.5	-	-	-	-	-	-
	<i>L</i> -лизин HCl	86.8	2.5	90.9	-	-	-	-	-	-
	<i>DL</i> -метионин	63.6	26.6	32.8	-	-	-	-	-	-
	<i>L</i> -серин	65.0	20.3	44.2	-	-	-	-	-	-
	<i>DL</i> -тирозин	57.2	19.5	33.4	-	-	-	-	-	-
	6-NH ₂ -капроновая кислота	58.2	33.0	17.9	60.2	53.0	3.0	72.8	74.6	3.7
<i>L</i> -лейцин	-	-	-	-	-	-	67.4	77.6	5.9	
пиридин	<i>L</i> -пролин	92.3	0.8	92.6	58.7	16.8	39.0	67.9	4.7	53.6
	глицин	97.9	-	83.4	43.8	32.5	11.6	34.5	28.0	19.1
	<i>DL</i> -валин	99.3	-	82.6	-	-	-	-	-	-
	<i>L</i> -лизин HCl	95.7	0.3	92.5	-	-	-	-	-	-
	<i>DL</i> -метионин	66.0	4.4	63.6	-	-	-	-	-	-
	<i>L</i> -серин	62.7	10.2	48.3	-	-	-	-	-	-
	<i>DL</i> -тирозин	65.8	3.9	58.4	-	-	-	-	-	-
	6-NH ₂ -капроновая кислота	64.8	4.7	58.1	68.4	32.4	8.2	53.7	23.4	15.6
<i>L</i> -лейцин	-	-	-	-	-	-	48.8	19.7	39.8	
вода	<i>L</i> -пролин	97.5	0.1	98.3	82.1	69.6	22.3	89.9	9.0	60.3
	глицин	99.8	0.1	98.5	75.8	65.8	16.5	14.4	4.9	85.5
	<i>DL</i> -валин	98.1	0.2	98.1	-	-	-	-	-	-
	<i>L</i> -лизин HCl	96.4	0.3	97.9	-	-	-	-	-	-
	<i>DL</i> -метионин	78.4	19.2	41.9	-	-	-	-	-	-
	<i>L</i> -серин	90.4	0.8	64.7	-	-	-	-	-	-
	<i>DL</i> -тирозин	76.7	4.7	67.6	-	-	-	-	-	-
	6-NH ₂ -капроновая кислота	92.3	0.7	70.6	87.1	53.9	27.0	87.4	54.8	27.2
<i>L</i> -лейцин	-	-	-	-	-	-	90.2	1.4	75.3	

ЛИТЕРАТУРА:

1. Mestres, R. A green look at the aldol reaction / R. Mestres // Green Chem. – 2004. – Vol. 6. – P. 583–603.
2. Northrup, A. B. The first direct and enantioselective cross-aldol reaction of aldehydes / A. B. Northrup, D. W. C. MacMillan // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – P. 6798–6799.
3. Вопросы селективности альдольной гомо- и кросс-конденсации низших альдегидов в присутствии различных солей аминов / Л. В. Дашко, В. В. Медведев, Д. В. Дмитриев, В. Р. Флид // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 4. – С. 23–31.
4. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М. : Мир, 1976. – 541 с.
5. Титце, Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. – М. : Мир, 1999. – 704 с.
6. Proline-catalysed Mannich reactions of acetaldehyde / Yang Jung Woon, C. Chandler, M. Stadler, D. Kampen, B. List // Nature. – 2008. – Vol. 452. – P. 453–455.
7. Enantioselective organocatalytic direct aldol reactions of α -oxyaldehydes: step one in a two-step synthesis of carbohydrates / A. B. Northrup, I. K. Mangion, F. Hettche, D. W. C. MacMillan // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – Vol. 43. – P. 2152–2154.
8. Erkkilä, A. Rapid organocatalytic aldehyde-aldehyde condensation reaction / A. Erkkilä, P. M. Pihko // Eur. J. Org. Chem. – 2007. – P. 4205–4216.
9. Samanta, S. Asymmetric direct aldol reaction of 1,2-diketones and ketones mediated by proline derivatives // S. Samanta, C.-G. Zhao // Tetrahedron Lett. – 2006. – Vol. 47. – P. 3383–3386.
10. Cordova, A. Direct catalytic asymmetric cross-aldol reactions in ionic liquid media / A. Cordova // Tetrahedron Lett. – 2004. – Vol. 45. – P. 3949–3952.
11. Cordova, A. Catalyzed one-step asymmetric synthesis of 5-hydroxy-(2E)-hexenal from acetaldehyde / A. Cordova, W. Notz, C. F. Barbas III // J. Org. Chem. – 2002. – Vol. 67. – P. 301–303.
12. Vapor phase aldol condensation over fully ion-exchanged montmorillonite-rich catalysts / A. Azzouz, D. Messad, D. Nistor, C. Catrinescu, A. Zvolinschi, S. Asaftei // Appl. Catalysis. A. – 2003. – Vol. 241. – P. 1–13.

УДК 550.4.02; 552.578.2.061.36

МЕТАНОВЫЙ ПУТЬ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

В.Г. Кучеров, профессор, А.Ю. Колесников, аспирант

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

e-mail: aukolesnikov@rambler.ru

Обсуждаются экспериментальные исследования синтеза углеводородных систем при высоком давлении и вероятные схемы их образования. Представленные экспериментальные данные подтверждают возможность превращения метана в мантийных условиях в более тяжелые алканы, что подтверждает теорию глубинного неорганического образования нефти.

Ключевые слова: *абиогенное глубинное происхождение углеводородов, природный газ, метан, высокое давление, верхняя мантия Земли, алмазные ячейки.*

Современная теория глубинного абиогенного происхождения углеводородов основана на представлениях о том, что их образование происходит в мантийных очагах вследствие неорганического синтеза. Согласно этой концепции, образовавшиеся в глубине мантии Земли углеводороды по глубинным разломам мигрируют в земную кору и образуют месторождения углеводородов. Нефтегазоносность рассматривается как одно из проявлений природного процесса дегазации Земли, создавшего на ранних этапах ее гидросферу, атмосферу и биосферу. Глубинный флюид, поступивший из мантии, образует, как правило, многопластовые нефтегазовые месторождения. До недавнего времени основными аргументами в пользу теории глубинного абиогенного происхождения углеводородов служили геологические данные. Вместе с тем, только прямые лабораторные исследования по синтезу углеводородных соединений при термобарических условиях, сходных с мантийными, могут быть приняты как объективные и убедительные доказательства образования углеводородов в глубинах Земли и возможности их последующей миграции к поверхности.

Для синтеза углеводородов из неорганических веществ необходимы соответствующие термобарические условия, наличие доноров углерода и водорода и благоприятная восстановительная среда. Как донор углерода могут быть рассмотрены различные вещества: диоксид углерода (CO_2), графит, карбонаты (в частности, магнезит (MgCO_3)); как донор водорода – вода в закритическом состоянии и гидроксильные группы биотита, мусковита и флогопита. Благоприятная восстановительная среда может создаваться при наличии в определенной области верхней мантии несвязанной оксид железа II – вюстита (FeO). Благоприятным условием для выделения

вюстита является пониженное содержание кремнезема или повышенное содержание в мантии легких металлов, в первую очередь оксидов кальция и магния. По данным современной науки в веществе мантии находится достаточное количество вышеперечисленных веществ [1–3], хотя количественные оценки их содержания значительно расходятся. Теоретические расчеты, основанные на методах современной термодинамики [4], показывают, что полимеризация углеводородов возможна при температуре 500–2000°C и давлении 20–120 кбар. Таким образом, благоприятные условия для абиогенного синтеза углеводородов могут возникать в основных и ультраосновных породах верхней мантии Земли с высоким содержанием вюстита при наличии достаточного количества веществ-доноров углерода и водорода на глубинах 50–250 км.

Синтез углеводородов в мантийных условиях может проходить по трем различным путям. Первый путь подразумевает образование смеси углеводородов, близкой по составу к природной нефти. При этом разница в первоначальном составе глубинного флюида определяется термобарическими условиями синтеза. Второй путь предполагает, что при наличии благоприятных условий в мантии образуется устойчивая флюидная фаза, близкая по общему составу к $[-\text{CH}_2-]_n$. Затем, по мере снижения значений параметров состояния (струйная миграция к поверхности), в зависимости от скорости охлаждения образуется та или иная углеводородная система (например, газоконденсат или нефть). Третий путь – метановый – предполагает, что вначале в мантийных условиях образуется метан, из которого в ходе дальнейших превращений синтезируются более тяжелые углеводороды.

Первая попытка осуществить неорганический синтез углеводородов из минералов

при мантийных условиях была предпринята в 1969 г. [5]. Смесь минералов (кварц, кальцит, вюстит) и воды подвергалась давлению до 70 кбар при температуре 1100-1700°C. В полученных продуктах реакции были обнаружены углеводороды до C₆H₁₄. Однако, как сообщали сами авторы, в ходе экспериментов наблюдалось нарушение герметичности и доступ воздуха в зону реакции. Это не позволяет говорить о достоверности и воспроизводимости этих экспериментов. В 1999 г. группа китайских исследователей опубликовала работу по изучению превращений природных минералов (сидерит, исландский шпат, биотит, серпентин, оливин) при давлении около 15 кбар в температурном диапазоне 800-1500°C [6]. Как показали результаты экспериментов, вышеупомянутые минералы в мантийных условиях образуют метан, этан и этен. Неясность в определении термобарических параметров в ходе экспериментов позволяет говорить лишь о качественном характере полученных результатов. Интересные результаты представлены Федоровым с соавторами [7]. При изучении процессов, связанных с синтезом алмазов, исследовались навески графита и воды при давлении 25 и 40 кбар при температурах 1300 и 1640°C, соответственно, с использованием аппарата «разрезная сфера». Охлаждение полученных продуктов проводили при различных темпах охлаждения – от быстрого со скоростью 200 град./с



Группа американских исследователей [9] использовала аппаратуру высокого давления, позволяющую реализовать метод Рамановской спектроскопии в камере с алмазными наковальнями при лазерном нагреве. Этот метод позволяет анализировать продукты реакции *in situ* при давлении до 70 кбар и температуре до 1500°C. Исходными веществами, как и в наших экспериментах, служили минералы кальцит CaCO₃, вюстит FeO и дистиллированная вода. Результаты экспериментов подтвердили возможность abiогенного синтеза метана в мантийных условиях по следующей схеме:



Сравнение полученных в работах [8] и [9] результатов показывает их существенное различие. При одинаковых исходных веществах и сходных термобарических параметрах были получены различные углеводороды: в первом случае сложная углеводородная смесь, во втором – метан. Отличие может быть объяснено особенностями эксперимента в алмазной ячейке: небольшая активная площадь возбуж-

(закалка) до медленного (охлаждение в течение часа). Газохроматографический анализ газов показал наличие CH₄, C₂H₂ и незначительного количества C₂H₄-C₃H₈. При медленном охлаждении в конечных продуктах наблюдались тяжелые углеводороды, которых не было в закаленных образцах.

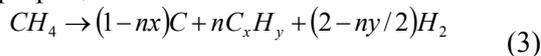
Впервые достоверные и воспроизводимые эксперименты по синтезу углеводородов в мантийных условиях были проведены группой российских ученых под руководством одного из авторов данной работы – проф. В.Г. Кучерова в 1999-2002 гг. [8] В экспериментах использована герметичная аппаратура, позволяющая достигать химического равновесия при давлении до 50 кбар и температуре до 1300°C.

Исходными веществами для синтеза углеводородов служили химически чистые реактивы – FeO, CaCO₃ и дважды дистиллированная вода. Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что в результате abiогенного синтеза при термобарических условиях, сходных с условиями верхней мантии Земли, синтезирована смесь углеводородов, сходная по своему составу с природными углеводородными смесями. Анализ экспериментальных результатов позволяет говорить о том, что при давлении 50 кбар и температуре 1250°C реакция синтеза проходит следующим образом:

дения КР-лазера, проблемы гомогенности, когда в нагревательном пятне должны находиться частицы сразу нескольких веществ, особенностями соотношения интенсивностей различных колебаний первых членов алканового ряда. Так, интенсивность самой сильной спектральной линии – асимметричных валентных колебаний связи C–H (~2950 см⁻¹), уменьшается при возрастании числа атомов углеродов в цепи, при этом сама частота меняется незначительно. Деформационные колебания C–H в области 1500 см⁻¹ есть как у метана, так и у этана и часто перекрываются. Наиболее характеристичные колебания – скелетные – обладают слабой интенсивностью. Для увеличения концентрации возможных углеводородов в образце, а также проверки гипотезы о метановом пути образования углеводородов мы решили провести исследование поведения метана в целевых условиях: 20-50 кбар, 1000-2500°C.

Ранее исследование поведения метана при термобарических параметрах, сходных с параметрами нижней мантии Земли (давление 100-500 кбар, температура 1730-2730°C),

было проведено с использованием алмазных наковален [10, 11]. Продукты диссоциации метана – алмаз и молекулярный водород – были зафиксированы в центре нагреваемого лазером пятна, а продукты синтеза – различные (неидентифицированные) углеводороды – были обнаружены в менее прогретых зонах вокруг пятна. Авторы [10] приводят следующую схему превращения метана:



В работе японских исследователей [12], которые использовали аппаратуру, сходную с американской, показано, что превращение метана в более высокомолекулярные углеводороды невозможен ни при каких давлениях, вплоть до 860 кбар, при температуре ниже 800⁰С. При этом в области температур 1500-2200⁰С при давлении от 100 кбар (глубина 250-350 км) метан превращается в этан и предположительно в неопределенные углеводороды.

В связи с особым интересом к метану, как предшественнику углерода для выращивания искусственных алмазов, углеводороды, сопутствующие этому превращению, до сих пор рассматривались лишь в качестве побочных веществ и часто не идентифицировались. Исследования поведения метана при термобарических условиях, сходных с условиями в верхней мантии Земли (20-50 кбар, 1000-2500⁰С), до сих пор не было проведено.

Для восполнения этого пробела нами была проведена серия экспериментов.

Эксперименты проводились в камере с алмазными наковальнями, применявшейся Скоттом с соавторами [9]. В качестве реакционного сосуда для чистого (99.9995%) метана выступала (см. рис. 1) металлическая гasketка (I), обычно ренийевая, зажатая между двумя плоскими круглыми (Ø 300 мкм) гранями алмазов (II), закрепленных в симметричной ячейке. В отверстие гasketки помимо метана помещался каплер (VI) – обычно иридиевая фольга с отверстиями (Ø 10 мкм) для перевода излучения ИК Nd-YLF 1053 нм лазера в тепловую энергию, и сферический рубин (V) для определения давления, которое оставалось постоянным до и после нагревания в пределах ошибки измерения. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния (КР) во всем диапазоне температур использовалась специально разработанная оптическая система, объединенная с системой лазерного нагрева и системой радиометрического измерения температуры. Возбуждающая длина волны 457 нм создавалась Ag-ионным лазером. Для радиометрического определения температуры в точке нагрева тепловое излучение аппроксимировалось функцией Планка. В некоторых случаях для определения температуры не в точке нагрева использовалось соотношение соответствующих сигналов в стоксовой и антистоксовой областях [13], в частности, для ¹³С, впесованного в каплер, наряду с известной зависимостью сигнала ¹³С от давления.

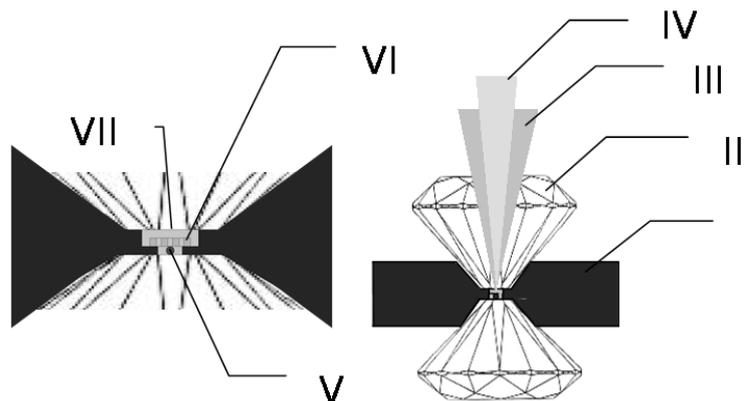


Рис. 1. Схема сборки алмазных наковален при изучении поведения метана при термобарических условиях, сходных с условиями в верхней мантии Земли: I – гasketка (Re/W); II – алмазы симметричной ячейки; III – лазер Nd: YLF 1053 нм для ИК-нагрева; IV – Ag-ионный 457 нм лазер для комбинационного рассеяния; V – рубин (Al₂O₃ + Cr³⁺); VI – каплер (Ir/B); VII – реагент: метан.

После газовой загрузки метана и подъема давления до 20-60 кбар проводился лазерный нагрев. Этот процесс часто сопровождала

высокая флуоресценция в точке нагрева, поэтому обычно спектры КР регистрировались до нагревания и после. В связи с

большой теплопроводностью алмазов, время, за которое образец охлаждается до температуры, близкой к комнатной после выключения ИК-лазера, составляет несколько секунд. Однако нам удалось осуществить эксперимент, где мы смогли наблюдать превращения метана *in situ* (рис. 2). Для этого пучки возбуждающего КР-лазера и нагревающего ИК-лазера были разведены на расстояние порядка 10 мкм. Спектр метана остается постоянным до температуры порядка 800°C в точке нагрева. С учетом высоких температурных градиентов, температура в точке регист-

рации составляла около 500°C. Первые изменения связаны с появлением пика 1005 см⁻¹ в области скелетных колебаний С–С, отнесенного к этану на основании отдельного эксперимента с этим веществом. При нагревании выше 1200°C проявляется ряд линий, соответствующих молекулярному водороду: низкочастотные ротоны в области 400-800 см⁻¹ и сигнал валентного колебания 4200 см⁻¹. При этом происходит существенное снижение интенсивности валентных колебаний (3067, 2952 см⁻¹) метана, сигнал 1534 см⁻¹ фактически исчезает, а на его месте появляется сигнал графита – 1603 см⁻¹.

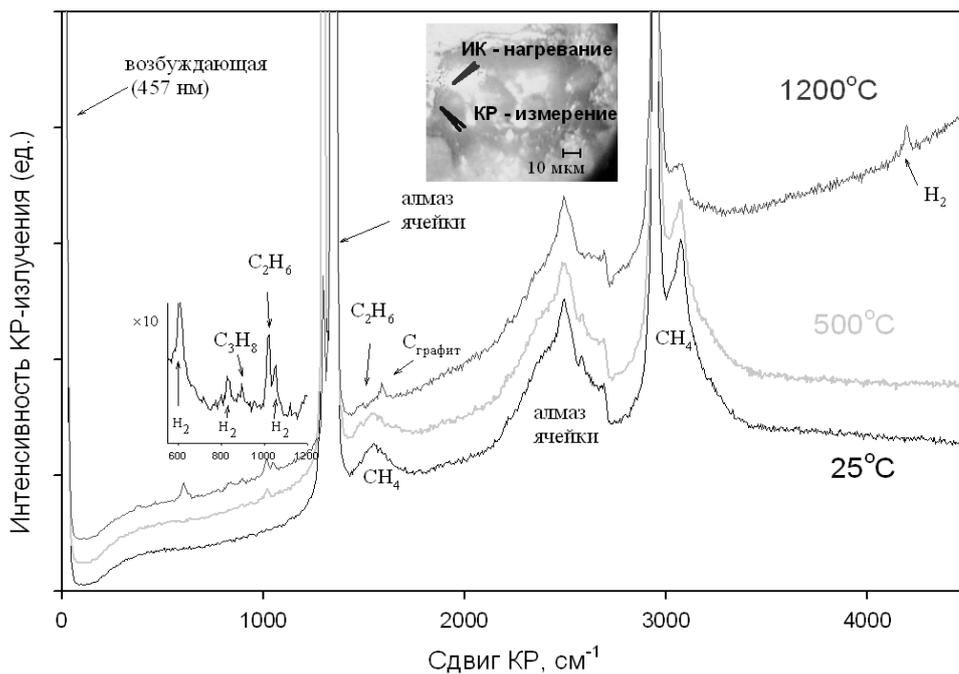


Рис. 2. Результаты КР-исследований поведения метана при давлении 20 кбар.

Кроме этана, в спектре максимального нагревания наблюдалась полоса, характерная для пропана, отнесение которой было проведено на основе поправок для частотных сдвигов при высоком давлении, полученных для этана и метана, обычно порядка 20 см⁻¹ для 20–60 кбар по отношению к частотам при обычном давлении. Также обнаруживается сигнал деформационных колебаний этана 1454 см⁻¹.

Спектры КР водорода хорошо изучены при данных условиях [14]. Следует отметить отсутст-

вие каких-либо других, в частности, ненасыщенных углеводородов в продуктах реакции. Возможность *in situ* наблюдения за процессами в алмазных ячейках принципиально может быть использована для проведения кинетических экспериментов, но для этого требуется глубокая проработка методики. Результаты проведенных экспериментов подтверждают наше предположение о возможности метанового пути образования сложных углеводородных систем в условиях верхней мантии Земли.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Anderson, D. L. Composition of the Earth / D. L. Anderson // Science. – 1989. – Vol. 243. – P. 367–370.
2. Isshiki, M. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle / M. Isshiki, T. Irifune, K. Hirose // Nature. – 2004. – Vol. 427. – P. 60–62.
3. Murakami, M. Water in Earth's lower mantle / M. Murakami, K. Hirose, H. Yurimoto // Science. – 2002. – Vol. 295. – P. 1885–1887.
4. The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum / J. F.

Kenney, V. G. Kutcherov, N. A. Bendiliani, V. A. Alekseev // Proceed. Natl. Acad. Sci. USA. – 2002. – Vol. 99, № 17. – P. 10976–10981.

5. Чекалюк, Э. Б. Проблемы сверхглубокого бурения на территории УССР / Э. Б. Чекалюк, Г. Е. Бойко, В. Н. Бакуль. – Киев : Наукова Думка, 1968. – 186 с.

6. Weng, B. Experimental study on hydrocarbon formation due to reaction between carbonates and water or water-bearing minerals in deep Earth / B. Weng, B. Wang, W. Xiao // Geochim. Chinese J. – 1999. – Vol. 18, № 2. – P. 115-120.

7. Моделирование компонентного состава флюида С-О-Н в равновесии с графитом и алмазом при высоких температурах и давлениях / И. И. Федоров [и др.] // Геология и геофизика. – 1992. – Т. 4. – С. 72–79.

8. Synthesis of hydrocarbons from minerals at pressure up to 5 GPa / V. G. Kutcherov, N. A. Bendiliani, V. A. Alekseev, J. F. Kenney / Proceed. Rus. Acad. Sci. – 2002. – Vol. 387, № 6. – P. 789–792.

9. Generation of methane in the Earth's mantle: *in situ* high pressure-temperature measurement of carbonate reduction / H. R. Scott [et al.] // Proceed. Natl. Acad. Sci. USA. – 2004. – Vol. 101, № 39. – P. 14023–14026.

10. Dissociation of CH₄ at high pressures and temperatures: diamond formation in giant planet interiors / L. R. Benedetti [et al.] // Science. – 1999. – Vol. 286. – P. 100–102.

11. Decomposition of alkanes at high pressure and temperatures / A. Zerr, G. Serghiou, R. Boehler, M. Ross // High Pres. Res. – 2006. – Vol. 26. – P. 23–32.

12. Polymerization and diamond formation from melting methane and their implications in ice layer of giant planets / H. Hirai Hirai [et al.] // Phys. Earth Planet Interiors. – 2009. – Vol. 174, 242-246.

13. Dynamic ionization of water under extreme conditions / A. F. Goncharov [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 94., № 125508, - P. 1-4.

14. High-pressure compounds in methane-hydrogen mixtures / M. S. Somayazulu [et al.] // Science. – 1996. – Vol. 271. – P. 1400–1402.

ИЗУЧЕНИЕ СОПРЯЖЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

*В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой, **А.М. Илолов, аспирант,
*Н.А. Французова, ассистент, **Р.М. Тальшинский, ведущий научный сотрудник
*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н.Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова
**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

В

реакции прямого дегидрирования метанола обнаружен эффект иницирования основного процесса получения формальдегида перекисью водорода. Предложена гипотеза механизма реакции, предполагающая сопряжение дегидрирования метанола с разложением перекиси водорода, сопровождаемого образованием радикалов HO_2^\bullet .

Изучены кинетические закономерности процесса сопряженного дегидрирования метанола, на основании которых предложена кинетическая модель реакции и рассчитаны кинетические параметры. Обнаружено, что при использовании в качестве индукторов процесса других веществ, таких как этан и этилен, поверхность катализатора сильно коксуется. Показано, что на модельном образце катализатора К-1 при проведении реакции при $820\text{--}880^\circ\text{C}$ в присутствии перекиси водорода (1 масс.%) достигается производительность контакта по формальдегиду 5-8 г/(г кат. ч) при селективности процесса до 90-95%.

Ключевые слова: метанол, формальдегид, каталитическое сопряжение, дегидрирование, перекись водорода

Формальдегид является важным сырьем для получения многих промышленных продуктов. Области его применения постоянно расширяются. Обычно формальдегид получают окислительным дегидрированием метанола. Недостатком этого метода является образование большого количества воды, что делает процесс получения энергоемким.

В связи с этим разработка метода получения формальдегида из метанола неокислительным дегидрированием является важной и актуальной. Представляется целесообразным провести процесс неокислительного дегидрирования метанола с получением формальдегида и водорода, который может быть в дальнейшем использован в топливной энергетике, изыскать сопряженные процессы для снижения температуры реакции, изучить кинетические закономерности процесса сопряженного дегидрирования метанола и эффект иницирования основного процесса перекисью водорода.

Кинетический эксперимент и испытание активности были проведены на модельном катализаторе К-1, приготовленном на основе SiO_2 , который, хотя и не обладал достаточно высокой активностью, но был удобен для исследования в связи с его стабильностью. Реакцию

проводили в присутствии азота, используемого в качестве разбавителя.

Каталитическая активность К-1 была изучена с целью дальнейшего сопоставления показателей процесса без инициаторов и с применением сопряженных реакций.

В табл. 1 показано влияние температуры и линейных скоростей подачи потоков азота и метанола при разных загрузках катализатора К-1 на производительность и селективность процесса без применения перекиси водорода. Производительность катализатора К-1 в рассмотренных условиях не превышала 2.12 г/(г кат. ч), а селективность образования формальдегида составляла 42.3%.

Выход формальдегида, селективность процесса и конверсия метанола при 850°C (загрузка катализатора 3 см^3) составили, соответственно, 4.16, 17.7 и 23.5%. При 900°C и загрузке катализатора 20 см^3 выход формальдегида и селективность процесса его образования повышаются до 21.3 и 42.3%, соответственно.

Высокая энергоемкость процесса обуславливает поиск новых технических решений. В частности, задача может быть решена **индуктированием** основной реакции **перекисью водорода** в присутствии катализатора, обеспечивая тем самым эффект сопряжения [1].

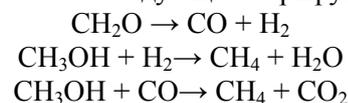
Таблица 1. Влияние температуры и скорости потоков при разных объемах загрузки катализатора К-1 в реактор на показатели дегидрирования метанола.

Т, °С	Загрузка катализатора, см ³	Азот, л/мин	Метанол, мл/мин	$\Omega_{\text{CH}_2\text{O}}$, г/(г кат.) ч	Конверсия метанола, %	Выход, %			Селективность процесса по формальдегиду, %
						CH ₂ O	CO	CH ₄	
900	3	0.326	0.35	0.141	35.4	1.8	83.6	~	2.1
850		0.326	0.335	0.320	23.5	4.16	19.34	~	17.7
900	20	1.4	2.8	1.190	45.4	12.6	32.8	~	27.7
900		0.7	2.8	2.020	50.5	21.3	29.2	~	42.3
900		0.7	2.8	1.590	48.0	16.8	31.2	~	35.0
900		1.4	5.6	2.120	40.6	11.2	25.9	3.5	27.7

Стандартный раствор перекиси водорода содержал 70% воды. Поэтому, во избежание влияния второго параметра, при варьировании концентрации перекиси водорода в реакционной зоне содержание воды в водно-метанольном растворе на входе в реактор поддерживалось постоянным. Образующуюся в ходе реакции газовую смесь и жидкий конденсат анализировали хроматографически [2].

Результаты исследования каталитической активности в присутствии различных инициаторов и индукторов приведены в табл. 2. Для определения влияния H₂O в 30% растворе перекиси водорода при варьировании ее концентрации показано воздействие самой воды на показатели

процесса. При введении этилена, несмотря на заметное увеличение выхода формальдегида, через 10 мин накопление кокса приводит к резкому снижению активности, что требует последующей регенерации контакта в токе воздуха при 950°C в течение 3 ч. Введение этана оказалось еще менее эффективным, судя по выходу формальдегида в образующемся газе. Количество кокса на поверхности контакта в отсутствие инициатора, а также при добавлении этана, этилена и воды, оказалось высоким. Побочные реакции, судя по компонентному составу образующихся продуктов, протекают по следующим маршрутам:

Таблица 2. Влияние химического сопряжения при разных температурах: 1 масс.% H₂O₂, мольное отношение на входе метанол – азот 1 : 1, время контакта 1 с, загрузка катализатора 3 см³.

Инициатор или индуктор	700°C		780°C		850°C	
	X, %	S ₁ , %	X, %	S ₁ , %	X, %	S ₁ , %
-	1.0	80.2	3.1	68.3	8.4	55.0
C ₂ H ₆	1.5	83.2	4.3	74.0	8.5	59.3
C ₂ H ₄	2.2	82.5	6.1	72.0	12.7	61.6
H ₂ O ₂	3.0	90.0	12.0	86.0	40.3	70.0
H ₂ O	-	-	3.5	70.4	7.2	58.2

Здесь и далее: X – конверсия метанола, S₁ – селективность по формальдегиду.

С целью выбора чувствительного интервала технологических параметров для проведения кинетического эксперимента предварительно были изучены основные закономерности влияния перекиси водорода на процесс дегидрирования метанола. Опыты проводились при загрузке катализатора 20 см³ в интервале температур 700-950°C. Начальные парциальные давления метанола (C₀) при разбавлении азотом изменяли в интервале 8.6-58.7 кПа. Время контакта составляло $\tau = 0.1-4.7$ с. При этом нами

установлено, что при высоких степенях превращения метанола в адиабатическом реакторе по высоте слоя катализатора 10 см, загрузке 20 см³, диаметре реактора 16 мм возникает градиент температуры $\Delta T = 20-25^\circ\text{C}$. Поэтому для управления процессом с помощью математической модели необходимо было знать профиль распределения температуры по слою катализатора.

Любая математическая модель, используемая при оптимизации процесса и конструировании реактора, должна включать набор

кинетических уравнений, уравнений материального и теплового балансов. В этой связи нами были детально изучены кинетические закономерности реакции, инициируемой перекисью водорода, и предложена кинетическая модель процесса. Из табл. 3 следует,

что при температуре ниже 820°C конверсия резко снижается. На основании анализа экспериментальных данных, рекомендуемый интервал кинетического исследования установлен при 820-880°C и времени контакта 0.01-0.1 с.

Таблица 3. Кинетический эксперимент (анализ чувствительного интервала индукции). Катализатор К-1 (3 см³).

T, °C	кПа		X	%				C	кПа		w ₁	εV
	C ₀	τ, с		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄		C ₁	C ₂		
800	50	0.1	10	38.0	5.0	57.0	0	44.1	1.86	0.25	1800	1.02
	50	0.1	25	78.0	13.5	3.7	3.8	34.4	8.90	1.54	4500	1.09
	50	0.01	5	97.8	2.2	0	0	46.1	2.40	0.05	9000	1.03
820	40	0.1	24	83.5	16.5	0	0	27.9	8.10	1.60	3456	1.09
	30	0.1	23	81.7	18.3	0	0	21.8	5.30	1.20	2484	1.06
	20	0.01	4	97.0	3.0	0	0	19.0	0.80	0.03	2880	1.01
	50	0.1	33.5	82.0	18.0	0	0	29.7	12.0	2.63	6030	1.12
	50	0.01	7	87.0	3.0	5	5	45.1	3.0	0.10	12600	1.03
850	40	0.1	32	80.0	20.0	0	0	25.2	9.30	2.33	4608	1.08
	30	0.1	31	79.0	21.0	0	0	19.5	6.62	1.76	3348	1.06
	20	0.01	7	95.5	4.5	0	0	18.4	1.40	0.07	5040	1.01
	50	0.1	43	75.0	24.0	0	1	25.0	13.78	4.41	7740	1.16
	50	0.01	10	88.0	4.5	3.7	3.8	43.3	4.23	0.22	18000	1.04
880	40	0.1	42	75.0	23.0	1	1	21.1	10.99	3.37	6048	1.12
	30	0.1	41	73.0	27.0	0	0	16.4	8.14	3.01	4428	1.09
	20	0.01	10	95.0	4.6	0	0.4	17.6	1.60	0.08	7200	1.02
900	50	0.1	44	63.0	34.0	1.5	1.5	24.8	12.02	6.49	7920	1.13

1 – формальдегид; 2 – CO; 3 – CH₄; 4 – CO₂; w = V · (C₀/100) · (α₁/100) – скорость образования формальдегида, л/(л·ч) (α₁ – выход формальдегида); εV = (ΔV + V)/ V – относительное приращение объема реакционного потока.

Таблица 4. Сопоставительные результаты по влиянию перекиси водорода в области чувствительного температурного и концентрационного интервала варьирования параметров на технологические показатели процесса дегидрирования метанола в формальдегид. Катализатор К-1 (3 см³).

T, °C	C ₀ кПа	τ, с	Конверсия и селективность, %									
			с перекисью водорода (1 масс.%)					без перекиси водорода				
			X	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	X	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
800	50	0.1	10	38.0	5.0	57.0	0	9.6	37.3	1.7	61.0	0
	50	0.1	25	78.0	13.5	3.7	3.8	22.4	75.2	22.3	2.5	0
	50	0.01	5	97.8	2.2	0	0	3.6	94.3	5.7	0	0
820	40	0.1	24	83.5	16.5	0	0	20.7	79.6	20.4	0	0
	30	0.1	23	81.7	18.3	0	0	19.1	76.7	23.3	0	0
	20	0.01	4	97.0	3.0	0	0	3.2	94.2	5.8	0	0
	50	0.1	33.5	82.0	18.0	0	0	29.6	72.6	27.4	0	0
	50	0.01	7	87.0	3.0	5	5	6.2	80.5	11.0	8.5	0
850	40	0.1	32	80.0	20.0	0	0	27.3	72.1	27.9	0	0
	30	0.1	31	79.0	21.0	0	0	27.0	70.5	29.5	0	0
	20	0.01	7	95.5	4.5	0	0	5.8	86.7	13.3	0	0
	50	0.1	43	75.0	24.0	0	1	33.5	64.0	36.0	0	0
	50	0.01	10	88.0	4.5	3.7	3.8	8.8	77.2	20.9	1.9	0
880	40	0.1	42	75.0	23.0	1	1	32.0	63.0	36.2	0.8	0
	30	0.1	41	73.0	27.0	0	0	30.5	61.0	39.0	0	0
	20	0.01	10	95.0	4.6	0	0.4	8.4	83.2	16.8	0	0
900	50	0.1	44	63.0	34.0	1.5	1.5	36.0	59.5	37.7	1.8	1.0

Массив экспериментальных данных был получен первоначально для области низких конверсий на слое катализатора, длиной в 1 см (загрузка 3 см³), а затем были проведены дополнительные эксперименты в области конверсий до 30-50%.

Опыты проводились в предпочтительном чувствительном температурном интервале 800-900°C при времени контакта 0.01-0.1 с. В табл. 4 (основной массив экспериментальных данных) показано влияние 1% H₂O₂ в метаноле при разных температурах.

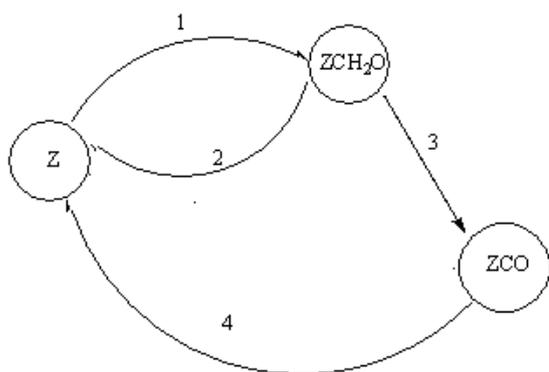


Рис. 1. Граф двухмаршрутный.

Согласно правилу Гориути [3, 4], из стадийной схемы также следует два итоговых стехиометрических маршрута, определяемых разностью чисел стадий и интермедиатов на поверхности катализатора плюс одно условие стационарности, выраженное балансом концентраций поверхностных промежуточных веществ, сумма долей которых равна

$$1(4 - 3 + 1) = 2.$$

При наличии ощутимого количества метана в контактном газе протекает третий маршрут:



В этом случае имеют место дополнительные стадии:

Рассмотрим кинетический стадийный механизм основных превращений в системе:

1. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Z} \leftrightarrow \text{ZCH}_2\text{O} + \text{H}_2$
2. $\text{ZCH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Z} + \text{CH}_2\text{O}$
3. $\text{ZCH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZCO} + \text{H}_2$
4. $\text{ZCO} \leftrightarrow \text{CO} + \text{Z}$

Графически [3] этот механизм отображен на рис. 1, из которого разностью числа ребер и независимых ключевых вершин определяются два итоговых цикла: $4 - (3 - 1) = 2$.

В случае образования метана добавляется вершина и два ребра в графе механизма (рис. 2).

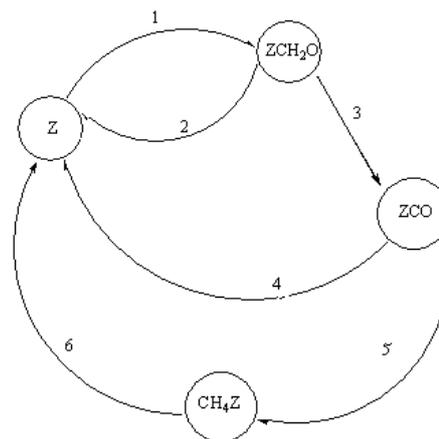


Рис. 2. Трехмаршрутный базисный граф механизма превращения метанола.

5. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZCO} \rightarrow \text{ZCH}_4 + \text{CO}_2$
6. $\text{ZCH}_4 \leftrightarrow \text{Z} + \text{CH}_4$

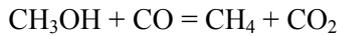
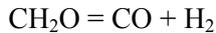
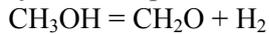
а в графе (см. рис. 2) добавляются два ребра и одна вершина, связанные с протеканием адсорбции на поверхности метана: $6 - (4 - 1) = 3$ цикла графа или 3 соответствующих итоговых стехиометрических маршрута. В стадийной схеме, соответственно, добавляется две стадии и одно промежуточное поверхностное соединение CH₄Z.

Полная стадийная схема механизма реакции в наиболее общем случае с учетом возможного образования метана для наглядного обсуждения кинетики приведена ниже в табл. 5.

Таблица 5. Стадийная схема механизма превращения метанола.

Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам		
	I	II	III
1. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Z} \leftrightarrow \text{ZCH}_2\text{O} + \text{H}_2$	1	0	0
2. $\text{ZCH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Z} + \text{CH}_2\text{O}$	1	-1	0
3. $\text{ZCH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZCO} + \text{H}_2$	0	1	0
4. $\text{ZCO} \leftrightarrow \text{CO} + \text{Z}$	0	1	-1
5. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZCO} \rightarrow \text{ZCH}_4 + \text{CO}_2$	0	0	1
6. $\text{ZCH}_4 \leftrightarrow \text{Z} + \text{CH}_4$	0	0	1

Стехиометрический базис итоговых (линейно независимых) маршрутов, в соответствии со стадийной схемой, запишется следующим образом:



Решение кинетических уравнений для двухмаршрутной модели при выбранных медленных стадиях приводит к уравнениям типа Ленгмюра [4-6]:

$$w = k^*_1 C / 1 + bC_1 \quad (1)$$

$$w_{\text{co}} = k^*_2 C_1 / 1 + bC_1 \quad (2)$$

где w , w_{co} – скорости превращения метанола и образования монооксида углерода; k^*_1 – кажущиеся константы скорости, представляющие собой комбинацию констант скоростей элементарных стадий стадийной схемы; b – адсорбционный коэффициент формальдегида; C , C_1 – концентрации метанола и формальдегида.

При 900°C обнаружено изменение в величине конверсии за счет усиления вклада побочных маршрутов, протекающих в диффузионной области. С другой стороны, при низких температурах (ниже 800°C) проявляется вклад выхода метана. Поэтому было принято решение изучать кинетику реакции в умеренном диапазоне температур

(800-900°C), при котором вклад деструктивных превращений минимален, а возможность влияния индуктора (H_2O_2) максимальна. Исходя из кинетических данных (при исключении третьего маршрута) при малых степенях заполнения поверхности задача сводится к решению системы кинетических уравнений превращения метанола и образования СО первого порядка по метанолу и формальдегиду:

$$w = k^*_1 C \quad (3)$$

$$w_{\text{co}} = k^*_2 C_1 \quad (4)$$

Скорость образования целевого продукта в этом случае описывается уравнением

$$|w_{\text{CH}_2\text{O}} = w - w_{\text{co}}| = k^*_1 C - k^*_2 C_1 \quad (5)$$

При умеренных степенях заполнения поверхности в общем случае имеем:

$$\left| w_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{k^*_1 C - k^*_2 C_1}{1 + bC_1} \right| \quad (6)$$

На основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 6, можно заключить, что с увеличением времени контакта в интервале температур 800-900°C проявляются деструктивные превращения формальдегида и исходного метанола, наглядно продемонстрированные в стадийной схеме.

Таблица 6. Кинетический анализ значения адсорбционного фактора в зависимости от температуры.

T, °C	k_2/k_1	S ₂ , %	C ₁ /C
800	1.185	5.0	0.042
		12.5	0.217
		20.0	0.348
820	0.575	16.0	0.278
		18.5	0.348
		22.4	0.422
850	0.531	25.0	0.471
		26.6	0.543
		28.3	0.578
880	0.491	30.4	0.620
		34.0	0.485

Решение обратной кинетической задачи поиска констант k_1 и b осуществляли методом минимизации среднеквадратичных отклонений скорости между расчетными и экспериментальными значениями в рассмотренном интервале варьирования параметров, в котором проявляется сопряжение. Для наглядности были также проведены опыты вне этого интервала, где механизм реакции нарушается в силу указанных выше причин.

Для первого маршрута:

$$E_1 = 169 \text{ кДж/моль}$$

$$k_{01} = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{л кат.})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

Для второго маршрута:

$$E_2 = 141.3 \text{ кДж/моль}$$

$$k_{02} = 4.4 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot (\text{л кат.})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

В промежутке 800-820°C энергия активации в первом маршруте значительно выше: 675.3 кДж/моль. В том же интервале энергетический барьер образования во втором маршруте монооксида углерода также не менее 323 кДж/моль. Однако процесс деструкции формальдегида протекает в этом интервале легче. Кроме того, судя по данным анализа, наблюдается большой выход метана, а катализатор коксуется, несмотря на наличие в реакционной зоне перекиси водорода.

Это свидетельствует об отсутствии образования иницирующих радикалов HO_2^\bullet при температурах ниже температуры активации молекулы перекиси водорода. В то же время следует отметить, что при температуре выше 880°C энергия активации основного маршрута образования формальдегида составляет 60 кДж/моль. Такое низкое значение вполне очевидно может быть объяснимо переходом реакции в диффузионную область и протеканием при повышенной температуре смешанного гомогенно-гетерогенного цепного механизма. При анализе второго маршрута реакции образования СО также наблюдается энергия активации 260 кДж/моль, в то время как в рабочем интервале $820\text{--}880^\circ\text{C}$ ее значение составляет 141.3 кДж/моль. Фактор соударений во втором маршруте в рабочем интервале исследования кинетических закономерностей составляет $k_{02} = 4.4 \cdot 10^8$ л·(л кат.)⁻¹·ч⁻¹·кПа⁻¹, что на два порядка ниже по сравнению с маршрутом образования формальдегида.

Скорость накопления формальдегида равна разности между скоростями его образования и разрушения в ходе последовательного стадийного процесса:

$$w = w_1 - w_2 \quad (7)$$

$$w_1 = k_1 C / (1 + b C_1) \quad (8)$$

$$w_2 = k_2 C_1 / (1 + b C_1) \quad (9)$$

где C и C_1 – стационарные концентрации метанола и формальдегида в реакционной зоне.

Кинетическая модель, представленная в первом приближении указанными маршрутами, подтверждается также и анализом селективности образования формальдегида:

$$S_1 = w / w_1 = 1 - k_2 C_1 / k_1 C = 1 - b^* C_1 / C \quad (10)$$

При решении кинетической задачи $b = 0.053$, а соотношение предэкспоненциальных множителей в маршрутах реакции (см. выше) $k_{02}/k_{01} = 0.021$. Отсюда можно сделать вывод, что адсорбционный коэффициент, входящий в лэнгмюровское выражение скорости, пропорционален соотношению констант второго и первого маршрутов. Расхождение в среднеквадратичных отклонениях в отдельных опытах, как видно из таблицы, не превышает 10–20 отн. %.

Значение эффективного адсорбционного коэффициента удерживания формальдегида на поверхности катализатора, в соответствии с расчетом, составило при усреднении статистических данных во всей области исследованных температур $b = 0.053$. Это значение прямо пропорционально адсорбционному фактору k_2/k_1 , численный контроль которого проведен в соответствии с предложенной нами кинетической моделью.

Как видно из табл. 7, при повышении температуры процесса в пределах от 800 до 900°C при монотонном повышении конверсии метанола селективность и производительность по формальдегиду проходят через максимум, соответственно при 850 и 880°C .

Таблица 7. Влияние температуры на скорость и селективность образования формальдегида: время контакта $\tau = 0.1$ с, начальная концентрация метанола $C_0 = 50$ кПа.

T, °C	w = w ₁ – w ₂ , л/л кат. ч	в присутствии перекиси водорода (1 масс.%)			в отсутствие перекиси водорода		
		X, %	S ₁ , %	Ω, г/г кат. ч	X, %	S ₁ , %	Ω, г/г кат. ч
800	1710	10.0	38.0	3.3	9.6	37.3	3.1
820	3893	25.0	78.1	7.4	22.4	65.2	5.5
850	4945	33.5	82.0	9.5	29.6	60.6	6.2
880	5882	43.0	75.0	11.3	33.5	60.0	7.0
900	5227	44.0	62.9	10.0	36.0	59.5	7.7

Существенным в управлении процессом является разбавление метанола азотом. На рис. 3 приведены результаты изучения влияния концентрации метанола на входе в систему в пределах от 30 до 55 кПа. При монотонном повышении конверсии при этом обнаружен оптимум при разбавлении метанола азотом 1 : 1. На рис. 3 прослеживается выраженный максимум по производительности и селективности при концентрации метанола на входе в реактор $C_0 = 50$ кПа.

Более существенное влияние на процесс оказывает время контакта (табл. 8). Хотя максимальная селективность наблюдается при более высокой температуре (880°C), достигая 88%, однако низкая конверсия не позволяет считать эту температуру оптимальной. Подходящее сочетание конверсии и селективности процесса в целом позволяют рекомендовать температуру 850°C , при которой производительность катализатора значительно выше (9.5 г/(г кат. ч)).

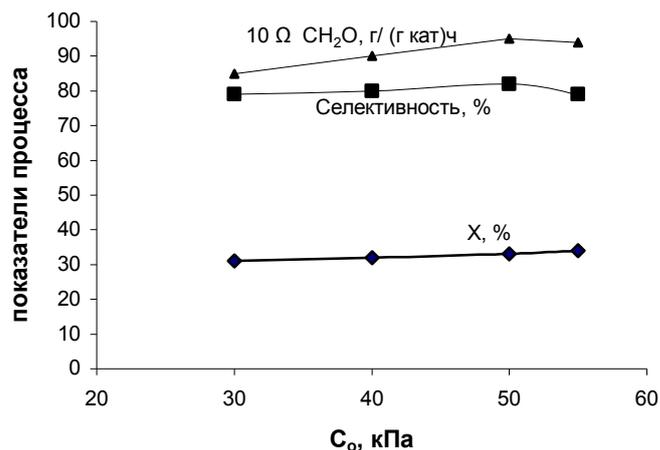


Рис. 3. Влияние начальной концентрации метанола на процесс его дегидрирования в формальдегид при 850°C, $\tau = 0.1$ с, 1% H_2O_2 .

Таблица 8. Влияние времени контакта на показатели процесса дегидрирования метанола при разных температурах: начальная концентрация метанола 50 кПа, 1% H_2O_2 .

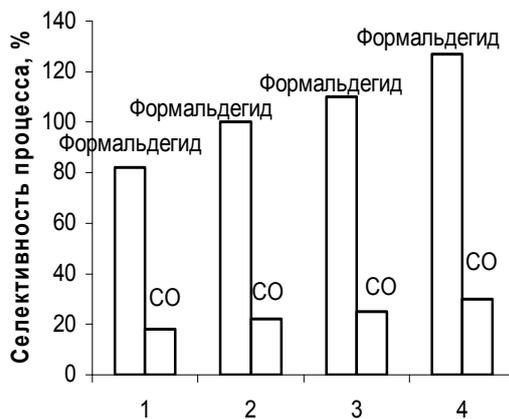
$T, ^\circ C$	τ, c	X, %	$S_1, \%$	$\Omega, г/г кат. ч$
820	0.01	5.0	97.8	1.7
	0.1	25.0	78.0	6.7
	1.0	32.0	68.0	7.5
850	0.01	7.0	87.0	2.1
	0.1	33.5	82.0	9.5
	1.0	50.4	62.5	10.9
880	0.01	10.0	88.0	3.0
	0.1	43.0	75.0	11.2
	1.0	65.0	46.2	10.4

На рис. 4 проиллюстрированы опыты, где мы проанализировали возможное торможение процесса формальдегидом, которое численно проявилось при кинетическом исследовании, приведенном ранее. Наблюдаемое численное значение селективности с учетом добавляемого в систему формальдегида контролировалось в соответствии с выражением

$$100 \sum S_i = [1 + C_{01} / (C_0 - C)] 100 \quad (11)$$

Заданное количество формальдегида добавлялось в исходный метанол с расчетом сохранения входной концентрации сырья 50 кПа. При расчете выхода и селективности учитывалось изменение объема реакции в расчете на пропущенный метанол, как и во всех случаях с учетом водорода и, в данном случае, избыточного формальдегида.

Как видно из этого эксперимента, введение в реакционную зону дополнительного количества формальдегида приводит к накоплению избыточного количества монооксида углерода за счет разложения формальдегида, что также подтверждает справедливость выдвинутого механизма последовательного разложения метанола через формальдегид.



Опыты в соответствии с экспериментом:

1 - $C_{01} = 0$ кПа; $C_0 = 50$ кПа

2 - $C_{01} = 5$ кПа; $C_0 = 45$ кПа

3. $C_{01} = 10$ кПа; $C_0 = 40$ кПа

Рис. 4. Изучения влияния торможения основного процесса формальдегидом.

Что касается торможения процесса формальдегидом, то оно в области умеренных, а тем более малых степеней заполнения поверхности формальдегидом резко не проявляется. Конверсия метанола

(X) при этом меняется незначительно, хотя тенденция к снижению проявляется. Скорость образования CO во втором маршруте реакции (w_2) также меняется незначительно с тенденцией увеличения за счет вводимого дополнительного количества формальдегида. Однако со снижением концентрации азота в системе до 50 кПа и ниже влияние адсорбционного коэффициента формальдегида (b), судя по численному анализу уравнения Ленгмюра, проявляется более заметно.

Влияние адсорбционных характеристик катализатора на кинетику процесса относительно удерживания формальдегида на поверхности контакта можно оценить путем анализа уравнения Аррениуса с позиции термодинамики [7].

Рассчитаем для температуры 850°C ($T = 1123 \text{ K}$) энтропию активированного комплекса в маршруте образования формальдегида в соответствии с кинетическим экспериментом, исходя из формулы:

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H}{T} - \ln \frac{k_{01}}{k_1} \quad (12)$$

Для температуры 850°C $\Delta H = 93500 \text{ Дж}$.

Значения констант, полученных решением обратной кинетической задачи:

$$k_{01} = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{л кат.})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

$$k_1 = 286 \text{ л} \cdot (\text{л кат.})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

Отсюда имеем:

$$\Delta S^* = 83.26 - 18.1 = 65.16 \text{ Дж/град.}$$

В соответствии с термодинамическими расчетами, вне каталитического превращения энтропия активированного комплекса составляет 128.16 Дж/град. Таким образом, структура активированного комплекса на 63 Дж/град. (почти вдвое) организованнее (энтропия ниже).

Отметим, что изменение энергии Гиббса в ходе реакции в соответствии с табличными данными термодинамики составляет при

850°C $\Delta G = -48 \text{ кДж/моль}$, в то время как вычисленная по модели энергия активации существенно выше:

$$E_1 = 169 \text{ кДж/моль}$$

Это различие связано с наличием теплоты адсорбции веществ – участников реакции, и, в первую очередь, формальдегида, адсорбционный коэффициент (b) которого входит в кинетическое уравнение скорости по первому маршруту.

$$Q = 169 - 48 = 121 \text{ кДж/моль}$$

Теплота адсорбции, зависящая от природы каталитической поверхности, существенным образом влияет на коэффициент адсорбции формальдегида, который, как мы указывали ранее, пропорционален соотношению между константами скоростей по маршрутам, а, следовательно, отражается в итоге на селективности процесса в целом.

Главными показателями работы катализатора является его производительность, селективность процесса, время непрерывного реакционного цикла до снижения активности и срок службы [8].

В адиабатическом реакторе с неподвижным слоем при движении потока сверху вниз неизбежно возникает перепад температуры. Изучение этого градиента экспериментальным путем выявило следующую картину изменения производительности по длине слоя катализатора, загруженного в объеме 20 см³ (см. рис. 5-6).

Выявленное изменение производительности слоя катализатора необходимо учитывать при оценке реальной эффективности технологической системы. Для более точного решения задачи оптимизации необходимо решить систему уравнений, включающую уравнения кинетики, материального и теплового балансов с учетом теплоемкостей веществ – участников реакции.

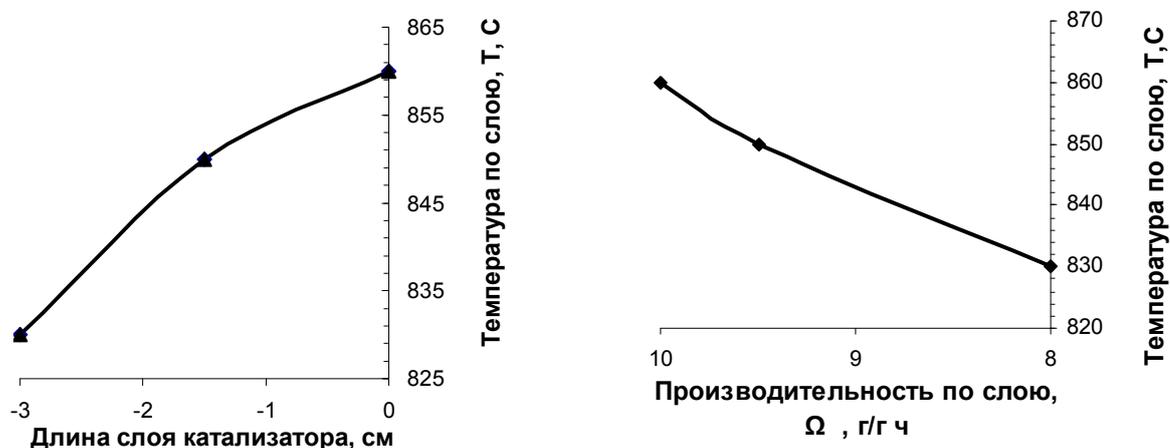


Рис. 5-6. Профили температуры и производительности по длине слоя катализатора К-1 при загрузке 20 см³.

Микроскопические исследования образцов катализатора К-1 после реакционного цикла показывают наличие отложений кокса (рис. 7).

После регенерации в течение 2 ч при 900°C поверхность практически полностью очищается. Продукты уплотнения на поверхности при частичном ее заполнении, на наш взгляд, не

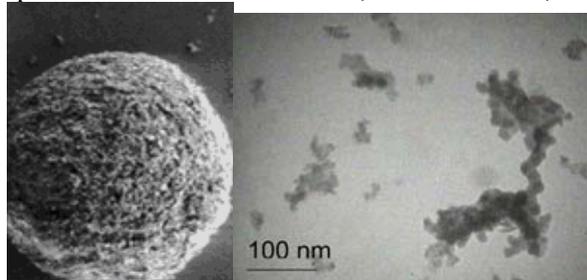
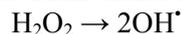


Рис. 7. Кокс на поверхности катализатора SiO₂ (К-1).

Реакции образования формальдегида, СО и коксовых отложений (моделируемых частицей CZ) протекают через единый активированный комплекс с большими или меньшими энергетическими затратами. Метанол адсорбируется на сдвоенном центре с выделением на поверхности восстановленного водородом центра ZH.

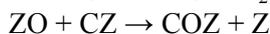
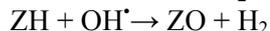
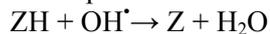
Механизм действия перекиси при умеренных и повышенных температурах (>800°C) осуществляется, по нашему мнению, следующим образом. Реактивация в ходе реакции (с использованием в качестве индуктора перекиси водорода) возможна с образованием радикалов в зоне повышенных температур:



Восстановленный водородом центр ZH вне перекиси водорода десорбирует в газовую фазу водород с образованием в итоге его в молекулярной форме:



При атаке гидроксильным радикалом из объема освобождается свободное для катализа место поверхности и образуется вода. С другой стороны, при этом есть вероятность образования окисленного участка поверхности (ZO), которое в дальнейшем участвует в разблокировке зауглероженных участков поверхности:



В итоге процесс сводится к одновременному протеканию индукции и целевой реакции с высокой селективностью по формальдегиду. Сдвоенный центр при этом более предпочтителен для ведения целевой реакции образования формальдегида, поскольку он более насыщен гидроксиль-

влияют на активность, и до определенного момента могут участвовать в процессе катализа. Эти углеродистые уплотнения на поверхности катализатора можно рассматривать как разновидность нанокаталитических систем.

Механизм дезактивации катализатора [9] в реакции неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид отображен на рис. 8:

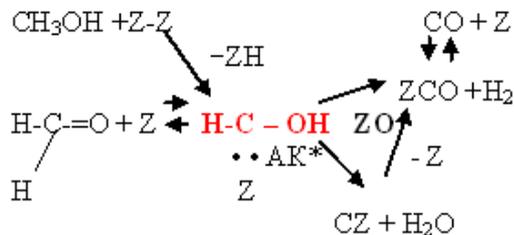
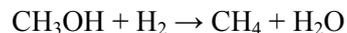


Рис. 8. Механизм неокислительного дегидрирования метанола, протекающий на зауглероженной поверхности катализатора. ными группами, присутствующими на поверхности кварца или высококремнеземного цеолита.

Суть индукции сводится с кинетической точки зрения к разбиению процесса на два сопряженных этапа: индукцию и собственно реакцию. При этом индукция, кроме основного назначения (ускорение целевого превращения), существенно предотвращает отложение кокса, а роль катализатора заключается в снижении энергии активации в благоприятных условиях, когда образование кокса сводится к минимуму благодаря атаке гидроксильными радикалами заблокированной поверхности.

Таким образом, индукция участвует в процессе формирования активной поверхности, насыщая каталитические центры гидроксильными радикалами.

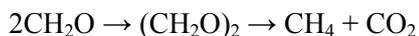
В ходе исследования реакции дегидрирования метанола на катализаторе К-1 с целью получения формальдегида было установлено, что образование побочных продуктов, таких, как метан, СО и СО₂, зависит от температурной области протекания процесса. Исследование проводилось в широком интервале температур при варьировании мольного соотношения азота к метанолу от 1:1 до 10:1. Судя по стехиометрическому анализу продуктов реакции, обнаруживается, в частности, что в диапазоне температур 500-600°C метан кинетически в незначительных количествах предпочтительно образуется по маршруту:



Водород, участвующий в этой реакции, образуется на стадиях дегидрирования метанола в формальдегид или СО.

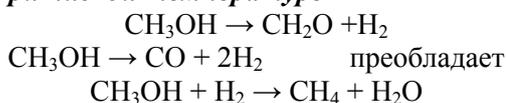
В интервале 750-800°C метан образуется в

количествах, эквимолекулярных количеству диоксида углерода. Поскольку удерживание молекул формальдегида на поверхности повышается с температурой, эта возможность реализуется при протекании маршрута деструкции по схеме:

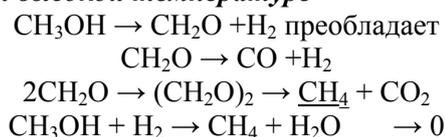


Таким образом, проблема селективности в реакции дегидрирования метанола в формальдегид сводится к управлению процессом, характеризующимся множественностью стационарных состояний, реализуемых тремя альтернативными механизмами образования побочных продуктов. В этом смысле кинетика может быть раздельно описана тремя устойчивыми стационарными состояниями, стехиометрически выраженными следующими схемами механизмов:

При низкой температуре



При высокой температуре

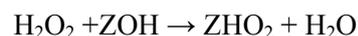


При умеренных температурах (820-880°C) процесс сводится к двум последовательным маршрутам образования формальдегида и СО в устойчивом кинетическом режиме дегидрирования и эффективном влиянии перекиси водорода.

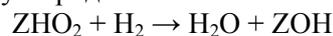
Кинетические различия в механизмах в разных температурных областях связаны с доминированием маршрута образования монооксида углерода и метана при низких температурах и усилением вклада целевого превращения в формальдегид при умеренных и высоких температурах. Второе отличие механизмов, характерных для трех областей температур, связано с тем, что метан образуется по принципиально различным маршрутам.

Введение в систему перекиси водорода инициирует процесс путем индукционного взаимодействия цепной реакции расщепления гидроперекиси сопряжением с основной целевой реакцией образования формальдегида. Такое сопряжение возможно при умеренных и высоких температурах, поскольку термодинамические ограничения не позволяют реально перекиси водорода расщепиться на радикалы при температуре ниже 800°C.

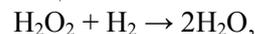
Судя по полученным данным, при вводе в систему H_2O_2 происходит ее взаимодействие с гидроксильной поверхностью катализатора с образованием мобильных поверхностных радикалов, блокирующих образование кокса на поверхности:



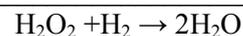
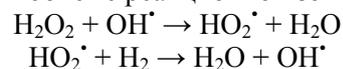
Цикл механизма замыкается при взаимодействии активного поверхностного радикала с водородом, образующимся в маршрутах дегидрирования метанола в формальдегид или в монооксид углерода:



В результате такого «зажигания» цепного гетерогенно-гомогенного процесса возникает сопряженная реакция



которая способствует ускорению основного процесса дегидрирования метанола в формальдегид. Механизм сопряжения «зажигается» (включается) при достижении температуры активации. При этом частично развитие цепи происходит на поверхности контакта, а частично – в объеме реакционной зоны:



В инициировании реакции в общем случае участвуют две активированные частицы, мигрирующие в гомогенно-гетерогенном цепном процессе между поверхностью катализатора и реакционным объемом – OH^\bullet и HO_2^\bullet . При этом обеспечиваются одновременно химическое сопряжение и саморегенерирующие свойства поверхности контакта.

Предпочтительнее вести процесс в температурном интервале 820-880°C при мольном соотношении азот – метанол 1-5 : 1 и времени контакта от 0.01 до 0.1 с. Избыток азота способствует быстрой эвакуации образующегося формальдегида с минимальным вкладом побочных продуктов.

В оптимальной температурной области реализуется пусковой механизм инициирования сопряженного каталитического процесса, поскольку перекись водорода эффективно поставляет радикалы в объем, судя по термодинамике, подтвержденной кинетическим экспериментом, начиная с 820°C.

Таким образом, проведено моделирование кинетики на модельном образце катализатора К-1. Решена прямая и обратная кинетическая задача оптимизации режимных параметров процесса. Показано, что с применением перекиси водорода на катализаторе К-1 достигается производительность контакта по формальдегиду 5-8 г/(г кат. ч) при селективности процесса до 90-95%.

Выводы

1. Предложен катализатор для сопряженного дегидрирования метанола в формальдегид.

2. Показано преимущество перекиси водорода перед другими возможными индукторами реакции дегидрирования метанола в формальдегид.

3. Проведено кинетическое исследование реакции на модельном образце катализатора, в результате предложен механизм про-

цесса и принципы управления селективностью.

4. Выявлена роль мигрирующих в объеме реакционной зоны и на поверхности катализатора активных короткоживущих радикалов HO_2^{\cdot} и OH^{\cdot} , которые выступают медиаторами химического сопряжения и инициирования основной реакции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Производство метанола и формальдегида / Ю. В. Лендер, М. Н. Ведерников, И. В. Рудой, В. П. Сухин. – Киев : Техніка, 1972. – 172 с.
2. Уокер, Дж. Ф. Формальдегид / Дж.Ф. Уокер. – М. : ГХИ, 1957. – 608 с. [Walker J. F. Formaldehyde. – ACS Monograph Series. New York, 1953 (in English)].
3. Снаговский, Ю. С. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов / Ю.С. Снаговский. – М. : Химия, 1976. – 248 с.
4. Киперман, С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С. Л. Киперман. – М. : Химия, 1979. – 352 с.
5. Эммануэль, Н. М. Курс химической кинетики, 4-е изд. / Н. М. Эммануэль, Д. Г. Кнорре. – М. : Высшая школа, 1984. – 483 с.
6. Ройтер, В. А. Введение в теорию кинетики и катализа, 2-е изд. / В. А. Ройтер. – Киев : Наукова думка, 1971. – 184 с.
7. Киреев, В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – М. : Химия, 1970. – 519 с.
8. Усачев, Н. Я. Неокислительное дегидрирование метанола в формальдегид / Н. Я. Усачев, И. М. Круковский, С. А. Канаев // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44, № 6. – С. 411.
9. Кинетические аспекты дезактивации катализаторов при длительной эксплуатации / Р. М. Тальшинский, Р. Р. Алиев, А. А. Мкртычев, А. А. Мириманян // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 1. – С. 35.

УДК 66.011

РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННЫХ ТАБЛИЦ «EXCEL»

В.В. Ананасенко, ведущий научный сотрудник

ОАО «Гиредмет»

e-mail: asla_new@rambler.ru

Показано, что для автоматизации расчёта материального баланса технологических процессов можно успешно использовать программу «Excel» из пакета Microsoft Office, что позволяет сделать балансовые расчёты менее трудоёмкими, без труда просчитывать большое количество вариантов и, таким образом, выбирать оптимальный вариант для реализации технологического процесса. Рассмотрены особенности балансовых схем, составленных в «Excel». Приведен пример расчёта материального баланса процесса газоочистки в производстве трихлорсилана.

Ключевые слова: материальный баланс, расчёт, Excel, материальные потоки, газоочистка, хлорсиланы.

Расчет материального баланса производства относится, как известно, к одним из важнейших этапов процесса проектирования. Материальный баланс необходим для всестороннего анализа и оценки показателей технологической схемы, получения данных, требуемых при выборе оборудования и определения количества потребляемых и получающихся в процессе производства продуктов. По сути, материальный баланс является количественным выражением технологической схемы [1].

Существуют специализированные программные продукты, определяющие необходимые количественные характеристики технологического процесса, в том числе, и материальный баланс. Несмотря на их серьёзные возможности и очевидные несомненные достоинства, использование таких программ не всегда удобно, не говоря уже об их дороговизне. Например, в технологии редких металлов ряд ключевых технологических процессов характеризуется уникальностью, их химизм не изучен должным образом, а значительная доля расчётов основана на эмпирических зависимостях. Расчёт материального баланса подобного процесса также изобилует эмпирическими закономерностями и допущениями, что создаёт сложности при использовании специализированных программ, нацеленных, в первую очередь, на типовые процессы.

Расчёт материального баланса технологического процесса зачастую быстрее и удобнее выполнять с помощью балансовой схемы, составленной с использованием электронных таблиц, в частности, в программе «Excel» из пакета Microsoft Office [2]. Не пытаясь утверждать, что предлагаемый нами метод расчёта материального баланса является

всегда лучшим, считаем, что в ряде случаев такой путь расчёта баланса является наиболее удобным и эффективным.

«Excel» – программный продукт, созданный специально для работы с таблицами, поэтому составление в нём балансовой схемы в форме таблиц легко и удобно. Кроме того, ввод формул в ячейки «Excel» осуществляется в естественной математической форме, следовательно, он может быть легко освоен в необходимом объёме инженерами-технологами, проектировщиками и студентами металлургических специальностей без дополнительного специализированного обучения.

Балансовые расчёты в «Excel» особенно целесообразны для тех технологических схем, которые предполагается неоднократно тиражировать с теми или другими вариациями. Внешение изменений в схему расчёта, добавление или исключение из схемы балансовых операций, их объединение или, напротив, детализация не являются трудоёмкой процедурой, если, конечно, изменения не носят глобального для данной схемы характера.

Замена частей балансовой схемы не всегда имеет смысл, так как множит количество вариантов схем. Иногда удобнее создать универсальную балансовую схему, содержащую части с разными алгоритмами расчёта одних и тех же операций. Имеющаяся в «Excel» логическая функция «ЕСЛИ» позволяет выполнить расчёт баланса, используя либо одну часть расчётной схемы, либо другую. Нужно лишь выбрать соответствующее заданное значение.

Балансовую схему можно «разрезать» на несколько частей, каждая из которых будет

находиться в отдельном экселевском файле, и их можно разрабатывать независимо друг от друга. Затем разрезанные части балансовой схемы не сложно состыковать друг с другом, «сшив» их путём установления связей между соответствующими ячейками разных частей.

Первоначальный вариант балансовой схемы в «Excel» может быть простым и компактным за счёт объединения балансовых операций, поэтому такой вариант будет сделан быстро. Затем, по мере необходимости, можно детализировать отдельные стадии балансовой схемы, увеличивая число балансовых операций и повышая тем самым точность расчёта.

Безусловно, подобная балансовая схема расчёта может быть составлена на каком-либо языке программирования, но это задача для специалиста-программиста, тогда как приложением «Excel» в требуемом объёме может овладеть практически любой производственник. Для составления балансовых схем в «Excel» вполне можно ограничиться скромной частью математического аппарата, заложенного в данной программе.

Что же представляет собой схема балансового расчёта в «Excel» и как она строится?

В основе балансовой расчётной схемы лежат таблицы, соответствующие балансовым операциям. Ячейки таблиц связаны между собой необходимыми формулами. Все другие требуемые величины рассчитывают из данных, полученных в ячейках этих таблиц.

Наиболее удачным типом балансовых таблиц, на наш взгляд, являются классические таблицы «Приход–расход», составляемые для каждой балансовой операции (рис. 1) и располагающиеся последовательно друг за другом на листе «Excel». Таблицы «Приход–расход» наглядны, удобны и легко читаются технологами и проектировщиками. Итоговые строки «Всего» позволяют контролировать правильность выполнения расчёта данной балансовой операции и тем самым избегать ошибок. В таблицах «Приход–расход» можно вставить столбцы, характеризующие материальные потоки во всех необходимых единицах измерения: т/год, кг/ч, тыс. $\text{м}^3/\text{год}$, кг на тонну какого-либо реагента или готового продукта и т.д., другими словами – «на все случаи жизни». В качестве базового столбца, определяющего расчёты в таблицах, целесообразно выбрать столбец массового потока с годовой производительностью («т/год»). Так как на разных технологических операциях возможно различное количество рабочих дней в году, то значения одних и тех же материальных потоков, приведённых из рас-

чёта на час или сутки, в таблицах разных балансовых операций могут не совпадать. Тогда как потоки «т/год», как правило, не претерпевают подобных трансформаций. Столбцы материальных потоков в других единицах измерения рассчитывают на основе базового потока. Для того чтобы таблицы «Приход–расход» не становились слишком громоздкими из-за большого числа столбцов, имеет смысл отобразить самые необходимые для данной схемы столбцы потоков, а остальные – «до поры, до времени» скрыть, используя соответствующую опцию «Excel».

Формулы, помещаемые в ячейки базового столбца таблицы «Приход–расход», определяются видом расчёта. Процессы, основанные на химических реакциях, рассчитывают по их уравнениям. Для удобства расчётов такого типа в один из столбцов следует поместить молярные массы компонентов (рис. 1). Массообменные процессы рассчитывают в соответствии с принятым для каждого из них алгоритмом. Как правило, наиболее часто приходится рассчитывать процессы, связанные с механическим распределением потоков или их компонентов по продуктам данной операции. В этом случае долю перехода компонента в продукт относят к заданным значениям, для которых в балансовой схеме предусматривают возможность легкого и удобного изменения.

Компоненты материальных потоков, переходящих с одной балансовой операции на другую, связывают между собой соответствующими связями. Расчёт баланса по отдельным компонентам материальных потоков может осуществляться как от первой балансовой операции к последующим, так и наоборот, в зависимости от логики расчёта, т.е., «снизу вверх» или «сверху вниз». При этом возможны разнообразные варианты расчёта. Например, иногда расчёт по основному компоненту выполняют «снизу вверх» – от заданного количества конечного продукта до некоей определяющей балансовой операции, где протекают основные химические реакции. Расчёт по остальным компонентам ведут с той балансовой операции, на которой они образуются, «сверху вниз» до конечных продуктов. Все эти варианты расчёта легко реализуются в «Excel».

В процессе редактирования схем «Excel» позволяет легко тиражировать отдельные формулы в ячейках таблиц, фрагменты балансовых таблиц и даже целые балансовые операции, поэтому создание последующих таблиц упрощается.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K					
1	Заданные значения:															
2	Материальные потоки, т/год:															
3		H ₂	HCl	SiHCl ₃	SiCl ₄	SiH ₂ Cl ₂	N ₂									
4		Газы на очистку:	284.72	14.82	113.62	5.68	58.40	365.36								
5	Другие условия:															
6	Концентрация NaOH в каустическом растворе, %:	17.0														
7	Коэффициент избытка NaOH сверх стехиометрии:	1.08														
8	Степень улавливания HCl в нейтрализаторе, %:	99														
9	Промывка кека:	Нет	(Есть/Нет)													
10	Соотношение Т : Ж при промывке кека, Т : Ж = 1 :	5														
11	Влажность кека (массовая доля воды в кеке), %:	60														
12	Рассчитанные значения:															
	Содержание HCl в газах после очистки, мг/м ³ : 42.32															
	Уравнения реакций, протекающих в процессе очистки: $SiHCl_3 + 3NaOH = SiO_2 + 3NaCl + H_2 + H_2O$ $SiCl_4 + 4NaOH = SiO_2 + 4NaCl + 2H_2O$ $SiH_2Cl_2 + 2NaOH = SiO_2 + 2NaCl + 2H_2$ $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$															
13	ПРИХОД на операцию					РАСХОД на операции										
14	Наименование операции	Наименование продукта	Молярная масса	т/год	кг/ч	% масс.	Наименование продукта	Молярная масса	т/год	кг/ч	% масс.					
15	Нейтрализация отходящих газов	Отходящие газы					Пульпа на фильтрацию									
16		на очистку	5.3963	842.59	96.19	44.07	на очистку	22.2316	1 257.78	143.58	65.78					
17		в том числе:					в том числе:									
18		SiHCl ₃	135.4529	113.62	12.97	13.48	NaOH	39.9969	13.47	1.54	1.07					
19		SiCl ₄	169.898	5.68	0.65	0.67	NaCl	58.443	245.97	28.08	19.56					
20		SiH ₂ Cl ₂	101.0078	58.40	6.67	6.93	SiO ₂	60.084	87.15	9.95	6.93					
21		H ₂	2.0158	284.72	32.50	33.79	H ₂ O	18.0148	911.19	104.02	72.44					
22		HCl	36.4609	14.82	1.69	1.76					сумма:	100.00				
23		N ₂	28.014	365.36	41.71	43.36	Газы на контроль-									
24							ную очистку	4.1863	654.25	74.69	34.22					
25						сумма:	100.00									
26			Каустический раствор					в том числе:								
27			19.8714	1 069.43	122.08	55.93	H ₂	2.0158	288.74	32.96	44.13					
28							HCl	36.4609	0.15	0.02	0.02					
29							N ₂	28.014	365.36	41.71	55.84					
30											сумма:	100.00				
31							сумма:	100.00								
32							Всего:	9.1067	1 912.02	218.27	100.00	Всего:	8.9826	1 912.02	218.27	100.00
33							в том числе:									
34							SiHCl ₃	135.4529	113.62	12.97	5.94	H ₂	2.0158	288.74	32.96	15.10
35							SiCl ₄	169.898	5.68	0.65	0.30	HCl	36.4609	0.15	0.02	0.01
36							SiH ₂ Cl ₂	101.0078	58.40	6.67	3.05	N ₂	28.014	365.36	41.71	19.11
37							H ₂	2.0158	284.72	32.50	14.89	H ₂ O	18.0148	911.19	104.02	47.66
38							HCl	36.4609	14.82	1.69	0.77	NaOH	39.9969	13.47	1.54	0.70
39							N ₂	28.014	365.36	41.71	19.11	NaCl	58.443	245.97	28.08	12.86
40							NaOH	39.9969	181.80	20.75	9.51	SiO ₂	60.084	87.15	9.95	4.56
41							H ₂ O	18.0148	887.63	101.33	46.42				сумма:	100.00
42							сумма:	100.00								
43		ПРИХОД на операцию					РАСХОД на операции									
44		Наименование операции	Наименование продукта	Молярная масса	т/год	кг/час	% масс.	Наименование продукта	Молярная масса	т/год	кг/час	% масс.				
45		Фильтрация пульпы	Пульпа из нейтрализатора					Непромытый кек (кольматант)								
46			22.2316	1 257.78	143.58	100.00	24.9295	380.27	43.41	30.23						
47			в том числе:					в том числе:								
48			NaOH	39.9969	13.47	1.54	1.07	NaOH	39.9969	3.37	0.38	0.89				
49			NaCl	58.443	245.97	28.08	19.56	NaCl	58.443	61.59	7.03	16.20				
50			SiO ₂	60.084	87.15	9.95	6.93	SiO ₂	60.084	87.15	9.95	22.92				
51			H ₂ O	18.0148	911.19	104.02	72.44	H ₂ O	18.0148	228.16	26.05	60.00				
52							сумма:	100.00				сумма:	100.00			
53				Вода на промывку кека					Фильтрат на переработку							
54				18.0148	0.00	0.00	0.00	21.2357	877.50	100.17	69.77					
55							в том числе:									
56							H ₂ O	18.0148	0.00	0.00	NaOH	39.9969	10.09	1.15	1.15	
57											NaCl	58.443	184.38	21.05	21.01	
58											H ₂ O	18.0148	683.03	77.97	77.84	
59											сумма:	100.00				
60							Всего:	22.2316	1 257.78	143.58	100.00	Всего:	22.2316	1 257.78	143.58	100.00
61							в том числе:									
62							NaOH	39.9969	13.47	1.54	1.07	NaOH	39.9969	13.47	1.54	1.07
63							NaCl	58.443	245.97	28.08	19.56	NaCl	58.443	245.97	28.08	19.56
64							SiO ₂	60.084	87.15	9.95	6.93	SiO ₂	60.084	87.15	9.95	6.93
65						H ₂ O	18.0148	911.19	104.02	72.44	H ₂ O	18.0148	911.19	104.02	72.44	
66						сумма:	100.00				сумма:	100.00				

Рис. 1. Материальный баланс переработки газообразных отходов производства трихлорсилана, составленный в «Excel». Вариант без промывки кека.

Каждый файл (рабочая книга) приложения «Excel» способен содержать не менее 255 рабочих листов, ячейки которых можно связать нужным образом. Такое количество

листов в балансовых расчётах почти наверняка востребовано не будет, но это позволяет не заниматься их чрезмерной экономией. Поэтому на разных листах целесообразно разместить отдельные расчётные блоки баланса. Например, для расчёта материального баланса переработки отходов производства на отдельных листах можно расположить блоки переработки газообразных отходов, переработки жидких отходов, переработки твёрдых отходов и др.

Представляется целесообразным поместить на отдельном листе удельный расход потребляемых и получающихся в процессе производства продуктов и их соответствие контрактным показателям. На другом отдельном листе можно привести итоговую балансовую таблицу «Приход–расход» рассчитываемого процесса в целом, где собраны количества всех реагентов, используемых в технологическом процессе, и всех получаемых продуктов производства. Данные для итоговой таблицы берутся из таблиц отдельных балансовых операций схемы. Итоговая балансовая таблица даёт возможность проанализировать долевого вклад потребляемых и получающихся в процессе производства продуктов, в том числе, и с использованием графических диаграмм.

Весьма полезными для анализа технологического процесса являются балансовые таблицы по важнейшим элементам или веществам, которые легко составить в «Excel» на основе таблиц «Приход–расход» или итоговых таблиц. Например, для процессов с участием водных растворов целесообразно представить баланс воды данного производства в отдельной итоговой таблице «Приход–расход». В этой таблице сводят количество всей воды, используемой для приготовления реагентов, промывки осадков, аппаратов и т.п., а также воды, уходящей из схемы в составе товарной продукции и отходов производства, сокового пара и т.д. Анализ баланса воды позволяет облегчить решение вопросов, связанных с её экономией и повторным использованием в данном технологическом процессе. Поскольку вода нередко является участником химических реакций, то количества потребляемой и получающейся в процессе производства воды могут быть не равны, однако невязка баланса будет точно соответствовать суммарному количеству реакционной воды, которая выделяется и поглощается на всех стадиях производственного процесса.

Основанные на таблицах «Приход–расход», результаты расчёта материального баланса могут

быть представлены в любом необходимом для разработчика или заказчика виде, например, в потоковой форме, требуемой иногда для проектирования. Для этого на отдельном листе «Excel» создают таблицы соответствующего вида, ячейки которых связывают с ячейками таблиц «Приход–расход».

Важным дополнением к балансовым материальным потокам являются их физико-химические свойства, такие, как плотность, вязкость, теплоёмкость, поверхностное натяжение, теплопроводность и др. Плотность необходима для вычисления объёмных балансовых потоков ($\text{м}^3/\text{ч}$ и т.п.). Другие свойства нужны для выполнения проектных и конструкторских работ, отталкивающихся от балансовых расчётов. Для вычисления свойств потоков также удобно использовать специально выделенные листы «Excel». Свойства рассчитывают, подбирая соответствующие аналитические уравнения, учитывающие состав, агрегатное состояние, температуру и давление – если это необходимо – потока. Состав потока переносится из таблиц «Приход–расход» материального баланса. Температура и давление потоков являются заданными значениями. Для увеличения надёжности расчёта свойств можно провести сопоставление значений, полученных по различным уравнениям, или сравнить с табличными литературными данными и выбрать наиболее адекватные аналитические зависимости.

При изменении пользователем заданных значений «Excel», как электронная таблица, осуществляет автоматический пересчёт всех связанных с этими значениями частей расчетной схемы: соответствующих материальных потоков, их физико-химических свойств, удельных расходных показателей и т.д. Это позволяет без труда просчитывать большое количество вариантов, проводить их сравнительный анализ и выбирать оптимальный вариант для реализации технологического процесса.

Теперь о некоторых особенностях расчёта материального баланса в «Excel».

Количество значащих цифр в ячейках, показанных на экране монитора или в печатном варианте таблицы «Excel», обычно невелико, однако «Excel» осуществляет вычисления с высокой точностью, более чем достаточной для балансовых расчётов. В электронной версии материального баланса можно увидеть точное число в любой интересующей пользователя ячейке (обычно это 15 значащих цифр). Поэтому печатной версии баланса должна сопутствовать его электронная копия.

Среди достоинств программы «Excel» следует отметить возможность выполнения вы-

числений методом итераций (эту опцию необходимо включить в параметрах «Excel»), что позволяет рассчитывать схемы с оборотами, т.е. с возвратом материальных потоков на предыдущие балансовые операции. Однако в некоторых случаях со сложными видами итерационных расчётов возможны сбои с «зацикливанием» работы «Excel», когда программа не может найти решение. Поэтому следует минимизировать количество итерационных расчётов, по возможности заменяя их формулами, не содержащими циклических ссылок.

Рассмотрим конкретный пример расчёта материального баланса очистки отходящих газов в производстве трихлорсилана щелочным реагентом (рис. 1) [3].

Заданные значения материальных потоков неочищенных газов, направляемых на нейтрализацию, а также другие заданные условия, определяющие процесс переработки отходов, помещаем слева на верхних строках листа. Справа на верхних строках размещаем ячейки с некоторыми принципиально важными рассчитанными значениями, на которые надо обращать внимание, вводя или изменяя заданные значения. Для примера здесь приведено получаемое в процессе расчёта значение объёмной концентрации хлористого водорода в очищенном газе, которое необходимо контролировать с целью его соответствия санитарным нормам.

Из таблицы заданных значений (ячейки С3:Н3) потоки компонентов неочищенного газа переносим в первую балансовую таблицу «Нейтрализация отходящих газов» в графу «Приход на операцию, т/год» (ячейки D18:D23).

Принимаем, что SiHCl_3 , SiCl_4 и SiH_2Cl_2 в процессе газоочистки полностью гидролизуются щелочным раствором. Небольшая часть хлороводорода, содержавшегося в неочищенных газах, не улавливается каустическим раствором и в составе очищенной газовой смеси направляется на контрольную газоочистку. Основная же часть хлороводорода (в нашем примере это 99% – заданное значение) нейтрализуется щёлочью. Количество газообразного HCl , уходящего на контрольную газоочистку (ячейка I27), рассчитываем, исходя из заданного количества хлороводорода в неочищенных газах с учётом степени улавливания HCl каустическим раствором, $= D37 \cdot (100 - D8) / 100$, получаем 0.15 т/год.

В процессе нейтрализации отходящих газов раствором щёлочи для более полного связывания хлороводорода гидроксид натрия берут в некотором избытке, который определяется заданным значением коэффициента

избытка NaOH сверх стехиометрии (в данном случае это 1.08). Количество NaOH в свежем каустическом растворе (D28) рассчитываем, исходя из количества нейтрализуемых хлорсиланов и хлороводорода в соответствие с уравнениями реакций, приведёнными на рис. 1, т.е. $= (D33/C33 \cdot 3 + D34/C34 \cdot 4 + D35/C35 \cdot 2 + (D37 - I27)/C37) \cdot C28 \cdot D7$ (181.80 т/год). Количество воды в свежем каустическом растворе (D29) определяем по количеству в этом растворе гидроксида натрия и по заданному значению концентрации щелочи (в массовых долях): $= D28/D6 \cdot (100 - D6)$ (887.63 т/год).

Остаточное количество NaOH в пульпе на фильтрацию (I18) вычисляем по разности между потоком гидроксида натрия в свежем каустическом растворе и его количеством, израсходованным на нейтрализацию: $= D28 - (D33/C33 \cdot 3 + D34/C34 \cdot 4 + D35/C35 \cdot 2 + (D37 - I27)/C37) \cdot H18$ (13.47 т/год).

Весь SiO_2 , содержащийся в пульпе (I20), образуется по реакциям взаимодействия хлорсиланов с каустическим раствором и рассчитывается по соответствующим уравнениям реакций (рис. 1), исходя из количества хлорсиланов: $= (D33/C33 + D34/C34 + D35/C35) \cdot H20$ (87.15 т/год). Количество хлорида натрия в пульпе на фильтрацию (I19) вычисляем также по уравнениям реакций $= (D33/C33 \cdot 3 + D34/C34 \cdot 4 + D35/C35 \cdot 2 + (D37 - I27)/C37) \cdot H19$ (245.97 т/год). Количество воды в пульпе (I21) определяем как сумму воды в свежем каустическом растворе и реакционной воды $= D40 + (D33/C33 + D34/C34 \cdot 2 + (D37 - I27)/C37) \cdot H21$ (911.19 т/год).

Поток водорода, уходящий с газами на контрольную очистку (I26), определяется как сумма количества исходного водорода (в отходящих газах на очистку) и водорода, образующегося по реакциям взаимодействия трихлорсилана и дихлорсилана со щёлочью: $= D36 + (D33/C33 + D35/C35 \cdot 2) \cdot H26$ (288.74 т/год).

Потоки компонентов пульпы, получаемой в процессе нейтрализации отходящих газов (ячейки I18:I21), переносим на следующую балансовую операцию – операцию фильтрации пульпы (ячейки D48:D51), где поступающие вещества распределяем по двум продуктам – кеку (cake) и фильтрату (filtrate). Возможны два варианта осуществления процесса фильтрации пульпы – с промывкой кека на фильтре и без таковой. В первом случае к потоку воды в пульпе добавляется промывная вода – $G(H_2O)_w$. Поток воды на промывку кека вычисляем следующим образом:

$$G(H_2O)_w = n \cdot G(SiO_2), \quad (1)$$

где n – заданное соотношение количеств промывной воды и твёрдой части кека (т.е. $n = Ж : Т$, ячейка D10).

Для варианта без промывки кека поток промывной воды, естественно, отсутствует, т.е. $G(H_2O)_w = 0$.

Расчёт состава и количества кека и фильтрата основывается на известных для данной операции потоках, к которым относятся потоки щелочи – $G(NaOH)$, ячейка D62 (13.47 т/год), хлорида натрия – $G(NaCl)$, ячейка D63 (245.97 т/год), и диоксида кремния – $G(SiO_2)$, ячейка D64 (87.15 т/год). Ещё одной известной величиной является поток воды – $G(H_2O)$, который, кроме воды, содержащейся в пульпе, может включать и промывную воду (ячейка D65). Кроме этих потоков в расчётах используем и заданную влажность кека (W), т.е. массовую долю воды в получаемом в процессе фильтрации кеке (в нашем примере $W = 60\%$, ячейка D11).

Расчёт распределения твёрдого SiO_2 прост: принимаем, что SiO_2 полностью переходит в кек, т.е. $G(SiO_2)_c = G(SiO_2)$. Что касается других компонентов, то, в первую очередь, определим потоки воды и растворимых соединений, которые переходят в кек. Количества каждого из веществ в фильтрате выразим в виде разности соответствующих потоков, приходящих на операцию фильтрации и переходящих в кек, например:

$$W = \frac{G(H_2O)_c}{G(H_2O)_c + G(NaOH)_c + G(NaCl)_c + G(SiO_2)_c} \cdot 100. \quad (4)$$

Или

$$\frac{W}{100} = \frac{x}{x + x \cdot \frac{G(NaOH)}{G(H_2O)} + x \cdot \frac{G(NaCl)}{G(H_2O)} + G(SiO_2)}. \quad (5)$$

Откуда

$$x = \frac{G(SiO_2)}{\frac{100}{W} - \left(1 + \frac{G(NaOH) + G(NaCl)}{G(H_2O)}\right)} \quad (228.16 \text{ т/год}). \quad (6)$$

Второй вариант – вариант с промывкой кека на фильтре. Для этого случая принимаем, что в результате промывки водой в кеке не остаётся растворимых веществ, т.е. $G(NaOH)_c = 0$ и $G(NaCl)_c = 0$. Формула для расчёта x упрощается:

$$x = \frac{G(SiO_2)}{\frac{100}{W} - 1} \quad (130.72 \text{ т/год}). \quad (7)$$

Для того, чтобы предусмотреть возможность функционирования обоих вариантов процесса (с промывкой кека и без промывки) в одной балансовой схеме, можно воспользоваться встроенной в «Excel» логической функцией «ЕСЛИ». Для этого в качестве дополнительного заданного условия вводим условие, называемое

$$G(H_2O)_f = G(H_2O) - G(H_2O)_c.$$

Сложность нахождения $G(H_2O)_c$, $G(NaOH)_c$ и $G(NaCl)_c$ в варианте без промывки кека заключается в том, что мы не можем вычислить их непосредственно, используя известные потоки и заданные условия. Для определения данных потоков необходимо составить систему соответствующих уравнений, откуда можно будет их выразить в явной форме. Формулы для определения $G(H_2O)_c$, $G(NaOH)_c$ и $G(NaCl)_c$ в каждом из двух вариантов процесса – с промывкой кека на фильтре и без промывки – будут разными.

Рассмотрим сначала первый вариант – вариант без промывки кека.

В этом случае растворённые соединения – $NaOH$ и $NaCl$ – распределяются между твёрдой и жидкой фазами пропорционально распределению воды между этими фазами. Обозначим за x количество воды в кеке, т.е. $x = G(H_2O)_c$. Тогда

$$G(NaOH)_c = x \cdot \frac{G(NaOH)}{G(H_2O)}, \quad (2)$$

$$G(NaCl)_c = x \cdot \frac{G(NaCl)}{G(H_2O)}. \quad (3)$$

Таким образом, определив x , можно затем найти $G(NaOH)_c$ и $G(NaCl)_c$. Для нахождения x выразим заданное значение влажности кека (W):

«Промывка кека» и имеющее только два значения – «Есть» и «Нет» (ячейка D9). В ячейку I51, где вычисляется значение x , помещаем формулу: =ЕСЛИ(D9 = "Есть"; D64/(100/D11 – 1); D64/(100/D11 – (1 + (D62 + D63)/D65))). Тогда, если выбран вариант с промывкой кека, то расчёт количества воды в кеке (x) производится по формуле (7), для варианта без промывки кека – по формуле (6). Функцию «ЕСЛИ» с выбором данных вариантов необходимо также использовать в ячейках I48 и I49, где рассчитываются количества растворённых соединений в кеке. Для ячейки I48 (поток $NaOH$ в кеке), формула выглядит следующим образом: =ЕСЛИ(D9 = "Есть"; 0; I51*D62/D65). В ячейку I49 (поток $NaCl$ в кеке) введена аналогичная формула. В ячейку

D56, где вычисляется поток промывной воды, также необходимо ввести формулу с логической функцией: =ЕСЛИ(D9 = "Есть"; D50*D10; 0).

Функцию «ЕСЛИ» удобно использовать и в тех ячейках, в которые вводятся названия операций или отдельных потоков (они зависят от выбранного варианта фильтрации пульпы). Например, в ячейку A47 введена формула: =

ЕСЛИ(D9 = "Есть"; "и промывка кека"; ЕСЛИ(D9 = "Нет"; "")).

Остальные связи в таблицах «Excel» приведённого примера, на наш взгляд, очевидны и в комментариях не нуждаются.

На рис. 2 приведена балансовая таблица операции фильтрации пульпы для варианта с промывкой кека на фильтре.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Заданные значения:										
9		Промывка кека:	Есть	(Есть/Нет)		$SiHCl_3 + 3NaOH = SiO_2 + 3NaCl + H_2 + H_2O$ $SiCl_4 + 4NaOH = SiO_2 + 4NaCl + 2H_2O$ $SiH_2Cl_2 + 2NaOH = SiO_2 + 2NaCl + 2H_2$ $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$					
10		Соотношение Т : Ж при промывке кека, Т : Ж = 1 :	5								
11		Влажность кека (массовая доля воды в кеке), %:	60								
12											
43	Наименование операции	ПРИХОД на операцию					РАСХОД на операции				
44		Наименование продукта	Молярная масса	т/год	кг/час	% масс.	Наименование продукта	Молярная масса	т/год	кг/час	% масс.
45	Фильтрация пульпы и промывка кека	Пульпа из					Промытый кек				
46		нейтрализатора	22.2316	1 257.78	143.58	74.27	(кольмятант)	25.0230	217.86	24.87	12.86
47		в том числе:					в том числе:				
48		NaOH	39.9969	13.47	1.54	1.07	NaOH	39.9969	0.00	0.00	0.00
49		NaCl	58.443	245.97	28.08	19.56	NaCl	58.443	0.00	0.00	0.00
50		SiO ₂	60.084	87.15	9.95	6.93	SiO ₂	60.084	87.15	9.95	40.00
51		H ₂ O	18.0148	911.19	104.02	72.44	H ₂ O	18.0148	130.72	14.92	60.00
52					сумма:	100.00				сумма:	100.00
53		Вода на промывку					Фильтрат вместе с				
54		кека	18.0148	435.73	49.74	25.73	промывной водой	20.4789	1 475.64	168.45	87.14
55		в том числе:					в том числе:				
56		H ₂ O	18.0148	435.73	49.74		NaOH	39.9969	13.47	1.54	0.91
57							NaCl	58.443	245.97	28.08	16.67
58							H ₂ O	18.0148	1 216.20	138.84	82.42
59										сумма:	100.00
60		Всего:	20.9687	1 693.50	193.32	100.00	Всего:	20.9687	1 693.50	193.32	100.00
61	в том числе:					в том числе:					
62	NaOH	39.9969	13.47	1.54	0.80	NaOH	39.9969	13.47	1.54	0.80	
63	NaCl	58.443	245.97	28.08	14.52	NaCl	58.443	245.97	28.08	14.52	
64	SiO ₂	60.084	87.15	9.95	5.15	SiO ₂	60.084	87.15	9.95	5.15	
65	H ₂ O	18.0148	1 346.92	153.76	79.53	H ₂ O	18.0148	1 346.92	153.76	79.53	
66				сумма:	100.00				сумма:	100.00	

Рис. 2. Балансовая операция фильтрации пульпы с промывкой кека.

Материальные потоки и их отдельные компоненты, выраженные в других единицах (в данном примере – это «кг/ч»), а также состав потоков в массовых долях вычисляем на основе данных базового столбца «т/год». Среднюю молярную массу потока рассчитываем, используя данные базового балансового столбца и столбца молярных масс по соответствующим общеизвестным формулам.

Ограниченность объёма данной статьи не позволила рассмотреть в качестве примера существенно более сложный вариант балансовой схемы расчёта. Однако опыт автора по созданию балансовых схем для ряда производств

кремнийсодержащих соединений и редких металлов позволяет утверждать, что программа «Excel» является удобным инструментом для расчёта материального баланса производства и в случае гораздо более сложных технологических схем, в том числе, с разветвлениями и оборотами. Поэтому «Excel» может быть рекомендован технологам и проектировщикам для выполнения балансовых расчётов и «привязанных» к ним свойств материальных потоков. Материалы данной статьи также могут оказаться полезными для выполнения курсового и дипломного проектирования студентами вузов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Болотников, Л. Е. Технологическое проектирование производства редких металлов / Л. Е. Болотников. – М. : Metallurgy, 1973. – 472 с.
2. Глушаков С.В. Microsoft Excel 2007 / С. В. Глушаков, А.С. Сурядный. – М.: АСТ, 2009. – 512 с.
3. Кожемякин, В. А. Утилизация отходов в производстве трихлорсилана и поликристаллического кремния / В. А. Кожемякин, А. Н. Почтарев // Цветные металлы. – 2008. – № 10. – С. 65–68.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И ПОЛЯРНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА КАЧЕСТВО ПАССИВИРУЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ И ПАРАМЕТРЫ МАТРИЧНЫХ ФОТОПРИЕМНЫХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ $Cd_xHg_{1-x}Te$

*И.Д. Бурлаков, начальник отдела, *А.С. Кашуба, ведущий инженер,
*Е.В. Пермикина, ведущий инженер, *С.В. Головин, главный специалист,
В.В. Арбенина, доцент
кафедра Материалы микро-, опто- и наноэлектроники, МИТХТ им. М.В.Ломоносова
*ФГУП «НПО «Орион»
e-mail: arbenina@mitht.ru

Прослежено влияние дефектности, планарности и кристаллографической полярности поверхности эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках $Cd_yZn_{1-y}Te$ (111), на качество пассивирующего покрытия $CdTe$, нанесенного на поверхность структур методом «горячей стенки», и, как следствие, на технологию изготовления и фотоэлектрические параметры приборов.

Ключевые слова: эпитаксиальный слой $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ), пассивирующее покрытие, фоточувствительный элемент, матричное фотоприемное устройство, дефект роста, непланарность, кристаллографическая полярность.

Современные фотоприемники ИК диапазона на основе теллурида ртути-кадмия (КРТ) представляют собой матричные структуры с числом элементов 10^5 и более. Они производятся двух типов: «смотрящего» типа с электронным сканированием и линейного многорядного типа с оптическим сканированием и режимом временной задержки и накопления [1]. Фоточувствительными элементами матриц являются малоразмерные (размер чувствительной площадки порядка 30×30 мкм) фотодиоды, исходным материалом для изготовления которых служат эпитаксиальные структуры $Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_yZn_{1-y}Te$, прозрачные в ИК области спектра. При помощи столбчатых контактов элементы матрицы стыкуются с кремниевыми схемами обработки сигнала, поэтому излучение к фотодиодам подводится с тыльной стороны (через подложку).

Качество фоточувствительных элементов – фотодиодов на основе узкозонного материала $Cd_xHg_{1-x}Te$ (например, ширина запрещенной зоны $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ равна 0.1 эВ) – критическим образом зависит от пассивации поверхности структур. Пассивирующее покрытие (ПП) должно удовлетворять ряду требований: обеспечивать минимальный изгиб энергетических зон вблизи границы раздела, быть стабильным, достаточно прочным и выдерживать термоциклирование от 77 до 300 К. В связи с этим нанесение ПП на эпитаксиальный слой $Cd_xHg_{1-x}Te$ представляет собой один из наиболее важных процессов при изготовлении фоточувствительных матриц. Необходимо, чтобы ПП не только

предохраняло поверхность узкозонного полупроводника от химических и термических воздействий во время эксплуатации приборов, но и способствовало минимизации темпа поверхностной рекомбинации носителей заряда, токов утечки и связанных с ними шумов [2].

Анализ литературных данных показывает, что ПП $CdTe$ наиболее приемлемо для структур $Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_yZn_{1-y}Te$, на основе которых производятся матричные ИК фотоприемники [3]. Его преимуществом перед другими материалами является химическое сродство с КРТ, близость значений периодов кристаллических решеток и коэффициентов термического расширения, а также хорошая адгезия и высокая диэлектрическая прочность.

Для успешного проведения таких технологических операций по изготовлению матричных фотодиодных структур, как фотолитография, травление, ионное легирование пригодны только ровные планарные структуры.

Поэтому определение условий, необходимых для получения гладкой поверхности пассивирующего покрытия теллурида кадмия, представляет большой интерес.

Методики исследования

Исследования поверхности перед и после нанесения пассивирующих покрытий проводили на образцах эпитаксиальных слоев $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках $Cd_{0.06}Zn_{0.94}Te$, ориентированных в направлении $\langle 111 \rangle$ (угол разориентации не

более 30'). Эпитаксиальные слои $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ имели p -тип проводимости, толщина слоев не превышала 15 – 20 мкм.

Морфологию и рельеф поверхности исследовали при помощи оптического микроскопа «Микро 200» фирмы Planag с увеличением в пределах от 50 до 1000 – крат, что давало возможность оценивать размеры дефектов поверхности и величину микрорельефа.

Планарность (плоскостность) поверхности структур $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te/Cd_{0.06}Zn_{0.94}Te$ оценивали методом снятия профилограмм на стенде высокоточного измерения и картирования плоскости эпитаксиальных слоев (ЭС). Основу стенда составляет конфокальный профилометр с блоками управления PL_ш. Структуру помещали на предметный столик профилометра, перемещающийся по осям (X, Y) в диапазоне 20 мм с разрешением 1 мкм. Набор значений Z по профилю поверхности получали направленным сканированием ЭС вдоль оси Z через конфокальную глубину при начальной фокусировке камеры в центре структуры. С помощью профилограмм в двухмерной проекции оценивали плоскостность поверхности и характер микрорельефа ЭС КРТ, а также тип и форму дефектов роста.

Для исследования кристаллографической полярности эпитаксиальной структуры применяли селективный травитель, представляющий собой смесь 47% – ной фтороводородной кислоты и 50% – ного раствора хромового ангидрида (2:3). В результате селективного травления на поверхности (111)Cd появлялись фигуры травления (равносторонние треугольники), тогда как на стороне (111)Te ямки травления не возникали.

Пассивирующее покрытие CdTe наносилось на поверхность ЭС КРТ методом «горячей стенки» (термическим испарением в вакууме) [4, 5]. Отличительной чертой метода является наличие канала с нагреваемыми стенками, расположенного между испаряющимся источником и эпитаксиальной структурой, на которую происходит напыление. Это позволяет повысить однородность напыляемых слоев и степень их монокристалличности. При исследовании температура в зоне источника составляла 770 К, в зоне подложки поддерживалась равной ~ 390 К. Превышение указанного значения вызывало испарение ртути из твердого раствора КРТ, и, как следствие, изменение состава ЭС. Давление в реакторе поддерживали на уровне $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ Па.

С целью повышения адгезии теллурида кадмия к эпитаксиальной поверхности КРТ перед нанесением пассивирующего покрытия структуру обезжировали в органических растворителях (ацетон, толуол) и протравливали в смеси кислот HCl + HNO₃ в течение 3 с для удаления адсорбированных примесей и выравнивания поверхности, затем промывали в деионизованной воде и сушили на центрифуге.

Толщину полученных слоев CdTe контролировали с помощью ИК спектрофотометра фирмы «Shimadzu». После измерения спектральных характеристик оптического отражения проводили их обработку и расчет оптической толщины ПП теллурида кадмия по регистрируемым минимумам отражения с использованием формулы:

$$nd = k\lambda / 4,$$

где $k = 1, 3, 5, \dots$, λ – длина волны, взятая в минимальной точке спектрального отражения, мкм; nd – оптическая, d – геометрическая толщины; n – коэффициент преломления (для CdTe $n = 2.67$ [1]). В связи с тем, что для создания качественной фотодиодной структуры толщина ПП должна составлять не менее 0.7 мкм и не более 1.2 мкм, для исследования подбирали структуры с толщиной пассивирующего слоя 0.9 ± 1 мкм.

Исследование однородности характеристик фоточувствительных элементов матричных фотоприемных устройств (МФПУ) проводили на стендах измерения основных фотоэлектрических параметров многорядных и матричных фотоприемников. При исследовании многорядных фотоприемных устройств сканирующего типа анализировали напряжение сигнала и напряжение шума тестовых фоточувствительных элементов (ФЧЭ). Для матричных фотоприемников смотрящего типа исследовали картину однородности сигналов ФЧЭ по всей площади матрицы.

Результаты и их обсуждение

Исследования ростовой поверхности КРТ показали, что для эпитаксиальных слоев $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ характерны следующие дефекты: капли раствора–расплава размером до 8 мкм; кратеры – локальные углубления с визуально наблюдаемым переходом от поверхности в толщину эпитаксиального слоя; ямки с плоским дном, поры и их скопления в определенной области поверхности ЭС до 50 на 1 мм²; дефекты отжига – следы взаимодействия капель жидкой фазы с поверхностью, возникающие во время отжига при определенных условиях; мелкие серебристые (из-за осаждения примесей) капли и дорожки мелких

капель; дефекты роста в виде шестигранников, а также нарушение плоскостности поверхности эпитаксиального слоя.

Исследование поверхности структур после нанесения ПП CdTe позволило определить, что такие нарушения поверхности ЭС, как капли раствора–расплава, шестигранные ростовые дефекты, мелкие капельки с осевшей на них

примесью, ямки с плоским дном полностью наследуются пассивирующим слоем, в то время как выступы, поры, дефекты отжига и кратеры частично сглаживаются при формировании пленки CdTe. В таблице 1 систематизированы результаты влияния дефектов ростовой поверхности ЭС на морфологию ПП.

Таблица 1 – Влияние дефектов поверхности ЭС $Cd_xHg_{1-x}Te$ на качество ПП CdTe.

Тип дефекта	Высота/глубина, мкм	Диаметр, мкм	Влияние на ПП
Капли раствора–расплава	5 – 8	8	Наследуются
Кратеры	2 – 5	3 – 6	Сглаживаются
Ямки с плоским дном	7 – 10	4 – 6	Наследуются
Поры	1 – 2	1	Сглаживаются
Дефекты отжига	–	5 – 8	Сглаживаются
Мелкие серебристые капли	1 – 3	2 – 3	Наследуются
Шестигранные дефекты роста	2 – 4	3 – 5	Наследуются
Выступы	4	5	Сглаживаются
Неплоскостность	4 – 8	–	Наследуется

Установлено, что дефекты ЭС КРТ, в особенности их скопления протяженностью порядка десятков микрометров, являются одной из важнейших причин неравномерного нанесения ПП CdTe на поверхность структуры, которое возникает вследствие различия коэффициентов прилипания теллурида кадмия к дефектной и бездефектной областям поверхности ЭС. На дефектных участках поверхности заметно ухудшается адгезия теллурида кадмия, что приводит к образованию свободного пространства («пузыря») между поверхностью ЭС КРТ и пассивирующим слоем. Химические связи на поверхности КРТ в местах образования «пузырей» оборваны, поэтому в запрещенной зоне полупроводника возникают дополнительные энергетические уровни, которые проявляют себя в качестве ловушек, центров прилипания и рекомбинации носителей заряда. При соответствующих условиях (увеличение интенсивности света, понижение или повышение температуры) возникшие на границе гетероперехода $Cd_xHg_{1-x}Te/CdTe$ (полупроводник–пассивирующий слой) ловушки и уровни прилипания носителей заряда превращаются в центры рекомбинации. Скорость рекомбинации носителей заряда в месте контакта ПП и ЭС КРТ возрастает, что приводит к нарушению электрической стабильности границы раздела полупроводник–пассивирующий слой, увеличению токов утечки и связанных с ними шумов. В некоторых случаях возможна также инверсия типа проводимости ЭС вблизи гетероперехода $Cd_xHg_{1-x}Te/CdTe$ [4]. Возникновение в области, прилегающей к гетеропереходу, отдельных

участков проводимости n -типа приводит к формированию большой величины объемного заряда на границе, что существенно увеличивает изгибы энергетических зон и в дальнейшем приводит к высоким токам утечки и отказу прибора.

При одинаковых режимах процесса нанесения ПП на поверхность слоев КРТ, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках $Cd_yZn_{1-y}Te$ (111), получают покрытия двух типов: 1) зеркальное, относительно толстое и 2) «матовое», неравномерно распределенное по поверхности структуры. За стандартное время выращивания ПП 15 мин толщина зеркального покрытия достигала ~ 1.4 мкм, тогда как толщина «матового» варьировалась и была в несколько раз меньше (0.15 – 0.5 мкм). При наличии двойников на одной структуре наблюдались покрытия обоих типов с четкой границей между ними.

Методом селективного травления было установлено, что зеркальное покрытие возникает на стороне (111)Te ЭС КРТ, в то время как на стороне (111)Cd осаждается тонкое и неоднородное по толщине «матовое» покрытие. Типичные спектры оптического отражения, характерные для зеркального (рис. 1а) и матового (рис. 1б) покрытий, приведены на рис. 1.

Полученные результаты можно объяснить тем, что компоненты паровой фазы Cd и Te_2 , образующиеся в реакторе при испарении источника CdTe, имеют различные коэффициенты поверхностной адсорбции, и это приводит к различию в скорости нанесения и характеристиках пассивирующего покрытия. Указанные различия особенно сильно проявляются при нанесении ПП на структуры

$Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_yZn_{1-y}Te$, ориентированные в направлении $\langle 111 \rangle$. При температуре источника $T_{ист} = 770$ К, оптимальной с точки зрения качества ПП, и расстоянии между источником и подложкой 60 см скорость осаждения $CdTe$ на поверхности $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ (111)Te составляет 0.093 ± 0.001 мкм/мин, на поверхности $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ (111)Cd – 0.022 ± 0.005 мкм/мин, т.е. на стороне (111)Te скорость осаждения ~ в 4 раза выше, чем на

стороне (111)Cd.

После проведения дальнейших технологических операций зеркальные покрытия позволяли получать фотодиодные матричные устройства с высокими параметрами, тогда как «матовые» покрытия были неблагоприятны для этой цели, а при толщине менее 0.3 мкм становились совершенно непригодными для использования в технологическом процессе производства МФПУ.

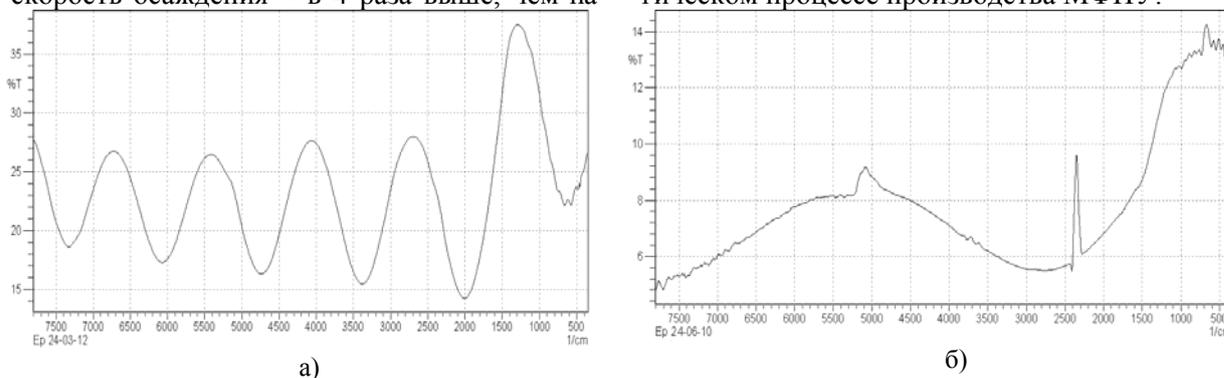


Рис. 1. Спектры оптического отражения от ПП $CdTe$ на поверхности ЭС КРТ: а) сторона (111)Te, толщина покрытия 1.4 мкм; б) сторона (111)Cd, толщина покрытия 0.34 мкм.

Результаты измерений фотоэлектрических характеристик МФПУ показывают, что резкое увеличение шума, которое влечет за собой уменьшение полезного сигнала, заметно ухудшает чувствительность прибора. На рис. 2 изображены диаграммы сигналов фоточувствительных элементов МФПУ на основе многорядной матрицы формата 4x288. Видно, что элементы с относительно высоким напряжением шума имеют сравнительно низкое напряжение сигнала (рис. 2а: элементы ряда А №№ 25, 39, 48, 59, 126).

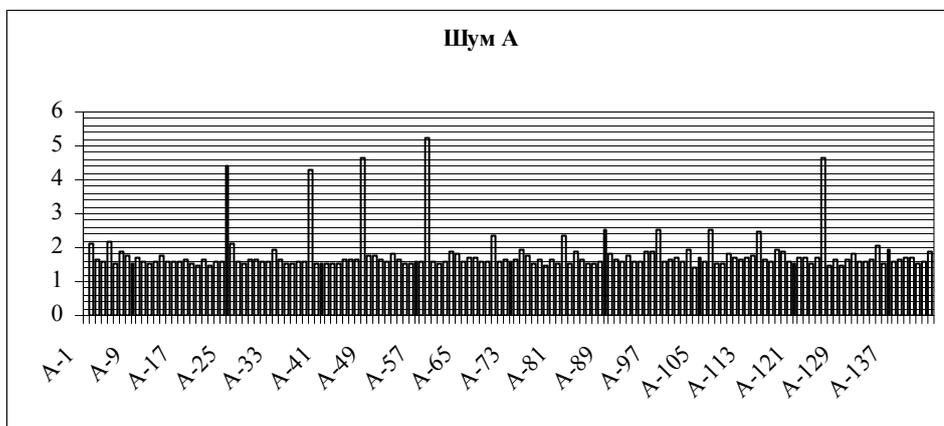
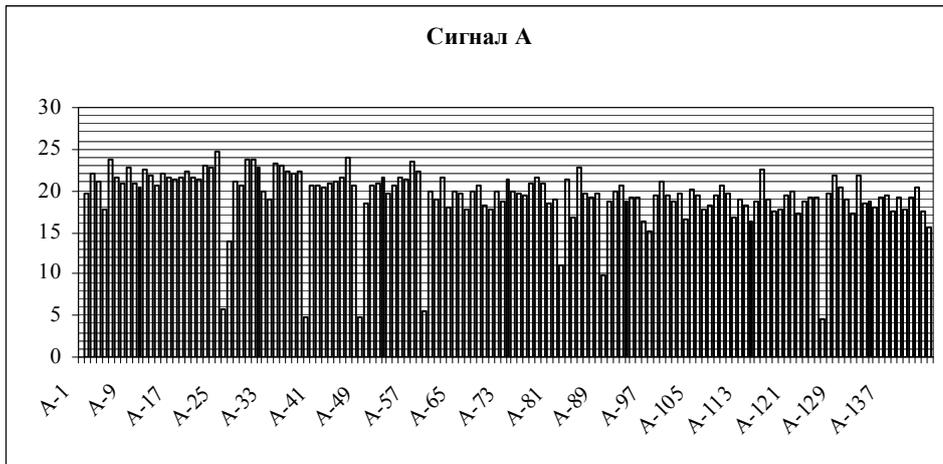
Исследование фотоэлектрических характеристик матричных фотодиодов МФПУ смотрящего типа наглядно продемонстрировало, что ростовые дефекты структуры $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te/Cd_{0.06}Zn_{0.94}Te$ являются причиной неоднородности сигналов ФЧЭ. Картина интегральной оценки однородности фотоэлектрических сигналов элементов матрицы формата 384x288 показала, что в местах крупных шестигранных ростовых дефектов (выявленных при визуальном контроле поверхности ЭС и хорошо заметных на профилограмме структуры до изготовления матрицы) появляются фотоэлектрические дефекты в виде темных пятен. При этом наблюдается полное совпадение конфигурации и геометрического расположения ростовых дефектов на профилограмме структуры и электрических дефектов на поверхности изготовленной матрицы. На рис.3 представлено наложение фотоэлектрических дефектов, выявленных по картине интегральной оценки матрицы формата 384x288, на профилограмму структуры

$Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te/Cd_{0.06}Zn_{0.94}Te$, отражающую расположение дефектов ростовой поверхности.

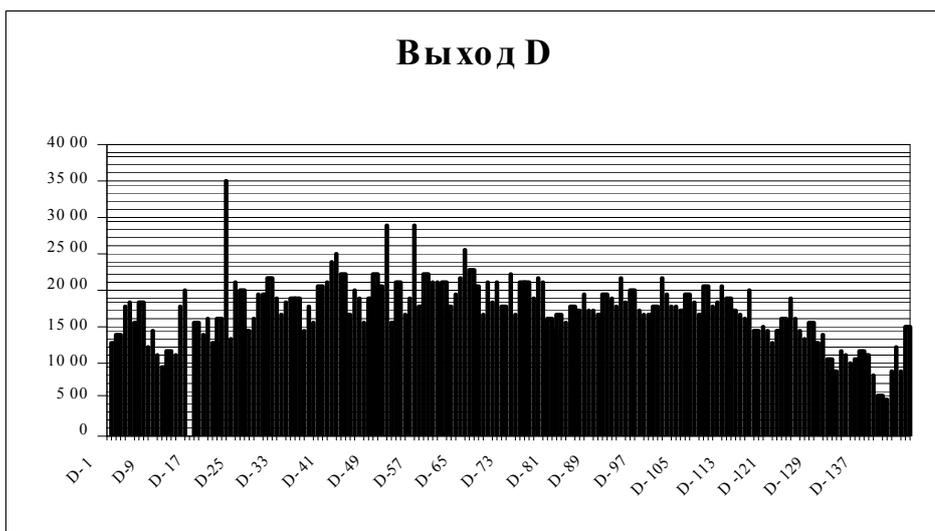
Причиной неоднородности характеристик и дефектности отдельных элементов матрицы может быть, помимо поверхностных дефектов, неплоскостность поверхности ЭС КРТ, которая оказывает отрицательное воздействие на технологические процессы изготовления матричных фоточувствительных элементов, особенно на фотолитографию и компрессионную сварку (стыковку) фотодиодной матрицы индиевыми столбчатыми контактами с кремниевыми схемами обработки сигнала. Во время процесса фотолитографии при выполнении операций совмещения и экспонирования неплоскостность поверхности приводит к искажению рисунка фотодиодной матрицы. Короткое замыкание и отсутствие контакта между индиевыми столбиками являются следствиями неодинаковых условий во время стыковки для индиевых столбиков, находящихся на плоской и искривленной поверхностях ЭС КРТ. Индиевые столбики, сформированные на выпуклой поверхности, в момент компрессии первыми достигнут индиевых контактов кремниевого мультиплексора и сильнее расплющатся под давлением, чем столбики, расположенные на плоской поверхности ЭС, что приведет к короткому замыканию. Если столбчатые контакты, находящиеся на вогнутой поверхности, не коснутся индиевых столбиков мультиплексора, то электрический контакт между матрицей и мультиплексором будет отсутствовать. Отсутствие контакта также наблюдается и в

том случае, если индиевый столбик оказывается в ячейке с плоским дном. На диаграмме фотоэлектрических параметров тестовых фоточувствительных элементов МФПУ формата

4x288 (рис. 2б) короткое замыкание характеризуется нулевым выходом (элемент 16 D), отсутствие контакта – максимальным значением выхода (элемент 22 D)



а



б

Рис. 2. Диаграммы фотоэлектрических параметров тестовых фоточувствительных элементов МФПУ формата 4x288 структуры CdTe/ Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te/Cd_{0.06}Zn_{0.94}Te (Эр24-10-7):
а – для ряда А; б – для ряда D.

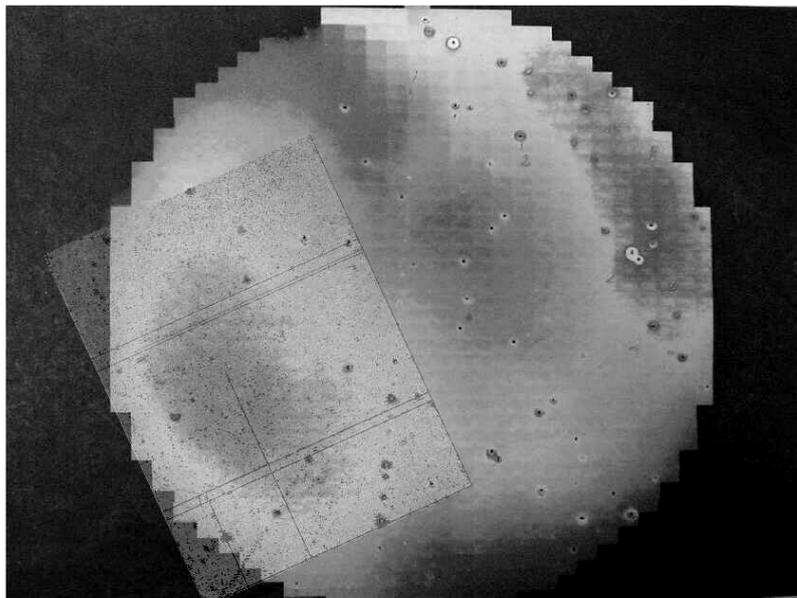


Рис. 3. Наложение изображения интегральной оценки матрицы формата 384x288 на профилограмму структуры $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}/\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{Te}$ (Эр 23-12-01)

Заключение

Результаты исследования морфологии, рельефа и планарности эпитаксиальных структур, выращенных методом жидкофазной эпитаксии, показали, что поверхностные дефекты и непланарность ЭС КРТ являются причинами нарушения электрической стабильности границы раздела полупроводник–пассивирующий слой. Дефекты эпитаксиальной структуры трансформируются в электрические дефекты отдельных фоточувствительных элементов МФПУ, снижая эффективность работы фотоприемного устройства в целом. Принимая во внимание трудности получения совершенных по структуре монокристаллических слоев КРТ, необходимо перед изготовлением МФПУ тщательно проводить входной конт-

роль и отбраковку структур с большим количеством дефектов, особенно, если скопления дефектов располагаются в центре эпитаксиальной структуры, выбирая для расположения матриц области с минимальным количеством дефектов роста.

Показано также, что для успешного использования эпитаксиальных структур $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$ в технологическом процессе создания МФПУ с нанесением пассивирующего покрытия CdTe методом «горячей стенки» необходимо выбирать подложки, ориентированные в плоскости (111)Te, укомплектованной в решетке сфалерита атомами теллура, которая наиболее благоприятна для роста пассивирующего покрытия CdTe с высокими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Матричные фотоприемные устройства среднего и дальнего инфракрасного диапазонов спектра на основе фотодиодов из $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / В. И. Стафеев, К. О. Болтарь, И. Д. Бурлаков, В. М. Акимов, Е. А. Климанов, Л. Д. Сагинов, В. Н. Соляков, Н. Г. Мансветов, В. П. Пономаренко, А. А. Тимофеев, А. М. Филачев // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 10. – С. 1257–1265.
2. Properties of passivant films on CdHgTe - interaction with the substrate / G .D. Davis [et al.] // Proc. SPIE. – 1981. – Vol. 285. – P. 126–134.
3. Knowles, P. Mercury Cadmium Telluride Detectors for Thermal Imaging / P. Knowles // GEC Journal of Research. – 1984. – Vol. 2, № 3. – P. 141–156.
4. Пат. 55507 РФ, МКИ H01 L21/306. Установка нанесения пассивирующего диэлектрика / И. Д. Бурлаков, С. В. Головин, А. С. Кашуба. – № 200611005 ; заявлено 28.03.06 ; опубл. 10.08.06, Бюл. № 29. – 4 с.
5. Исследование процесса нанесения пассивирующих покрытий CdTe на эпитаксиальные слои $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ для создания фотоприемников ИК-диапазона / В. В. Арбенина, Т. В. Данилова, А. С. Кашуба, Е. В. Пермикина // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 5. – С. 47–51.

СЛОЖНЫЕ ДОПИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ НИОБИЯ С ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

*В.В. Коновалова, аспирант, **Р.М. Закалюкин, доцент,

*Д.В. Дробот, заведующий кафедрой, В.В. Фомичев, проректор по научной работе

* кафедры Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова

** кафедры Электротехники, электроники и микропроцессорной техники

им. А.В. Нетушила

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: v_konovalova@mail.ru

В системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) синтезированы и охарактеризованы новые соединения $\text{Li}_6\text{MnNb}_4\text{O}_{14}$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$). Найдены удельная проводимость и энергия активации каждого соединения, а также образца $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, легированного оксидом титана. Произведено сравнение спектров ИК поглощения исследуемых соединений и изотопозамещенных по литию и цинку образцов $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$.

Ключевые слова: литий цинк ниобат, литий магний ниобат, ионная проводимость.

В настоящее время одной из актуальных задач химии твердого тела является получение новых твердотельных ионопроводящих материалов с высокой ионной проводимостью. Особое значение имеют суперионные соединения с проводимостью по ионам лития, т.к. до сих пор существуют проблемы в технологии получения компактных и безопасных литиевых аккумуляторов, а также в улучшении их качеств. Суперионные проводники занимают особое место в сфере промышленного производства материалов для народного хозяйства и социальной сферы. Основными потребителями редкометаллической продукции являются наиболее динамично развивающиеся секторы промышленности: элементная база микропроцессорной техники, микроэлектроника, конструкционные материалы авиационной, космической, подводной техники, ядерно-энергетический комплекс и т.д. Перспективные материалы с необходимыми характеристиками могут быть получены в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (где $M = \text{Zn}, \text{Mg}$).

Фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ подробно описаны: установлено существование четырех фаз: Li_3NbO_4 [1], $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ [2], LiNb_3O_8 [3] и $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$ [4], причем $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ является классическим представителем нелинейнооптических материалов [5]. В двойной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}$ также установлено существование четырех фаз: Li_6ZnO_4 [6], Li_4ZnO_3 [7], Li_2ZnO_2 [8], $\text{Li}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$ [9]. В двойной системе $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ описаны четыре фазы: $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ и ZnNb_2O_6 [10], $\text{Zn}_7\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ [11], $\text{Zn}_2/3\text{Nb}_{34/3}\text{O}_{29}$ [12]. В двойной системе $\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ описаны пять фаз: $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$ [13], $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [14], MgNb_2O_6 [15], $\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ [16] и $\text{Mg}_{0.66}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}$ [17].

В тройной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

описан сложный оксид LiZnNbO_4 тетрагональной сингонии со структурой, производной от шпинели [18]. В тройной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ описан сложный оксид $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ ромбической сингонии [19].

Работа посвящена разработке метода синтеза и исследованию свойств ранее не описанных фаз в системах $\text{Li}-\text{Zn}-\text{Nb}-\text{O}$ ($\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$) и $\text{Li}-\text{Mg}-\text{Nb}-\text{O}$ ($\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$).

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали карбонат лития Li_2CO_3 , оксид цинка ZnO , оксид ниобия Nb_2O_5 и оксид титана TiO_2 (все реагенты квалификации «ОСЧ»). Шихта для получения соединений $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$ приготовлена из предварительно полученных двойных и тройных оксидов LiNbO_3 , Li_3NbO_4 , LiZnNbO_4 или $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$, идентификацию которых проводили методом рентгенофазового анализа с привлечением компьютерной базы данных PCPDFWIN. Оценку интенсивности линий на полученных рентгенограммах проводили по 100-балльной шкале, а для расчёта параметров решётки использовали пакет GSAS с интерфейсом EXPGUI. Был проведен полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм методом Ритвельда с учетом известных структур.

При получении $\text{Li}_6\text{MnNb}_4\text{O}_{14}$ (где $M = \text{Zn}, \text{Mg}$) метаниобат лития $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ брали с 5%-ым недостатком, так как при стехиометрическом соотношении исходных компонентов образовывался двухфазный образец, содержащий $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$. Для синтеза образца 95mol.% $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ + 5mol.% TiO_2 использовали полученный $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ и оксид титана. Механические смеси исходных реа-

гентов тщательно перемешивали с этиловым спирте в яшмовой ступке, а затем прессовали в таблетки при давлении 4 МПа. Отжиг проводили в муфельной печи при температуре 1050 °С в течении 100 часов с последующей закалкой в жидкий азот.

Полученные фазы идентифицированы методами высокотемпературного рентгенофазового анализа (дифрактометр «Shimadzu XDR-6000» с излучением $\text{Cu K}\alpha$, графитовым монохроматором и высокотемпературной приставкой НА 1001). Интенсивности рентгеновских рефлексов записывали при температурах от 25°С до 1100°С в диапазоне углов 2θ от 6° до 60°, с шагом 0.02° и усреднением в точке 1 секунда.

Дифференциально-термический анализ (дериватограф «Ulvak Sinku-Riko TA 7000») выполнен в интервале температур от 20 до 1200°С со скоростью нагрева ~5°С/мин, эталоном служил оксид алюминия.

Электрофизические измерения проводили методом импедансной спектроскопии (RLC-метр «Agilent 4284 А»). Образцы, приготовленные по керамической технологии, имели вид таблеток толщиной 1.6 мм и диаметром 14 мм, электроды графитовые. Измерения проводили на воздухе в интервале температур 25–300°С (для цинковых образцов) или 25–700°С (для магниевого образца) и диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц.

Спектры ИК поглощения зарегистрированы на ИК Фурье-спектрометре (Bruker,

Equinox 55) в области до 100 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с КВг или суспензии в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке. Разрешение – 0.5 см^{-1} , число сканов – 32.

С целью корректного отнесения зарегистрированных полос к колебаниям различных катионных подрешеток были получены образцы $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, изотопозамещенные по литию ($^6\text{Li} - ^7\text{Li}$) и цинку ($^{65}\text{Zn} - ^{68}\text{Zn}$). Для синтеза изотопозамещенных образцов использовали Li_2CO_3 и ZnO с содержанием основного изотопа не менее 95 ат.%.

Химический анализ проводили на спектрометре с индукционной плазмой (JY-38P фирмы Jobin Yvon, Франция), оснащенном монохроматором с линейной дисперсией 0.56 нм/мм, высокочастотным (27.12 МГц) генератором мощностью 1.5 кВт и фотоэлектрической регистрацией интенсивности излучения спектров. При выполнении анализа последовательно измеряли интенсивность аналитических линий лития, цинка и ниобия в растворах сравнения и подготовленных для анализа растворах проб. Анализ выполнен Испытательным аналитико-сертификационным центром ГИРЕДМЕТА.

Обсуждение результатов

Установлено, что получены однофазные образцы состава $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$. Рентгенограммы полученных фаз представлены на рис. 1 и 2.

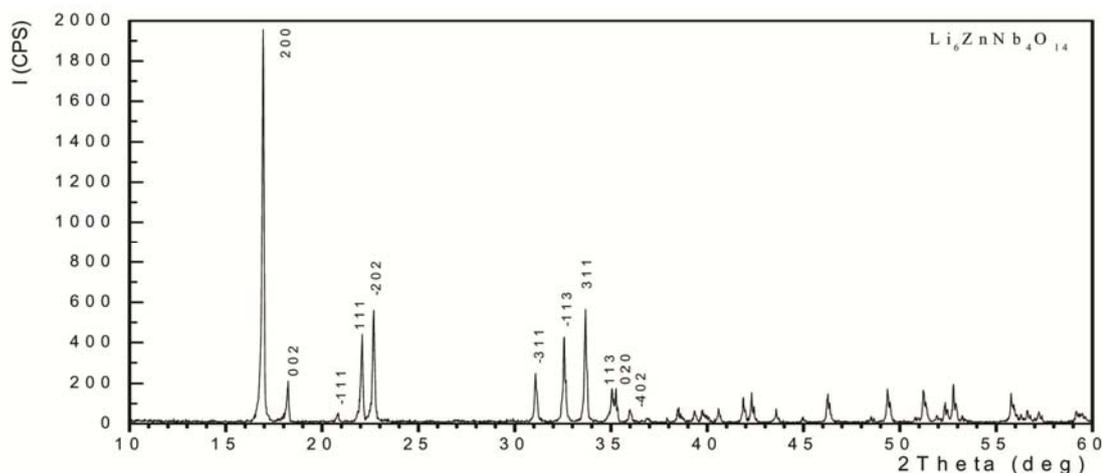
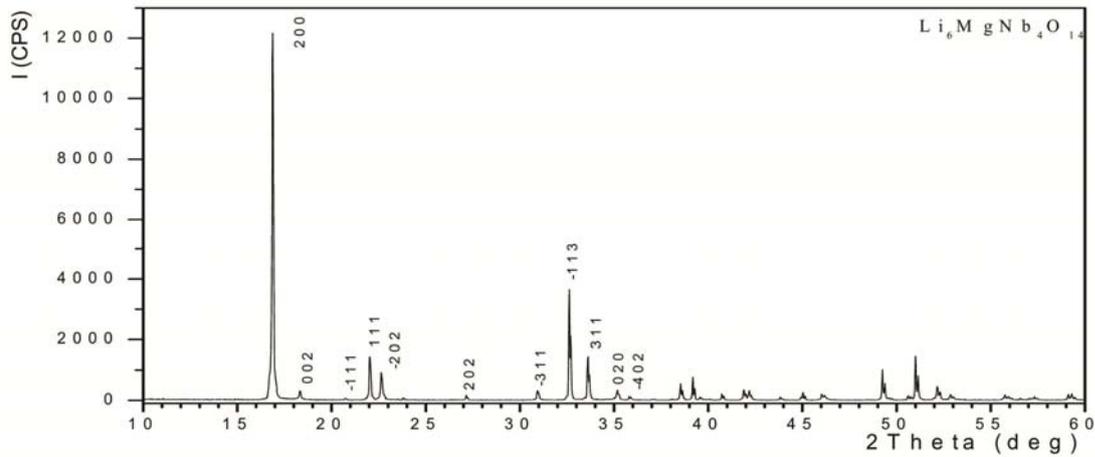


Рис. 1. Рентгенограмма $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$.

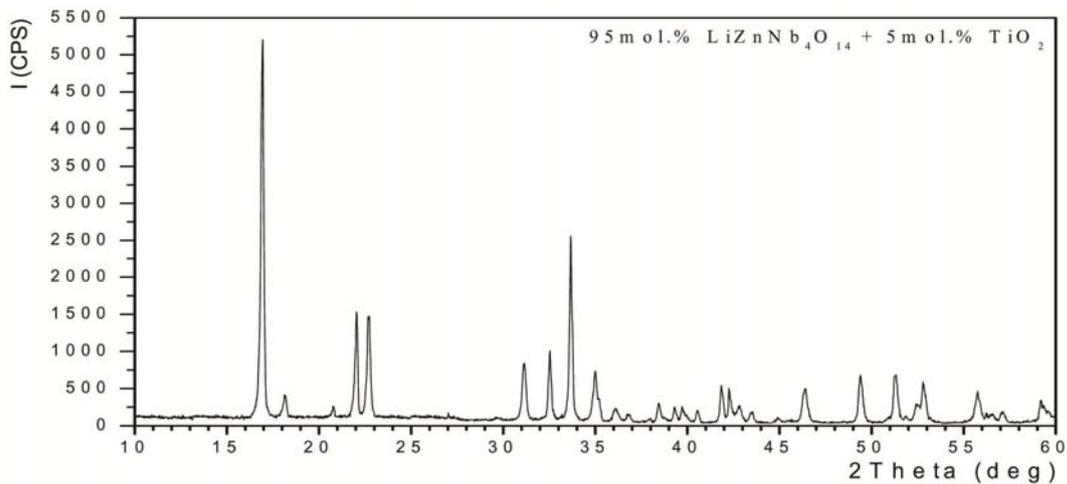
Химический анализ полученного образца $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ показал совпадение с рассчитанным стехиометрическим составом. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Соединение $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ было пролеги-

ровано оксидом титана TiO_2 в количестве 5 мол.%. Отсутствие на рентгенограмме образца пиков, соответствующих оксиду титана, говорит о том, что последний полностью вошел в кристаллическую решетку $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ (рис. 3).

Рис. 2. Рентгенограмма $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$.Таблица 1. Химический анализ соединения $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$

Катион	Nb	Zn	Li
Теоретическое значение, масс.%	52.90	9.30	5.93
Практическое значение, масс.%	52.3 ± 0.8	9.5 ± 0.3	5.9 ± 0.2

Рис. 3. Рентгенограмма 95mol.% $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ + 5mol.% TiO_2 .

Данные термогравиметрического исследования (рис. 4) позволили заключить, что соединение $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ существует при температуре выше $904 \pm 5^\circ\text{C}$, испытывает необратимый фазовый переход при $958 \pm 5^\circ\text{C}$, плавится конгруэнтно при $1145 \pm 5^\circ\text{C}$. При охлаждении до $843 \pm 5^\circ\text{C}$ фаза распадается на исходные вещества. Закалка от температуры выше 960°C ведет к получению рассматриваемой фазы в метастабильном состоянии при комнатной температуре.

По результатам термогравиметрического исследования образца, содержащего 95mol.% $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ + 5mol.% TiO_2 , можно сказать, что легирование соединения $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ оксидом титана незначительно увеличивает температуру фазового перехода (до 971°C) и уменьшает температуру плавления (до 1125°C).

Термогравиметрическое и высокотемпературное рентгеновское исследования образца

$\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$ показали, что соединение при нагреве до 1100°C не претерпевает фазовых превращений. Рентгенограмма при температуре 1100°C содержит наряду с отражениями исследуемого соединения рефлексы, присущие фазам $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ и $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$, что свидетельствует об инконгруэнтном характере плавления соединения.

Для механической смеси исходных соединений Li_3NbO_4 , LiNbO_3 , LiZnNbO_4 , соответствующей составу $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, высокотемпературный РФА показал наличие взаимодействия уже при 650°C с образованием незначительного количества неидентифицированного соединения, которое распадается при 950°C с образованием $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$. Соединение $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ при температуре 1050°C претерпевает полиморфный переход, что соответствует очень слабому эффекту на дериватограмме и фиксируется изменением дифрактограммы.

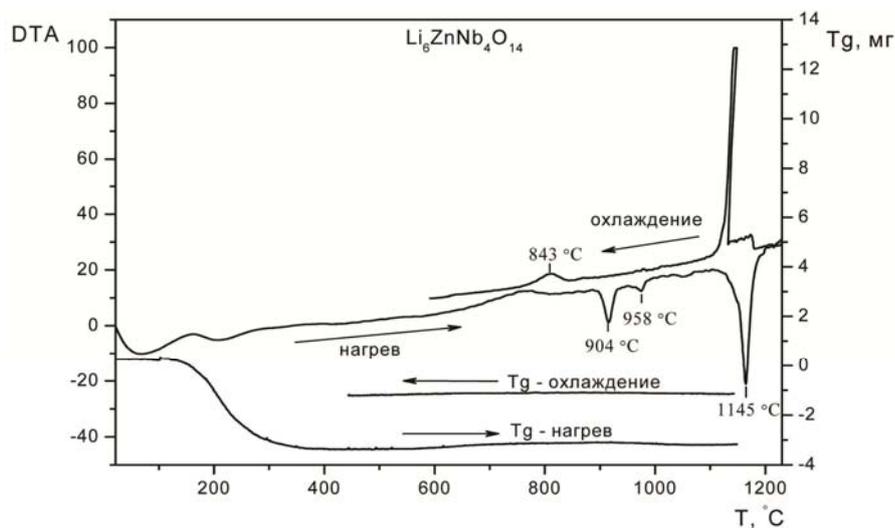


Рис. 4. Дериватограмма $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$.

Методом полного комплексного импеданса определили активное сопротивление керамических образцов $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, 95mol.% $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ + 5mol.% TiO_2 , $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$. В качестве легирующей добавки был выбран оксид титана. Поскольку степень окисления титана (+IV) ниже степени окисления ниобия (+V), это может создать дополнительные вакансии по

кислороду, и, следовательно, увеличить значение IV удельной ионной проводимости фазы.

На рис. 5 представлен годограф фазы $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ при температуре 300°C. Объемное сопротивление R_v образца нашли по пересечению двух дуг окружностей с осью R – действительной части импеданса.

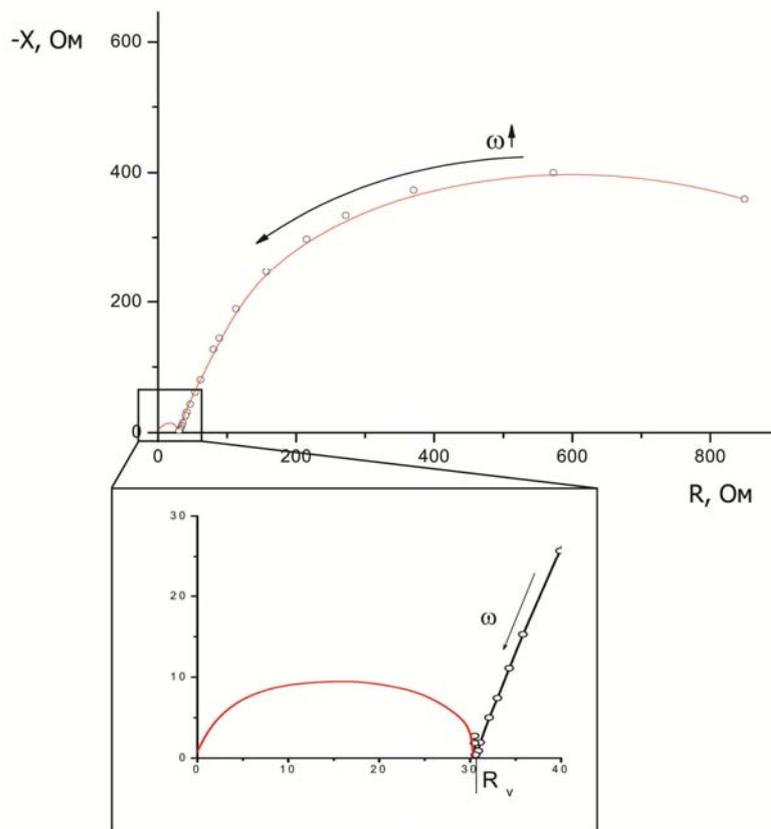


Рис. 5. Годограф импеданса $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ при 300°C.

По температурной зависимости проводимости исследуемых образцов (уравнение Аррениуса-Френкеля) определили энергии их

активации (рис. 6 и 7).

Удельная проводимость и энергия активации для каждого образца представлены в табл. 2.

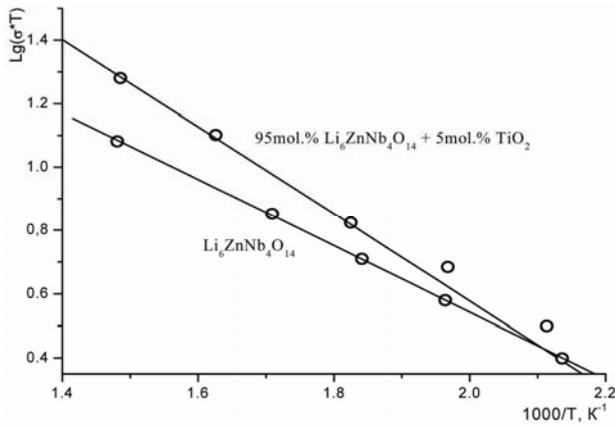


Рис. 6. Температурная зависимость проводимости $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ и 95mol.% $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ + 5mol.% TiO_2 .

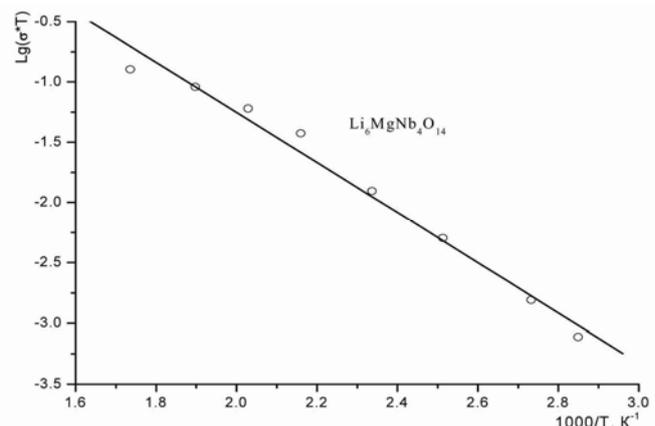


Рис. 7. Температурная зависимость проводимости $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$.

Таблица 2. Электрофизические характеристики керамических образцов

Образец	Удельная проводимость $\sigma_{уд}$, См/см	Энергия активации E_a , эВ
$\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.16 ± 0.01
95mol.% $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ + 5mol.% TiO_2	$2.1 \cdot 10^{-2}$	0.27 ± 0.01
$\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	0.30 ± 0.01

Сравнение спектров ИК поглощения исследуемых соединений и изотопозамещенных образцов показывает, что практически

все полосы поглощения фазы $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$ (рис. 8) смещены в высокочастотную область на $8\text{--}12 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$.

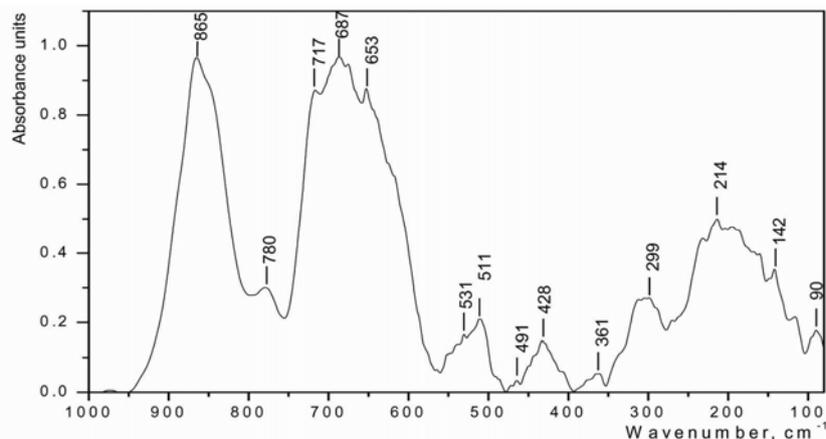


Рис. 8. Спектры ИК поглощения $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$.

В то же время, сравнение изотопозамещенных по литию и цинку образцов позволяет разделить всю спектральную область колебаний ниобатов на две части. В высокочастотной области (выше 600 см^{-1}) зарегистрированы полосы поглощения, не испытывающие изотопического эффекта при замене изотопов лития или цинка. Эти полосы отнесены к преимущественно валентным колебаниям ниобий-кислородной подрешетки кристалла. В длинноволновой области спектра зарегистрированы изменения колебательных частот, которые позволяют отнести соответствующие полосы к колебаниям различных катионных подрешеток. При замене цинка-65 на цинк-68 изотопический эффект демонстрируют полосы при $620\text{--}570$ и 540 см^{-1} . Изотопозамещение по литию приводит к сдвигу полос при $520\text{--}515$,

$365\text{--}353 \text{ см}^{-1}$. Полоса при $448\text{--}435\text{--}425 \text{ см}^{-1}$ чувствительна к изотопозамещению как по литию, так и по цинку в спектрах по ряду ${}^6\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14} - {}^7\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14} - {}^6\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$. При переходе к соединению магния этой полосе соответствует частота колебания 433 см^{-1} . Судя по всему, эта полоса отвечает сложному колебанию с участием всех легких катионов. Помимо прочего, в соединении магния отчетливо зарегистрированы полосы с частотами 299 и 214 см^{-1} . В спектрах образцов с цинком им соответствуют размытые полосы при ~ 315 и 210 см^{-1} . Измеренные значения частот колебаний катионов литиевой подрешетки согласуются с полученными значениями ионной проводимости по литию [20, 21]. Повышение частот колебаний в спектре магниевой фазы согласуется с понижением ионной проводимости

при замене цинка на магний.

Выводы

Синтезированы сложные оксиды ниобия состава $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$, $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, а также $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, допированный оксидом титана (5 % мол.). Выполнено комплексное исследование полученных фаз. Результаты электрофизических исследований свидетельствуют о наличии у всех фаз катионной проводимости. Переход от соединения магния к цинку ведет

к заметному росту проводимости. Частичное гетеровалентное замещение в структуре $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ на титан приводит к дальнейшему росту проводимости. Полученные изменения в значениях проводимости и энергии активации коррелируют с частотами колебаний катионных подрешеток.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 07-03-01054а.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Blasse, G. New types of cation order in the structure of Li_3SbO_4 and Li_3NbO_4 / G. Blasse // Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine chemie. – 1963. – Vol. 326. – P. 44.
2. Abrahams, S. C. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal x-ray diffraction study at 24C / S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – Vol. 27. – P. 997.
3. Lundberg, M. The crystal structure of LiNb_3O_8 / M. Lundberg // Acta chem. scand. – 1971. – Vol. 25, № 9. – P. 3337.
4. Powder Diffraction File Card №300757, International Center for Diffraction Data, 1601 Park Ln., Swartmore, PA 19081
5. Веневцев, Ю. Н. Сегнетомагнетики / Ю. Н. Веневцев, В. В. Гагулин, В. Н. Любимов. – М.: Наука, 1982. – 224 с.
6. Untenecker, H. Ein neues oxozincat: Li_6ZnO_4 / H. Untenecker, R. Hoppe // Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine chemie. – 1987. – Vol. 551. – P. 147–150.
7. Jansen, M. Zur kenntnis der Systeme $\text{Li}_2\text{O}/\text{CoO}$ und $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ / M. Jansen, P. Kastner, R. Hoppe // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1975. – Vol. 414. – P. 69–75
8. Electrical properties of ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}$ / K. Tsukamoto [et al.] // J. Mater. Sci. – 1984. – Vol. 19, № 8. – P. 2493.
9. Henseler, U. $\text{Li}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$ eine neue defektvariante der flussspatstruktur verzwilligung und systematische verwaxhsung mit Li_6ZnO_4 / U. Henseler, M. Jansen // Zeitschrift fuer Kristallographie – 1999. – Vol. 214. – P. 550–557.
10. Pollard, A. J. Note on the system niobium oxide–zinc oxide / A. J. Pollard // J. Amer. Ceram. Soc. – 1961. – Vol. 44, № 12. – P. 630.
11. Harrison, R. W. The formation of a zinc oxide – niobium pentoxide spinel / R. W. Harrison, E. J. Delgrosso // J. Electrochem. – 1963. – Vol. 110, № 3. – P. 205.
12. Norin, R. Note on the phase composition of the $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ system / R. Norin, B. Dahlen // Acta chem. scand. – 1969. – Vol. 23, № 12. – P. 1826.
13. Powder Diffraction File Card №832116, International Center for Diffraction Data, 1601 Park Ln., Swartmore, PA 19081.
14. Powder Diffraction File Card №381459, International Center for Diffraction Data, 1601 Park Ln., Swartmore, PA 19081.
15. Abbattista, F. Ricerca sui metaniobati MgNb_2O_6 , MgNb_2O_6 e sui rispettivi prodotti di riduzione $\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$ e $\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$ / F. Abbattista, P. Rolando // Annali di chimica. – 1971. – Vol. 61, № 196. – P. 196–205.
16. Kasper, H. Die Tripseudobrookitphasen $\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ und $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, ein neuer strukturtypus, und die lichtabsorption von Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} im pseudobrookit- und tripseudobrookitgitter / H. Kasper // Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine chemie. – 1967. – Vol. 354. – P. 208–214.
17. Norin, R. Note on the Phase Composition of the $\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ System / R. Norin, C.-G. Arbin, B. Noland // Acta Chem. Scand. – 1972. – Vol. 26, № 8. – P. 26.
18. Relationship between crystal structure and electric properties for lithium-containing spinels / C. Gonzalez [et al.] // Materials Research Bulletin. – 1994. – Vol. 29, № 8. – P. 903–910.
19. Synthesis and structures of the partially ordered rock salt phases, $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$; M = Mg, Co, Ni; X = Nb, Ta, Sb / G. C. Mather [et al.] // J. of Materials Chemistry. – 1995. – Vol. 5, № 8. – P. 1177–1182.
20. Phase stability and ionic conductivity of NASICON-like phases in $\text{ScPO}_4-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{Li}_3\text{PO}_4$ ternary system / M. Zhuravleva, R. Zakalyukin, V. Fomichev, A. Novoselov, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Zimina // J. Rare Earths – 2006. – Vol. 24. – P. 162–166.
21. NASICON-like phases in $\text{ScPO}_4-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{Li}_3\text{PO}_4$ quasiternary system / M. Zhuravleva, R. Zakalyukin, V. Fomichev, A. Novoselov, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Zimina // Mater. Res. Soc. – 2006. – Vol. 26. – P. 936.

УДК: 544.143:537.17.084

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ МОНОМЕР/ВОДА

**И.А. Грицкова, профессор, **Г.А. Симакова, профессор,*

*Н.И. Прокопов, проректор по учебной работе, **Т.С. Соловьева, старший научный сотрудник, *Е.В. Матвеев, аспирант, *А.С. Бирлов, студент*

**кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С. С. Медведева*

*** кафедра Коллоидной химии им. С. С. Воюцкова*

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

e-mail: prokopov@mitht.ru

В работе рассмотрены коллоидно-химические свойства эмульгаторов различной природы на границе стирол/вода, изопрен/вода, и смесь стирола с изопреном/вода и показано, что дисперсный состав исходной эмульсии определяет механизм образования ПМЧ.

Ключевые слова: полимеризация, мономер, кинетика, полимерно-мономерные частицы, поверхностно-активные вещества.

В эмульсионной гетерогенной системе все закономерности процесса определяются не только обычными кинетическими параметрами, такими как концентрации и реакционная способность мономеров и радикалов, но и факторами, определяющими формирование самой системы. Состав исходной эмульсии определяется интенсивностью дробления мономера, которая, в свою очередь, зависит от величины межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ и скорости перемешивания. При интенсивном дроблении капель мономера и эффективном протекании его микроэмульгирования концентрация микрокапель мономера может быть определяющей, и они становятся основным источником формирования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) при попадании в них свободных радикалов. Таким образом, качественные представления Харкинса – Юрженко о составе эмульсии и основной доли мицелл ПАВ в образовании ПМЧ были изменены. Эмульсии гидрофобных мономеров, полученные в присутствии ионогенных ПАВ обычно состоят из микрокапель мономера и мицелл эмульгатора, содержащих солюбилизированный мономер, из которых могут образовываться полимерно-мономерные частицы, и макрокапель, служащих резервуаром мономеров для полимеризующихся ПМЧ [1]. При сополимеризации мономеров способ формирования ПМЧ (из микрокапель мономера или из мицелл эмульгатора) должен влиять и на состав сополимера. Эти предположения основаны на том, что в микрокаплях мономера массовое соотношение сомономеров соответствует заданному рецептом сополимеризации, а в мицеллах эмульгатора оно будет определяться растворимостью мономеров в

углеводородном ядре мицелл ПАВ [2]. Таким образом, на начальной стадии процесса состав сополимеров, образованных в мицеллах ПАВ и микрокаплях мономера, будет различаться, что приведёт к последующему изменению концентрации сомономеров в ПМЧ в течение полимеризации и их состава и может быть причиной изменения физико-механических свойств сополимеров.

На примере сополимеризации изопрена с нитрилом акриловой кислоты было показано, что состав сополимеров существенно зависит от условий образования полимерно-мономерных частиц [2]. При образовании ПМЧ из мицелл эмульгатора (к водному раствору эмульгатора добавляли сомомеры в количествах, соответствующих их солюбилизации в мицеллах ПАВ) сополимер, полученный при низких конверсиях мономеров ($\approx 10\%$), был обогащён акрилонитрилом, его содержание составляло 63%. При проведении сополимеризации этих мономеров обычным способом, когда мономер эмульгируют водным раствором ПАВ, образование полимерно-мономерных частиц происходит и из мицелл ПАВ и из микрокапель мономера, при этой же конверсии ($\approx 10\%$) мономеров в составе сополимера содержалось 13% акрилонитрила. При формировании ПМЧ из микрокапель мономера характер изменения состава сополимера был близок к теоретическому и не менялся в ходе сополимеризации. Отличительной особенностью полученных латексов была их высокая стабильность к термическим и механическим воздействиям, узкое распределение частиц по размерам. Эти результаты открывают перспективу улучшения свойств латексов.

Представлялось интересным выяснить, наблюдаются ли подобные закономерности при сополимеризации изопрена со стиролом. Для проведения этих исследований прежде всего необходимо было определить условия, при которых образование ПМЧ происходило бы из микрокапель мономера. Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств эмульгаторов на границе – стирол/вода, стирол-изопрен/вода с целью выявления условий получения высокодисперсных эмульсий. Коллоидно-химические свойства эмульгаторов на границе стирол/вода достаточно подробно изучены и описаны в литературе, а на границе изопрен/вода и смеси изопрен, стирол/вода представлены весьма скудно. Отсутствуют эти данные и для эмульгаторов, используемых в процессе синтеза диен-стирольных латексов.

Изопрен является гидрофобным мономером (растворимость в воде составляет 0.07% масс.), он обладает высокой летучестью и низким поверхностным и межфазным натяжением. Величина межфазного натяжения на границе изопрен – вода далека от значения $\sigma_{1,2}$, наблюдаемого на границе со стиролом и другими неполярными углеводородами. При добавлении к стиролу изопрена межфазное натяжение уменьшается, и если на границе стирол/вода оно составляет 42 мН/м, то на границе изопрен/вода $\sigma_{1,2}=7$ мН/м (рис. 1)

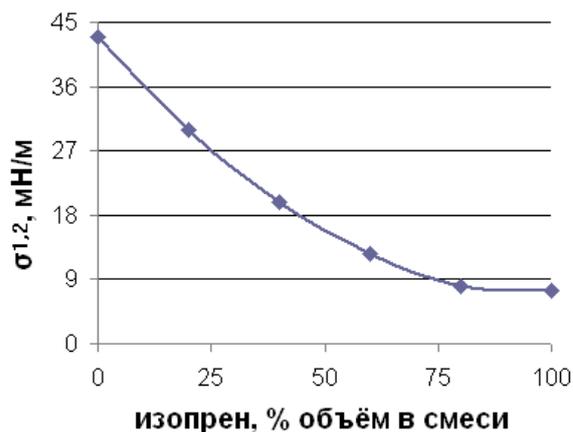


Рис. 1. Изменение межфазного натяжения в системе стирол-изопрен-вода при различном соотношении мономеров в смеси.

В табл. 1 и на рисунках 2, 3 представлены коллоидно-химические свойства выбранных для исследования эмульгаторов различной природы на границах стирол/вода, изопрен/вода и смеси изопрен, стирол/вода, а также литературные данные. Показано, что для всех исследованных ПАВ межфазное натяжение на границе изопрен – водный раствор ПАВ

существенно ниже, чем на границе стирол – водный раствор ПАВ. Наиболее эффективное снижение межфазного натяжения (до 0.8 мН/м) наблюдается на границе изопрен – водный раствор алкилсульфоната натрия, Е-30. На границе стирол – водный раствор Е-30 в тех же условиях межфазное натяжение составляет 3 мН/м.

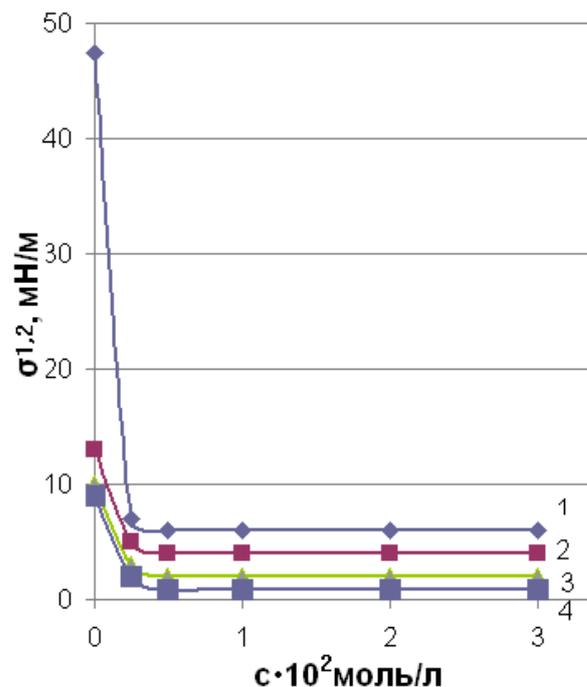


Рис. 2. Изотермы межфазного натяжения водных растворов Е-30 на границе со смесью мономеров при различном соотношении стирола и изопрена. 1 – стирол, 2 – Ст:Из=65:35, 3 – Ст:Из=30:70, 4 – Изопрен.

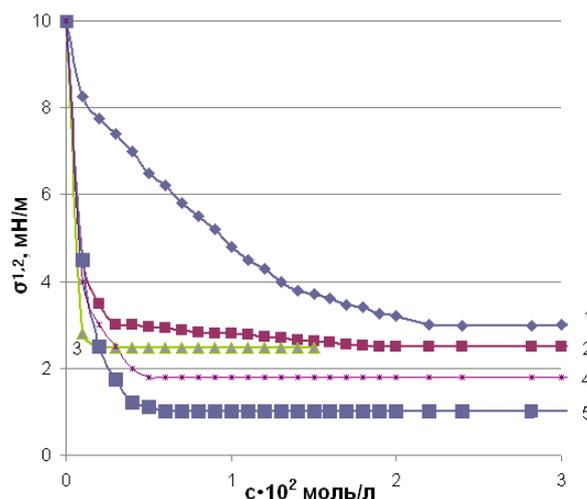


Рис. 3. Изотермы межфазного натяжения водных растворов эмульгаторов различной природы на границе со смесью стирола и изопрена [стирол:изопрен=30:70(об)] 1 – К мыло канифоли, 2 – ОП-10, 3 – Ц-20, 4 – Ц-40, 5 – Е-30.

Наиболее существенные различия в зависимостях межфазного натяжения от

концентрации эмульгатора, полученные при различных соотношениях стирола и изопрена в смеси мономеров, наблюдаются при низких концентрациях эмульгатора ($C_{эм} \leq KKM$). Величина $\sigma_{1,2}$, являющаяся критерием, который позволяет оценить изменения, происходящие на границе раздела фаз при изменении природы мономерной фазы, уменьшается с увеличением содержания изопрена в смеси мономеров.

Поверхностная активность эмульгаторов различной природы и их способность к мицеллообразованию и адсорбции на меж-фазной поверхности понижается по мере увеличения содержания изопрена в смеси. Площадь, занимаемая одной молекулой эмульгатора в насыщенном адсорбционном слое, при этом

значительно возрастает; работа адсорбции существенно не меняется.

Сравнение изотерм межфазного натяжения водных растворов ПАВ разной природы на границе со смесью стирола с изопреном, взятых в объёмном соотношении 30:70, показывает (рис. 2, 3), что самое низкое межфазное натяжение (0.8 мН/м) наблюдается в присутствии Е-30, на границе смесь мономеров – раствор канифолевого мыла σ_{min} составляет 6 мН/м. Наибольшую поверхностную активность в этих условиях проявляет неионный эмульгатор Ц-40 (43 мН·м²/моль). Поверхностная активность канифолевого мыла более, чем на порядок, меньше и составляет 0.85 мН·м²/моль.

Таблица 1. Коллоидно-химические свойства эмульгаторов на границе двух фаз.

Эмульгатор	Мономеры, массовые соотношения (%)	ККМ, моль/м ³	$\Gamma_{max} \cdot 10^6$, моль/м ²	S_{min} , Å ²	G, мН/моль м ²	E, кДж/моль
Е-30	Стирол	2.1	4.5	37	32.0	22.6
	Ст:Из=65:35	1.6	1.72	97	15.2	20.8
	Ст:Из=30:70	3.31	1.64	101	7.1	19.0
	Изопрен	5.37	0.82	202	4.0	17.6
Калиевое мыло канифоли	Стирол	24.0	3.92	42	0.85	13.8
	Ст:Из=30:70	25.1	1.15	144		
ОП-10	Изопрен	32.4	1.17	142	0.72	13.4
	Стирол	0.5	2.46	67	110	25.6
Ц-40	Ст:Из=30:70	2.24	0.92	181	8.6	19.5
	Стирол	0.12	1.38	120	700	30.1
П 228	Ст:Из=30:70	0.5	0.70	238	43.5	23.4
	Стирол	3.98	2.3	7.2	111	
ДССН	стирол	6.3	5.7	29.0	30.1	
Na соль жирных кислот	Ст:Из=30:70	31.6	1.22	136	1.2	14.6

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования; Γ_{max} – максимальная адсорбция Гиббса; S_{min} – площадь, занимаемая молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое; G – поверхностная активность; E – энергия адсорбции.

Низкое межфазное натяжение на границе изопрен-стирол/водный раствор ПАВ, предполагает высокую дисперсность эмульсии.

Дисперсный состав изопренстирольных эмульсий, полученных при разном массовом соотношении сомономеров, приведён в табл. 2 в виде процентного содержания в эмульсии частиц с определённым среднечисловым диаметром. Видно, что по мере увеличения количества изопрена диаметр частиц уменьшается, и их

содержание в эмульсии увеличивается. Так, в эмульсиях изопрена, стабилизированных Е-30, содержится 90% капель со средними диаметрами до 2 мкм, в то время как в эмульсиях стирола, стабилизированных Е-30, содержится лишь 35% капель с такими диаметрами. В эмульсиях, стабилизированных калиевым мылом канифоли, число капель с диаметром до 2 мкм составляет для изопрена и стирола 70% и 47%, соответственно.

Таблица 2. Значения среднечисловых диаметров микрокапель мономеров и процентное содержание высокодисперсной фракции частиц в эмульсиях.

Мономер	Стирол :Изопрен, массовые соотношения.									
	Изопрен		Стирол		30:70		50:50		70:30	
Эмульгатор	d	% сод	d	% сод	d	% сод	d	% сод	d	% сод
Е-30	2.4	90	8.7	35	4.0	50	4.5	60	5.5	70
КМК	3.5	70	6.3	47	3.7	50	4.0	60	5.3	65
ОП-10	2.5	65	3.2	45	2.6	55	3.0	64	3.6	65
П-228	2.6	70	3.1	45	2.8	58	2.8	64	2.9	65
Ц-40	2.6	72	3.1	42	2.8	55	2.8	62	2.9	68

Содержание высокодисперсной фракции частиц в эмульсиях мономеров определяли методом разрушения эмульсии в поле центробежных сил. Количество эмульсии, которое сохранялось без разрушения, характеризовало объём высокодисперсной фракции. Оказалось,

что наибольшей устойчивостью обладают эмульсии стирола, полученные в присутствии ПАВ, растворимых в мономерной и водной фазах. Устойчивость эмульсий стирола в 5 раз выше, чем эмульсий изопрена и его смеси со стиролом. (табл. 3, рис. 4-7)

Таблица 3. Агрегативная устойчивость эмульсий в поле центробежных сил (мин), и значения коэффициентов распределения эмульгатора по фазам.

эмульгатор	Мономер	Стирол	Ст:Из=50:50	Изопрен	Кр=См/Своды Стирол	Кр=См/Своды изопрен
Калиевое масло канифоли		440	300	80	0,2	0,5
ОП-10		170	108	18	0,12	0,71
Ц-40		74	22	15	0,14	0,9
Е-30		50	28	14	0,001	0,46
П-228		200	80	20	0,01	0,5

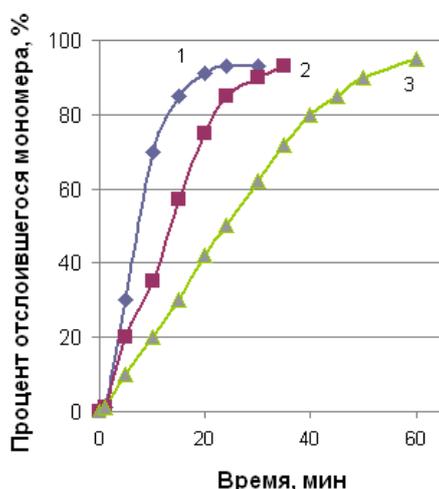


Рис. 4. Зависимость количества отслоившегося мономера от времени. Эмульгатор Е-30. 1 – Изопрен, 2 - Ст:Из=70:30, 3 – стирол.

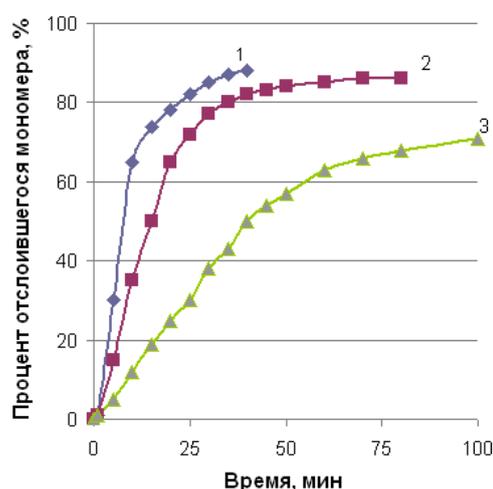


Рис. 5. Зависимость количества отслоившегося мономера от времени. Эмульгатор Ц-40. 1 – изопрен, 2 – Из:Ст=50:50, 3 – Стирол.

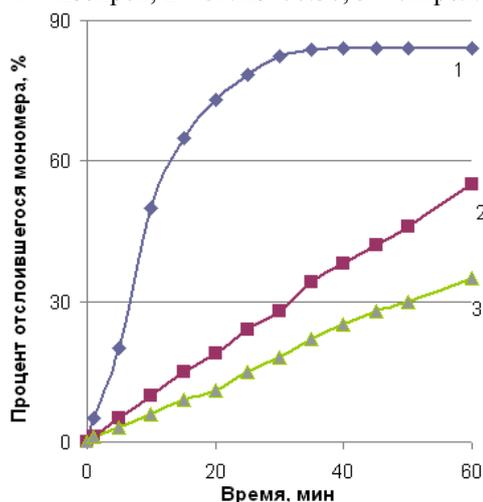


Рис. 6. Зависимость количества отслоившегося мономера от времени. Эмульгатор ОП-10. 1 – изопрен, 2 – Из:Ст=50:50, 3 – Стирол.

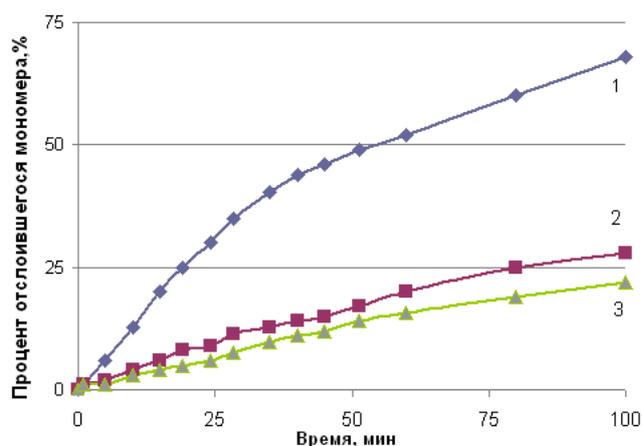


Рис. 7. Зависимость количества отслоившегося мономера от времени. Эмульгатор калиевое мыло канифоли. 1 – изопрен, 2 – Из:Ст=50:50, 3 – Стирол.

Разная устойчивость эмульсий мономеров, полученных в присутствии эмульгаторов различной природы, объясняется тем, что в

эмульсии, где ПАВ перераспределяется между мономерной и водной фазами согласно растворимости в них, образуется микроэмульсия,

служащая структурно-механическим фактором устойчивости, повышающим её стабильность.

Кинетику образования микроэмульсии изучали в статических условиях (без перемешивания) на межфазной границе при равных массовых концентрациях ПАВ различной природы (4% масс.) Данные по нарастанию слоя микроэмульсии на границе раздела стирол – водный раствор ПАВ, изопрен –

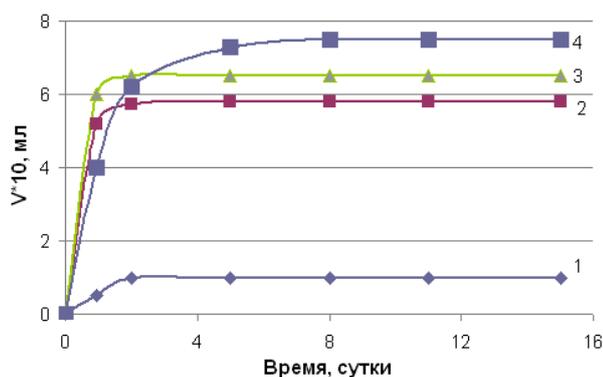


Рис. 8. Микроэмульгирование на границе изопрен - водный раствор ПАВ.

1 – E-30, 2 – Ц-40, 3 – ОП-10, 4 – Калиевое мыло канифоли.

Сравнение данных по кинетике формирования микроэмульсии на границе мономер/водный раствор ПАВ показало, что объём микроэмульсии, образующийся на границе изопрен/водный раствор ПАВ примерно в 3 раза меньше, чем на границе стирол/водный раствор тех же ПАВ. Все эмульсии изопрена вне зависимости от природы эмульгатора, характеризуются крайне низкой устойчивостью и разрушаются в поле центробежных сил почти полностью. Устойчивость диенстирольных эмульсий, стабилизированных конкретным эмульгатором, определяется долей изопрена в мономерной смеси. Устойчивость эмульсий уменьшается по мере увеличения количества изопрена. Из литературных данных известно [1], что скорость перераспределения более растворимых в воде, чем в мономере, ПАВ из углеводорода в воду на порядок превышает скорость их перераспределения из воды в углеводород. Это означает, что введение в мономер эмульгатора, преимущественно растворимого в воде, приведёт к созданию неравновесных условий на границе раздела мономер-вода и образованию микроэмульсий. Использование этого приёма для приготовления эмульсий гидрофобных мономеров поз-

водный раствор ПАВ, приведённые на рис 8.9 показывают, что в присутствии ПАВ, растворимых в обеих фазах эмульсии, ОП-10, Ц-40 и канифолевого мыла, наблюдается образование на границе раздела фаз большого количества микроэмульсии. Известно, что в присутствии нерастворимого в мономере E-30 микроэмульсия стирола и изопрена практически не образуется.

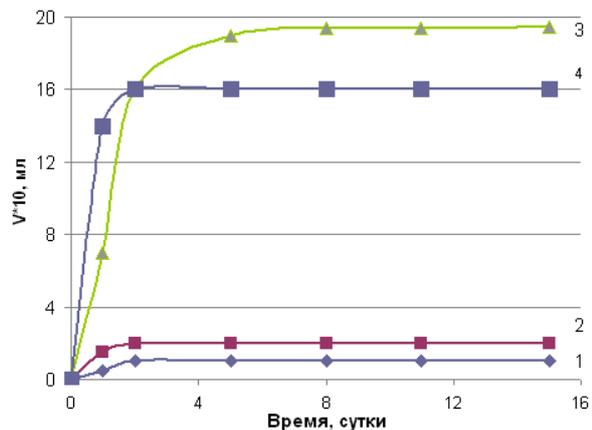


Рис. 9. Микроэмульгирование на границе стирол - водный раствор ПАВ.

1 – E-30, 2 – Ц-40, 3 – ОП-10, 4 – Калиевое мыло канифоли.

волило объяснить формирование полимерно-мономерных частиц преимущественно из микрокапель мономера и получить полимерные суспензии с узким распределением частиц по этим размерам.

Представлялось интересным выяснить возможность создания этим способом эмульсии изопрена со стиролом, состоящей из микрокапель. Неионные эмульгаторы растворяли в мономерах, а нерастворимый в мономерах E-30 предварительно растворяли в метаноле, этаноле или жидкой фракции спиртов C₁₀-C₁₃. Вначале было изучено изменение межфазного натяжения на границе мономер – водный раствор эмульгатора и раствор эмульгатора в мономере – вода. Наблюдаемые изменения межфазного натяжения на границе стирол – вода при введении эмульгаторов в разные фазы эмульсионной системы подтвердило известные литературные данные: введение в мономер как ионогенного, так и неионогенного эмульгатора приводит к дополнительному понижению межфазного натяжения (σ_{12}), т.е. при перераспределении эмульгатора из мономера через границу раздела фаз в воду его концентрация на межфазной поверхности становится больше равновесной (табл. 4, рис. 10, 11)

Таблица 4. Коллоидно-химические свойства ПАВ при различных способах введения эмульгаторов в систему.

ПАВ	Способ введения ПАВ $\Theta=4\%$ масс в расчёте на мономер	ККМ, моль/м ³	Γ_{\max} 10 ⁶ моль/м ²	S_{min} , Å ²	G, мН/моль м ²	σ , мН/м	E, кДж/моль
E-30	В воду	2.1	4.5	37	22.6	6.0	22.6
	В стирол		13.7	12	278.0	2.0	27.9
ОП-10	В воду	0.5	24.6	67	100	3.0	25.6
	В стирол		16.0	10	390.0	0.2	28.7
Ц-40	В воду	2.24	0.92	180	8.6	2.5	19.5
	В стирол				88	0.5	25.1
П 228	В воду	0.043	2.42	69	730	12.0	30.2
	В стирол		0.046		1000	5.0	31.0

G – поверхностное натяжение; остальные обозначения см. табл. 1.

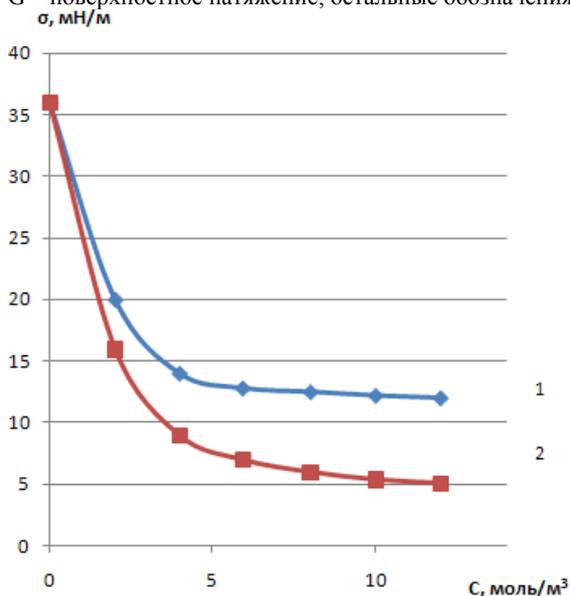


Рис 10. Изотермы межфазного натяжения на границе раздела фаз. Мономер – смесь стирола и изопрена в соотношении 30:70 по объёму. 1 – Стирол – водный раствор П 228, 2 – раствор П 228 в стироле – вода.

Известно, что понижение межфазного натяжения при диффузии молекул ПАВ из углеводородной фазы в водную приводит к интенсивному микроэмульгированию на границе двух фаз. И действительно, наши данные по получению микроэмульсии на межфазной поверхности в статических условиях подтвердили литературные данные о том, что интенсивность процесса образования микроэмульсии зависит от способа введения эмульгатора. Так в случае растворения ионогенного эмульгатора E-30 в воде микроэмульсия практически не образуется, наблюдается лишь тонкий белый поясик вблизи поверхности стекла.

Влияние микроэмульсии на устойчивость эмульсий стирола и его смесей с изопреном оценивали по кинетике их разрушения в поле центробежных сил. При введении E-30 в

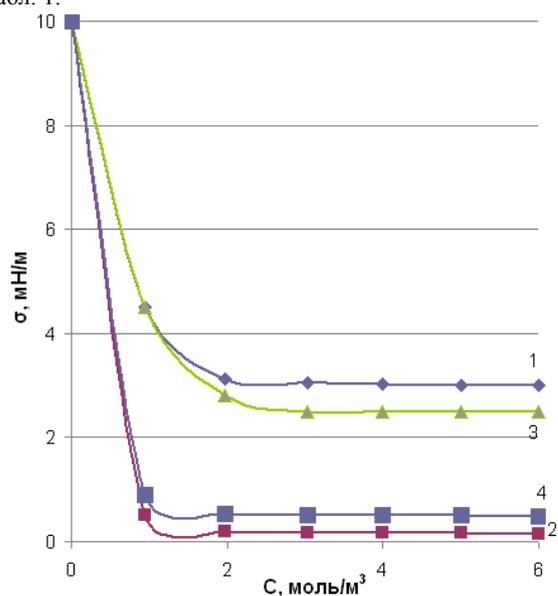


Рис. 11. Изотермы межфазного натяжения на границе раздела фаз.

1 – мономер – водный раствор ОП-10, 2 – Раствор ОП-10 в мономере – вода, 3 – мономер/водный раствор Ц-40, 4 – Смесь стирола с изопреном, Ст:Из=30:70/ водный раствор ОП-10.

мономер устойчивость эмульсий заметно увеличивается: устойчивость стирольных эмульсий увеличивается в 8 раз, а изопрен – стирольных в 5 раз. Полученные результаты однозначно указывают на то, что в исходной эмульсии присутствуют микрокапли мономера и их содержание определяется способом получения эмульсий.

Для выяснения роли мицелл эмульгатора в образовании ПМЧ было необходимо изучить солубилизацию мономеров в мицеллах эмульгатора различной природы, так как подобные данные в литературе отсутствуют. Солубилизацию определяли рефрактометрически при 20 °C [3]. Оказалось, что величина равновесной солубилизации изопрена при одинаковой массовой концентрации эмульгатора, равной 4% масс., достигается через 2-3 часа и составляет всего 0.5 + 1.5 мл/100 мл

раствора. Величина равновесной солюбилизации стирола в мицеллах эмульгаторов Е-30 и ОП-10 превышает значение этой величины для изопрена на $\approx 25\%$.

Таким образом, можно получать разный состав исходной эмульсии путём выбора природы эмульгатора и способа образования эмульсии. Эмульсия будет состоять из мицелл эмульгатора, микрокапель и макрокапель мономера, но их соотношение может изменяться в широком диапазоне. Число микрокапель в эмульсии заметно возрастает и может стать преимущественным в присутствии ионогенных и неионных ПАВ, растворимых в мономере и в воде и при введении их в ту фазу, в которой они менее растворимы в результате

интенсивно протекающего процесса массопереноса ПАВ через границу раздела фаз, и микроэмульгирования мономера.

Для каждого мономера или смеси мономеров такие эмульгаторы надо выбирать. Образование микрокапель мономера и формирование из них ПМЧ приводит к снижению числа мицелл в эмульсии и ПМЧ, из них образованных, т.к. молекулы эмульгатора расходуются на их стабилизацию. Общее число ПМЧ уменьшается и скорость полимеризации снижается, но при этом процесс протекает в частицах одинакового размера, что приводит к сужению РЧД в латексе и ММР полимера. При формировании ПМЧ из микрокапель состав сополимера соответствовал теоретическому.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Грицкова, И. А. Особенности гетерофазной полимеризации стирола при образовании поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз / И. А. Грицкова, Н. И. Прокопов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 9. – С. 890–901.
2. Сополимеризация диенов с акрилонитрилом в присутствии эмульгаторов различной природы / И. А. Грицкова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – Т. 27 Б, № 11. – С. 873–877.
3. Изучение начальной стадии эмульсионной полимеризации стирола / И. А. Грицкова [и др.] // Каучуки эмульсионной полимеризации. – Воронеж, 1982. – С. 14–17.

МАССОПЕРЕНОС ДИБУТИЛСЕБАЦИНАТА В ВУЛКАНИЗАТЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ И БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

*С.В. Фомин, доцент кафедры, Е.С. Широкова, аспирант
кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и эластомеров
ГОУ ВПО «Вятский государственный университет»
e-mail: rubber_zerg@mail.ru*

Исследован процесс массопереноса дибутилсебацата (ДБС) в объем вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных и бутадиен-метилстирольных каучуков. Установлено, что процесс диффузии ДБС в вулканизаты на основе бутадиен-нитрильных каучуков является нестационарным; рассчитаны коэффициенты диффузии ДБС в объем вулканизатов на основе каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40 и СКМС-30АРК; определены параметры, характеризующие совместимость пластификатора с вышеуказанными каучуками; рассчитаны значения работы адгезии. В ходе исследований подтверждено влияние характеристик полимерной фазы на кинетику процесса массопереноса.

Ключевые слова: массоперенос, граничные слои, послойный анализ, дибутилсебацат, бутадиен-нитрильные каучуки, бутадиен-метилстирольный каучук

В процессе изготовления и эксплуатации многослойных резиновых изделий наблюдается целый ряд явлений физического характера: распределение ингредиентов в полимерной матрице, их растворимость, массоперенос ингредиентов из одной области резиновой смеси в другую, из одного конструкционного элемента в другой. В настоящее время утвердившимся является представление о наличии обширной переходной зоны на границе раздела дублируемых материалов [1].

Обязательным компонентом почти всех резиновых смесей являются пластификаторы. Пластификаторы снижают расход энергии, продолжительность изготовления резиновых смесей и теплообразование в процессе смешения, облегчают диспергирование ингредиентов смеси в каучуке, формование на каландрах и червячных машинах, заполнение сложных форм и т.д. [2].

В литературе [3–8] неоднократно подчеркивалось, что ингредиенты этого класса участвуют в процессах массопереноса и формировании переходной зоны.

В качестве объектов исследования в данной работе выбраны каучуки СКН-18, СКН-26, СКН-40 и СКМС-30АРК. Резиновые смеси на основе комбинаций бутадиен-нитрильных и бутадиен-метилстирольных каучуков применяется на ОАО «Кировский комбинат «Искож» для производства маслобензостойких подошв. В качестве пластификатора выбран сложноэфирный пластификатор дибутилсебацат (ДБС) – один из наиболее доступных и распространенных

соединений для создания многокомпонентных полимерных материалов с комплексом ценных технических свойств [9].

Представляло интерес изучение массопереноса пластификатора ДБС в объем вулканизатов на основе указанных выше каучуков и выявление влияния природы каучуков и пластификатора на скорость этого процесса.

Изучение массопереноса ДБС проводили методом послойного анализа (методом «пачек»), описанном в [10–12]. Методика исследования включала следующие этапы:

1. Приготовление образцов пленок толщиной 100–150 мкм. Рецепт резиновых смесей для изготовления пленок являлась стандартной [2], но из нее был исключен технический углерод.

2. Дублирование пленок с диффузантом (ДБС) в течение определенного времени (от 1 часа до 10 суток).

3. Определение концентрации диффузанта в каждой пленке. Определение концентрации проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра «Инфралюм ФТ-801» путем оценки интенсивности полос, соответствующих колебаниям карбонильной группы пластификатора по сравнению с интенсивностью полосы стандарта, соответствующей полосе поглощения CN-группы для бутадиен-нитрильных каучуков и полосе поглощения ароматической группы для каучука СКМС-30АРК.

4. Построение концентрационных профилей – зависимость концентрации ДБС от рас-

тояния до границы раздела.

5. Расчет коэффициента диффузии. Определение коэффициентов диффузии проводили на основании второго закона Фика:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (1)$$

В ходе расчетов было выявлено, что значение коэффициента диффузии ДБС в объем вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков с течением времени изменяется, что не позволяет использовать термин «коэффициент диффузии», подразумеваемая константа. В связи с этим, по нашему мнению, более корректно говорить о кажущемся коэффициенте диффузии.

Для оценки влияния природы каучука и пластификатора на скорость процесса массопереноса по результатам равновесного набухания был определен параметр, характеризующий взаимодействие каучука с пластификатором. В табл. 1 представлены данные по расчету коэффициентов диффузии, значения параметров, характеризующих взаимодействие пластификатора с каучуком, а также температуры стеклования исследуемых каучуков. Также в табл. 1 представлены параметры растворимости исследуемых каучуков, рассчитанные по методике, описанной в [13]. Параметр растворимости ДБС, определенный по названной методике, составляет $18.3 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$.

Таблица 1. Параметры, характеризующие процесс массопереноса и свойства веществ.

Показатели	Тип каучука			
	СКН-18	СКН-26	СКН-40	СКМС-30 АРК
Параметр, характеризующий взаимодействие каучука с ДБС	0.53	0.65	1.44	0.44
Параметр растворимости каучука, $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$	18.50	19.53	20.49	17.03
Температура стеклования, °С [14]	-55	-42	-32	-52
Коэффициент диффузии при малых* временах контакта, $\text{м}^2/\text{с}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$9 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-12}$
Коэффициент диффузии при больших** временах контакта, $\text{м}^2/\text{с}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$0.7 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-12}$
Относительное изменение коэффициента диффузии, %	0	78	30	0

*для вулканизатов на основе СКН-26 и СКН-40 при времени контакта до 48 часов;

**для вулканизатов на основе СКН-26 и СКН-40 при времени контакта свыше 48 часов.

Определение параметра, характеризующего взаимодействие каучука с пластификатором, проводили методом равновесного набухания по известной методике [15]. В качестве стандартного растворителя использовали *m*-ксилол.

Как видно из табл. 1, для вулканизатов на основе каучуков СКН-26 и СКН-40 отмечается падение коэффициента диффузии с увеличением времени дублирования. Предположительно, в начальный период времени для вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков диффузия протекает по механизму, сходному с межпачечной пластификацией, т.е. пластификатор диффундирует в свободный объем между ассоциатами, образованными нитрильными группами.

С течением времени механизм диффузии изменяется: происходит диффузия внутрь ассоциатов, образованных нитрильными группами. На скорость этого процесса влияет плотность упаковки макромолекул и величина межмолекулярного взаимодействия. Величина межмолекулярного взаимодействия

может быть оценена температурой стеклования. Как видно из табл. 1 каучук СКН-40 имеет наибольшую температуру стеклования. Это позволяет говорить, что данный каучук характеризуется наибольшим межмолекулярным взаимодействием из исследованных каучуков, поэтому с течением времени диффузия ДБС в вулканизаты на его основе протекает медленнее по сравнению с другими исследованными объектами. Для вулканизатов на основе каучука СКН-18 с увеличением времени дублирования коэффициент диффузии остается неизменным, что предположительно связано с тем, что из-за меньшего межмолекулярного взаимодействия диффузия ДБС с начального периода времени происходит внутрь ассоциатов, образованных нитрильными группами.

В [16] были исследованы и классифицированы растворы бутадиен-нитрильных каучуков по характеру изменения вязкости и энергии активации вязкого течения. Используя эту классификацию можно сказать, что для растворов каучука СКН-18 в ДБС с

начального момента времени происходит развертывание макромолекул, стирание границ между ассоциатами, образование взаимопроникающих структур и уменьшение прочности ассоциатов. Для раствора каучука СКН-40 в ДБС, который является «плохим» растворителем, в начальный момент времени происходит ориентация макромолекул. С течением времени характер течения меняется и начинает преобладать процесс разрушения структуры раствора. Такое изменение характера течения наблюдается в районе двадцати суток. Увеличение времени дублирования до двадцати суток для вулканизатов на основе СКН-40 не выявило наступления равновесия, т.е. по истечении двадцати суток процессы диффузии продолжают протекать по другому механизму. Раствор СКН-26 в ДБС занимает промежуточное положение между вышеописанными.

В вулканизаты на основе каучука СКМС-30 АРК диффузия ДБС протекает наиболее интенсивно из исследованных и значение коэффициента диффузии с течением времени не изменяется, что обусловлено рядом причин: большим сродством каучука и пластификатора, малой плотностью упаковки и отсутствием в структуре каучука ассоциатов полярных групп.

Для отражения энергетического состояния поверхности и ее физико-химических свойств на основании ниже приведенных уравнений были оценены значения поверхностного натяжения полимеров и работы адгезии. Для расчетов использовали следующие системы:

вулканизаты на основе исследованных каучуков – ДБС.

Поверхностные натяжение полимеров и пластификатора были рассчитаны из величин парахора на структурное звено [13] по формуле:

$$\gamma = (P/V)^4 \quad (2)$$

где γ – поверхностное натяжение, Н/м; P – парахор; V – мольный объем.

Косинус контактного угла был рассчитан по формуле:

$$\cos \theta \approx \frac{2 \cdot 4 \cdot (V_S \cdot V_L)^{1/3} \cdot (\gamma_S / \gamma_L)^{1/2}}{(V_S^{1/3} + V_L^{1/3})^2} - 1 \quad (3)$$

где V_S , V_L – мольный объем полимера и пластификатора, соответственно, рассчитанные по значениям групповых вкладов; γ_S , γ_L – поверхностное натяжение полимера и пластификатора, Н/м.

Работа адгезии [17] определялась как

$$W_a = \gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) \quad (4)$$

Данные расчетов представлены в табл. 2. Также в табл. 2 представлены данные по экспериментальному определению контактного угла. Как видно из табл. 2, значения косинуса контактного угла, определенные экспериментально и рассчитанные по уравнению (3), близки между собой. В дальнейших расчетах использовали значения косинуса контактного угла, определенные по уравнению (3).

Таблица 2. Значения косинуса контактного угла и работы адгезии.

Вулканизат на основе каучука	Косинус контактного угла, рассчитанный по уравнению (3)	Косинус контактного угла, определенный экспериментально	Работа адгезии, мН/м
СКН-18	0.814	0.811	69.48
СКН-26	0.863	0.870	71.38
СКН-40	0.908	0.912	73.11
СКМС-30АРК	0.810	0.824	69.34

Работа адгезии, характеризующая прочность связи между фазами, определяется работой обратимого разрыва образовавшейся связи, отнесенной к единице площади. Очевидно, чем больше значение работы адгезии, тем большую энергию следует затратить для разрушения системы субстрат-пластификатор и осуществления элементарного акта молекулярного переноса ее компонента, что приводит к снижению интенсивности диффузии. Данные по расчету работы адгезии согласуются с данными по расчету коэффициентов диффузии: для СКН-40 наблюдается

наименьший, а для СКМС-30АРК – наибольший коэффициенты диффузии при больших временах контакта.

Таким образом, установлено, что процесс диффузии ДБС в вулканизаты на основе бутадиен-нитрильных каучуков является нестационарным; были рассчитаны коэффициенты диффузии ДБС в объем вулканизатов на основе каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40 и СКМС-30АРК; определены параметры, характеризующие совместимость пластификатора с вышеназванными каучуками; рассчитаны значения работы адгезии. В ходе

исследований подтверждено влияние характеристик полимерной фазы на кинетику процесса массопереноса.

Так как при получении масло-бензостойких изделий используются резины на основе смесей бутадиен-нитрильных и бутадиен-метилстирольных каучуков, которые обладают различной величиной взаимодействия с исследованным пластификатором, то можно предположить, что с течением времени в результате диффузии

ДБС из фазы одного полимера в фазу другого возникает иная, чем в объеме, концентрация пластификатора. Данное явление, безусловно, скажется на физико-механических свойствах полимеров в граничных слоях и, следовательно, на работоспособности всей системы. Поэтому знание изменения с течением времени концентрации пластификатора в переходных слоях позволит целенаправленно регулировать свойства этих слоев, а также создавать более эффективные рецептуры.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М. : Химия, 1974. – 392 с.
2. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, Н. С. Климов. – М. : Химия, 1968. – 560 с.
3. Исследование диффузии дибутилфталата в сополимерах винилхлорида с винилацетатом / А. Е. Чалых [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – Т. 13. № 3. – С. 629–635.
4. Грачева, Н.И. Совершенствование рецептур резиновых смесей с учетом миграции ингредиентов: Обзорная информация / Грачева Н.И. [и др.]. – М. : ЦНИИТЭнефтехим., 1981. – 52 с.
5. Миграция пластификаторов различных типов из резин на основе СКН- 26М и СКЭПТ-40 / Н. Н. Попова [и др.] // Каучук и резина. – 1977. – № 10. – С. 24–26.
6. Дедов, А. В. Влияние условий экстрагирования пластификатора на его диффузию в поливинилхлориде / А. В. Дедов // Пластические массы. – 2005. – № 10. – С. 25–27.
7. Дедов, А. В. Моделирование кинетики десорбции пластификаторов в условиях влияния окружающей среды на их диффузию в поливинилхлориде / А. В. Дедов, Е. С. Бокова // Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49, вып.8. – С. 46–48.
8. Моделирование дрейфа молекул пластификатора с учетом диффузионных процессов в ПВХ-пластиках / А. Я. Бомба [и др.] // Пластические массы. – 2007. – № 5. – С. 26–28.
9. Кирилович, В. И. Состояние производства и применение сложноэфирных пластификаторов полимеров / В. И. Кирилович // Пластические массы. – 2003. – № 11. – С. 24–25.
10. Исследование процесса переноса дифенилгуанидина в системе полиизопрен-полихлоропрен / Н. И. Грачева [и др.] // Каучук и резина. – 1979. – № 2. – С. 14–17.
11. Исследование процесса переноса продукта 4010 НА в системе полиизопрен-полихлоропрен / Н. И. Грачева [и др.] // Каучук и резина. – 1982. – № 10. – С. 18–20.
12. Влияние массопереноса ускорителей серной вулканизации на прочность крепления резины к металлу / Н. И. Грачева [и др.] // Каучук и резина. – 1981. – № 5. – С. 28–32.
13. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван Кревелен. – М. : Химия, 1976. – 416 с.
14. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 1 / Отв. ред. В. А. Каргин. – М. : Советская энциклопедия, 1972. – 612 с.
15. Шварц, А. Г. Применение метода набухания при изучении свойств различных резин / А. Г. Шварц // Каучук и резина. – 1965. – № 4. – С. 39–41.
16. Шилов, И. Б. Исследование концентрированных растворов бутадиен-нитрильных каучуков / И. Б. Шилов, С. В. Фомин, Г. А. Хлебов // Сборник научных трудов ВятГТУ. – 1999. Т. 1 (10). С. 322–328.
17. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М. : ООО ТИД «Альянс», 2004. – 464 с.

УДК 338.5

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ АУТСОРСИНГ КАК ИНСТРУМЕНТ УПРАВЛЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННЫМ РАЗВИТИЕМ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Е.А. Дёмчева, аспирант, В.Б. Люкманов, заведующий кафедрой,

**С.А. Панова, доцент, **О.В. Макаров, профессор*

кафедра Маркетинга и менеджмента

** кафедра Прикладной экологии и безопасности труда*

*** кафедра Экономики и организации производства*

МИТХТ им. М.В.Ломоносова

e-mail:kataryna_@hotmail.com

Определены этапы исследования по поиску аутсорсеров. Предложена модель отбора компаний аутсорсеров, позволяющая предприятию максимизировать чистый дисконтированный доход в результате проведения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ с использованием научно-технического аутсорсинга, в т.ч. при решении экологических проблем.

Ключевые слова. аутсорсинг, инновации, экологическая безопасность химического производства.

На сегодняшний день существенная доля высокотехнологических химических продуктов отечественного производства не является конкурентоспособной по качественным и ценовым характеристикам на внешнем рынке, и отсутствует производство ряда прогрессивных химикатов, имеющих отечественное сырьевое, технологическое и техническое обеспечение.

Сложившееся положение обусловлено следующими причинами:

- ужесточение экологических требований к продукции химического производства на мировом рынке снижает конкурентоспособность отечественной химической продукции;
- производство и обновление химической продукции в других странах мира происходит ускоренными темпами;
- РФ в последние 30 лет характеризуется низкими темпами обновления основных фондов;
- срок службы большинства мощностей в РФ составляет около 20 лет при нормативном сроке 7 лет.

Доля продукции химического комплекса в РФ, выпускаемой по устаревшим технологиям, сегодня составляет около 60%, что приводит к дополнительным эколого-экономическим издержкам производства и ухудшению экологической безопасности. Хотя в количественном отношении наибольший вклад в загрязнение биосферы в настоящее время вносят топливная энергетика, черная и цветная металлургия, а также автомобильный транспорт, ассортимент загрязнителей, поступающих в окружающую среду от химических предприятий, значительно шире. По разнообразию загрязнителей и их токсичности с химическим про-

изводством не может сравниться никакая другая отрасль. При этом и объемы выбросов химических и нефтехимических предприятий в атмосферу ежегодно составляют около 428 тыс. тонн. [1]. Вследствие этих причин чрезвычайно актуализируется задача экологизации технологий российских химических предприятий на уровне последних достижений в сфере охраны окружающей среды.

В развитых странах, начиная с 1990-х годов стала активно использоваться превентивная стратегия по экологизации технологий промышленных предприятий - стратегия создания «чистого производства» (синонимы: «более чистое производство», «экологически безопасное производство»), направленная на внедрение технологий, позволяющих предотвратить негативное влияние производства на здоровье людей и природную среду. В ходе процесса ее внедрения на промышленных предприятиях осуществляется переход от принципа «загрязнитель платит» к принципу «предотвращение загрязнения – выгодно» [2]. Однако многим предприятиям не удается самостоятельно решить существующие у них экологические проблемы, и дело не только в финансовых затруднениях. На большинстве промышленных предприятий отсутствуют какие-либо систематизированные маркетинговые процедуры по выбору и внедрению на производстве новых технологий, поэтому большая часть вновь осваиваемых продуктов и технологий не дает желаемых результатов. Можно сказать, что современное состояние

научно-технической и инновационной деятельности на предприятиях химической промышленности в нашей стране характеризуется следующим образом:

- низкая степень инновационной активности предприятий;
- усиление технологической зависимости промышленных предприятий от иностранных патентов и лицензий;
- растянутые сроки создания и освоения инноваций;
- слабое участие отечественных предприятий в международном технологическом обмене и в формировании внутреннего рынка инноваций;
- незначительность коммерческих результатов от инновационного процесса.

В этих условиях организация управления научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами (НИОКР) на промышленных предприятиях становится весьма значимой составляющей частью обеспечения конкурентоспособности предприятия. Только при высоком качестве НИОКР возможно достижение достаточной конкурентоспособности предприятия, что помогает обеспечить ему нормальное функционирование в условиях конкуренции и получение в дальнейшем необходимой прибыли. Деятельность по повышению качества НИОКР должна стать приоритетной. Каким образом этого можно добиться в условиях рыночных отношений? Напомним, что ранее управление процессами НИОКР в нашей стране (в период плановой экономики) выполняли отраслевые научно-исследовательские институты (НИИ), в задачи которых входило:

- проведение анализа возникающих проблем при производстве продуктов;
- сбор информации о научных разработках;
- информирование заводов об имеющихся научно-технических разработках в интересующих областях;
- проведение анализа, обмен и внедрение передового опыта на курируемых заводах.

В настоящее время существовавшая в плановой экономике система «Академия наук ↔ Отраслевое НИИ ↔ Завод» разрушена. Однако постоянное совершенствование технологий требует, исходя из выявления периодически возникающих проблем на предприятиях, постоянного мониторинга существующих на отечественном и мировом рынке НИОКР. Но на промышленном предприятии с этой задачей, большей частью решаемой центральной лабораторией завода (ЦЗЛ), не хватает ресурсов,

высококвалифицированных специалистов. В результате информация о мировых достижениях и практике отечественных предприятий, решающих подобные проблемы, на предприятии отсутствует. Российские компании предпочитают импорт технологий как более быстрый способ модернизации производства. Альтернативой импорту технологий и проведению НИОКР на собственном предприятии может стать привлечение сторонних организаций, т.е. аутсорсеров. Аутсорсер – компания, специализирующаяся на выполнении определенных видов деятельности. В данном случае нас интересует научно-технический аутсорсинг, ориентированный на поиск и внедрение экологически чистых технологий. Научно-технический аутсорсинг – форма привлечения внешних ресурсов, и в частности, сторонних организаций, которая предполагает передачу сторонней компании выполнение операций, связанных с поиском и/или разработкой совершенно новых технологий, продуктов и услуг, и тем самым дающая возможность производственной компании сосредоточиться исключительно на производственном процессе [4].

В литературе аутсорсинг рассматривается с различных сторон: как метод повышения эффективности производства, как процесс предоставления услуг, как договорные отношения, как способ адаптации крупной организации со сложным технологическим процессом к изменениям внешней среды и т.д. В настоящей статье мы будем рассматривать аутсорсинг как сотрудничество бизнес-структур, направленное на приобретение новых конкурентных преимуществ на долгосрочной период, полученных в результате использования специализации аутсорсера на более выгодных условиях, чем компания может разработать сама [3]. Применение аутсорсинга уже осуществляется во многих компаниях, что позволяет им сосредоточить свои усилия на выполнении других, значимых функций деятельности, передавая отдельные операции основных, вспомогательных или обслуживающих процессов компаниям, профессионально занимающимся этим видом деятельности, получая, таким образом, без значительных инвестиционных вложений доступ к новейшим технологиям и знаниям мирового уровня.

Основными отличительными чертами аутсорсинга от других видов сотрудничества являются:

- строгая зависимость аутсорсера от потребностей заказчика и обратного процесса, основанного на специализации аутсор-

сера; аутсорсер является наилучшим исполнителем необходимых заказчику функций на рынке, в то время как наиболее часто встречающиеся отношения сотрудничества подразумевают любые формы взаимовыгодного взаимодействия;

- отношения между предприятием и аутсорсером четко ограничены рамками исполняемого бизнес-процесса, что позволяет говорить о снижении риска потери конфиденциальности коммерческой информации, свойственной другим видам сотрудничества;

- основным критерием прочности взаимного сотрудничества становится совершенствование только одного бизнес-процесса, тогда как развитие большинства отношений сотрудничества заключается в обмене опытом и совершенствовании по всем сопряженным направлениям развития предпринимательских структур;

- компания аутсорсер осуществляет свою деятельность в интересах стратегических целей компании-заказчика и с учетом перспектив рыночной конъюнктуры, в то время как другие виды сотрудничества основаны на взаимовыгодном взаимодействии.

В данной случае нас интересует решение экологических проблем, возникающих при производстве химической продукции. Это - одно из перспективных направлений, которое разрабатывается компаниями, занимающимися научно-техническим аутсорсингом. Для анализа потенциального рынка информационных услуг научно-технического аутсор-

синга, пригодных для решения экологических проблем промышленных предприятий, нами был проведен ряд исследований. При этом сбор вторичной информации был ограничен ресурсами, представленными в Интернете [5]. В процессе маркетингового мониторинга анализу были подвергнуты более 3500 веб-сайтов, из которых более одной трети (~35%) содержали необходимую информацию [5,6].

Исследования показали, что проявляется заметная предпочтительность решения экологических проблем с помощью биотехнологий, имитирующих природные процессы и использующих для этой цели присущие естественным экосистемам компоненты или продукты их жизнедеятельности. Для использования биотехнологического подхода немаловажную роль играет такое преимущество, как возможность создавать биосистемы, действующие вне зависимости от географических и климатических условий. Анализ технологических решений экологических проблем, предлагаемый компаниями-аутсорсерами, показал, что количество подходов, использующих потенциал биологических объектов для снижения и ликвидации негативных последствий антропогенной деятельности на базе традиционного и специального оборудования, составляет значительную цифру, уже начиная с 2002 года (табл. 1) [6, 7].

Таблица 1. Количественная характеристика предлагаемых компаниями-аутсорсерами эколого-актуальных разработок в 2002-2006 гг.

Проекты решения экологических проблем	2002 год		2004 год		2006 год	
	Кол-во	%	Кол-во	%	Кол-во	%
Всего, в т.ч.	103	100	542	100	750	100
биотехнологические	74	72	336	62	491	65
технические	29	28	206	38	259	35

Теперь перейдем к вопросу о выборе аутсорсера для организации управления НИОКР, на предприятии химической промышленности. Для этого необходимо прежде всего провести

поиск потенциальных аутсорсеров, т.е. провести исследование, которое заключается в сборе, систематизации и анализе вторичной информации по потенциальным аутсорсерам (рис. 1).

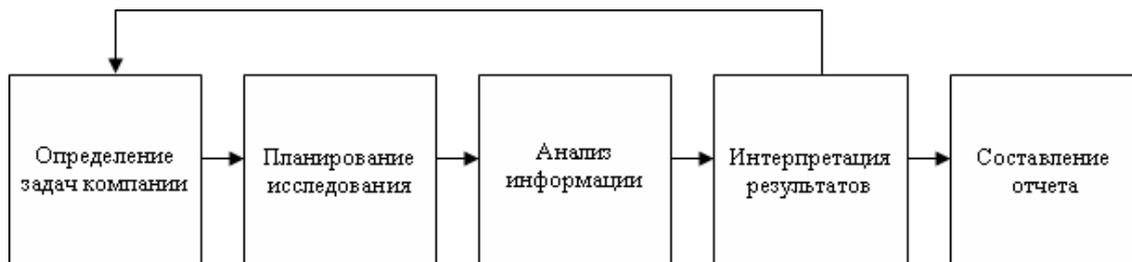


Рис. 1. Этапы выполнения исследования по поиску аутсорсера.

Таблица 2. Система критериев для выбора аутсорсера

№ п/п	Обозн. критерия	Название критерия	Содержание критерия	Оценка критерия, балл
1	b_3	Гибкость и быстрота принятия решения	Оценка способности аутсорсера реагировать на изменения потребностей заказчика	10
2	d_3	Надежность	Оценка соответствия аутсорсера требованиям своих заказчиков	8
3	e_3	Обслуживание	Анализ и сравнение уровня обслуживания аутсорсера с другими аутсорсерами	7
4	f_3	Доверие	Оценка опытности аутсорсера – количество обслуживаемых им клиентов	9
5	g_3	Кадровая политика	Анализ кадровой политики аутсорсера и возможности ее влияния на сотрудников заказчика	4
6	m_3	Содержание контракта	Выявление требований аутсорсера к контракту	4
7	r_3	База навыков	Анализ навыков аутсорсера в других областях	6

При отборе конкурирующих аутсорсинговых компаний предприятием должна быть проведена их оценка. Практика выявила ряд факторов, которые необходимо учитывать при выборе аутсорсера (табл. 2.)

Одно из основных требований, которым должна обладать профессиональная компания-аутсорсер, по опросу экспертов, – гибкость и быстрота принятия решения. Однако до начала работы с аутсорсером сложно определить, обладает ли он этими качествами. Также следует обратить внимание на опыт работы аутсорсера на российском рынке и на клиентскую базу в сфере деятельности предприятия.

Еще один важный критерий оценки аутсорсинговой компании - прозрачность ее действий. Даже на начальном этапе сотрудничества аутсорсер должен обосновать любое изменение расценок, условий работы и качества услуг.

Поэтому предприятию необходимо провести отбор компаний-аутсорсеров с учетом ограничений для аутсорсера (табл. 2), установленных в ходе экспертного опроса руководителями предприятий – первый этап отбора аутсорсера:

$$b_1 \geq b_3 \quad (1)$$

$$d_1 \geq d_3 \quad (2)$$

$$e_1 \geq e_3 \quad (3)$$

$$f_1 \geq f_3 \quad (4)$$

$$g_1 \geq g_3 \quad (5)$$

$$m_1 \geq m_3 \quad (6)$$

$$r_1 \geq r_3 \quad (7)$$

где: l – индекс аутсорсера, выполняющего бизнес-процесс, ($l=0,1,2,\dots,L$); b_l , d_l , e_l , f_l , g_l , m_l , r_l – значения критериев, обозначенных

в табл. 2, характеризующие l -го аутсорсера.

На втором этапе из аутсорсинговых компаний, прошедших первый этап отбора, выбираются компании, которые готовы выполнить бизнес-процесс не позднее установленного предприятием срока:

$$T_1 \leq T_{\text{крит}}, \quad (8)$$

где: T_1 – время реализации, необходимое l -му аутсорсеру для реализации выполняемого им бизнес-процесса в бизнес-цепочке деятельности предприятия; $T_{\text{крит}}$ – установленное предприятием критическое время, которое может затратить аутсорсер на выполнение бизнес-процесса в бизнес-цепочке деятельности предприятия.

На заключительном этапе из компаний, отобранных на первых двух этапах, выбирается аутсорсер, обеспечивающий максимальный чистый дисконтированный доход (NPV):

$$NPV_1 = \sum_{t=1}^T (\Pi_{1t} - C_{1t}) / (1+r)^t \quad (9)$$

где: t – текущее время, $t=1, 2, \dots, T$; T – расчетное время для оценки эффективности бизнес-процесса; C_{1t} – стоимость услуг l -го аутсорсера для выполняемого им бизнес-процесса в бизнес-цепочке деятельности предприятия в t -ом году; Π_{1t} – прибыль, получаемая предприятием в результате аутсорсинга бизнес-процесса l -ым аутсорсером в t -ом году; r – ставка дисконта, альтернативная доходность.

Результатом решения данной комбинаторной задачи является искомая компания-аутсорсер, которая при реализации выполня-

емого ею бизнес-процесса в бизнес-цепочке деятельности предприятия обеспечивает ему максимальный NPV.

В заключение хотелось бы отметить следующее. При всех преимуществах использования научно-технического аутсорсинга для ре-

шения экологических задач химического предприятия приходится констатировать недостаточную разработанность правовой основы его внедрения в РФ. Поэтому привлечение аутсорсера может вызвать ряд затруднений, которые не являются предметом обсуждения в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Стратегия развития химической и нефтехимической промышленности России на период до 2015 года [Электронный ресурс] : официальный сайт МИНПРОМТОРГ России. – М., 2008. – Режим доступа : <http://www.minprom.gov.ru/activity/chem/strateg/0>
2. Пронин, С. И. Экологическое и экономическое преобразование промышленных предприятий на основе стратегии более чистого производства и замкнутых промышленных систем / С. И. Пронин, Л. Е. Таратынова // Безопасность жизнедеятельности. – 2002. – № 5. – С. 4–10.
3. Дёмчева, Е. А. Научно-технический аутсорсинг как инструмент повышения конкурентоспособности компании / Е. А. Дёмчева, В. Б. Люкманов, С. А. Панова // Предпринимательство. – 2008. – № 6. – С. 18–21.
4. Дёмчева, Е. А. Проблемы развития научно-технического аутсорсинга в России / Е. А. Дёмчева, В. Б. Люкманов, С. А. Панова // Предпринимательство. – 2008. – № 7. – С. 133–136.
5. Хабарова, Е. И. Использование сети Интернет для поиска экологически чистых технологий (на примере биотехнологий) / Е. И. Хабарова, Е. А. Дёмчева // Безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 3. – С. 35–36.
6. Дёмчева, Е. А. Динамика развития информационных ресурсов биотехнологической направленности и предложений по эколого-актуальным биотехнологиям в Интернете / Е. А. Дёмчева, Е. И. Хабарова // Практический маркетинг. – 2005. – № 96 (2). – С. 35–40.
7. Маркетинговый мониторинг Интернет-ресурсов биотехнологий и интернет-рынка биотехнологических разработок экологического назначения / Е. А. Дёмчева, М. В. Цариковская, Е. И. Хабарова, В. Б. Люкманов // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 29–32.

О РЕШЕНИИ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ В СФЕРЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

С.М. Сухорукова, профессор

кафедра Эколого-экономического анализа технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: sukhorukova@inbox.ru

Статья посвящена поиску причин, которые не позволяют обеспечить эколого-экономическую эффективность промышленного природопользования. Предлагается рассмотреть возможность перехода к использованию теории «биосферной экономики» и её космизации.

Ключевые слова: природопользование, глобализация эколого-экономической теории, «биосферная экономика», космоэкология.

Не одно десятилетие подписываются международные соглашения, создаются природоохранные законы и нормативы, разрабатываются соответствующие им химические технологии и экономические механизмы. Но улучшения в экологической ситуации не наблюдается. В одном из предыдущих номеров нашего журнала мы анализировали геополитические причины, не позволяющие экономической теории работать на оптимизацию природопользования. Но не существуют ли при этом и другие факторы, которые не дают ей остановить разрушение природной среды?

Современная экономическая теория сформировалась в XIX, когда естественнонаучные дисциплины только начинали задумываться о конечности ресурсов биосферы и задачах поддержания того состояния природной среды, которое отвечает генетической заданности человека. Для экономической теории не были актуализированы требования по воспроизводству естественных условий жизни человека. Экономическая теория не связывала прибыль предприятия с сохранением тех естественных параметров среды, которые обеспечивают ее жизнеспособность. Но уже в XX веке характер производства и рост его объемов привели к истощению водных, минеральных, лесных и других природных ресурсов. Появились экогенные заболевания. К настоящему времени ученые вышли на ряд открытий, которые позволяют:

- создание искусственных материалов (достижения химической технологии);
- создание новых видов растительного и животного мира (достижения генетики).

В результате происходит видоизменение биогеоценозов, что провоцирует дальнейший рост экогенных заболеваний. Поэтому вполне очевидно, что прибыль уже должна рассчитываться с учетом этих негативных последствий. В XX веке делается попытка ввести понятие эколого-экономических издержек производ-

ства, но радикального улучшения экологической ситуации она не принесла, поскольку сохранилась методология «классической политэкономии» в определении цен, налогов, платежей, а главное – правомочий собственности на природные ресурсы и ответственности за их деградацию.

Эта методология оказала влияние на развитие отечественной экономической мысли, что стало особенно заметно с началом реформ 1990-х гг. Сложившаяся к настоящему времени экономическая теория, обосновывая эффект от внедрения химических технологий, стремится определить размеры предотвращенного эколого-экономического ущерба. При этом она использует натуральные (объем загрязнений на куб. м. и т.д.) и стоимостные (плата за загрязнение, штрафы и т.д.) показатели, которые рассчитываются без учета реального ущерба, причиняемого природной среде, поскольку не учитывается сохранность *экосистемной* целостности той территории, откуда были заимствованы ресурсы, или куда поступили отходы (выбросы, сбросы) производства, и где происходит постепенное омертвление природной среды. Да, омертвление. Известны зоны, полностью непригодные для проживания людей. Число таких зон растет. В XX веке разрушение среды уже получило планетарное измерение и эколого-экономическая теория выходит на биосферный уровень. В XXI веке, когда происходит космизация природопользования – эколого-экономическая теория, должна космизироваться. То есть обратиться к учету того, что Мир – Един, существует по определенным законам соразвития своих компонентов, и поэтому теория биосферного природопользования должна работать на принципах космоэкологии. Для этого в экономическую теорию природопользования придется ввести представление о биосфере, как «космопланетарном» феномене.

Естественно-научное обоснование такому подходу дал еще В.И. Вернадский. Он писал:

«В наше столетие биосфера получает новое понимание. Она выявляется как планетное явление космического характера... Мы не дошли до полного охвата мира, но ясно, что биосфера является созданием и внешних сил Космоса» [1]. Согласно взглядам В.И. Вернадского, «Биосфера есть область трансформации единой для всех существ – космической энергии. Благодаря ей, все компоненты биосферы, в процессах круговорота энергии, осуществляемых Живым веществом, поддерживают ее целостность как космопланетарной системы» [2]. В.И. Вернадский писал также, что с появлением человека появляется новый геологический фактор – жизнедеятельность человека, поэтому начинается новый этап эволюции биосферы, и человек должен учитывать законы ее сохранения как космопланетарного организма.

Методология космоизации «биосферной экономики» строится на дедуктивном методе, когда в центре внимания стоит функционирование «целого», а не отдельного его компонента. То есть мы должны рассматривать биохимические, геофизические, социально-экономические процессы в их взаимодействии с учетом сохранения «целого». И в работе нефтеперерабатывающего предприятия нас должна интересовать социолого-экономическая эффективность технологии замкнутого водопользования, обеспечивающего сохранение количества и качества водных ресурсов, как компонента биосферы. При этом нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие предприятия должны рассматриваться как природнопромышленные комплексы, в которых предприятия образуют цепочку с последовательным использованием сырья и отходов производства, и, если это касается международного технологического разделения труда, то, тем более, его эффективность следует определять в масштабах биосферы. Но в таком случае перед экономистами встанут следующие вопросы:

- можно ли при этом сохранять индивидуализированные правомочия пользования и распоряжения природными ресурсами биосферы?
- могут ли при этом рыночные механизмы, ориентированные на краткосрочные интересы, определять направленность международных инвестиционных потоков в сфере природопользования?
- можно ли при этом размещать промышленное производство без учета природной сопряженности экосистем соседних стран?
- компенсируют ли платежи за пользование ресурсами сокращение почвенного покрова, лесных массивов, видового разнообразия флоры и фауны?
- оправдывают ли доходы от продажи

генномодифицированной продукции те риски, с которыми связаны экогенные заболевания и т. д.?

Если на эти вопросы дается отрицательный ответ, то это значит, что должно быть изменено представление о целесообразности промышленного производства. А пока этого не произошло, можно ли ждать решения экологических проблем в промышленном природопользовании? Реальность свидетельствует, что нет. Дорога к их решению не простая. Переход к космоизации «биосферной экономики» требует, чтобы на уровне мирового сообщества были экологизированы отношения собственности на ресурсы материков, океанических зон, пространства ближнего и дальнего космоса. Необходимо также, чтобы в условиях налогообложения, а также финансирования, кредитования инвестиций и т.д. учитывалось, что недопустима деятельность, приводящая к накоплению отходов, не включающихся в естественный круговорот вещества на планете, поскольку она способствует «экогенным» заболеваниям. Так же недопустима деятельность, направленная на изменение генетической структуры биосферы, поскольку она порождает «биогенный» тип экологического риска.

Однако для того, чтобы вышеназванные условия стали ориентирами производства недостаточно экономико-правовых механизмов (законов, штрафов, платежей и т.д.). Степень реализации всех этих условий зависит от *личной* воли людей, их понимания связи с окружающим миром. Речь идет о мировоззрении.

Антропоцентризм индустриальной цивилизации породил отчуждение человека от природы на *личном* уровне. Идет процесс экологического *самоуничтожения*. Шанс выживания дает возвращение понимания связи человека с Природой. В поисках решения экологических проблем экономисты все чаще обращаются к истории философии, поскольку их не оставляет уверенность в том, что предыдущие цивилизации обладали знанием закона Единства Мира¹ [3].

В России интерес к закону Единства Мира проявляли ученые, принадлежащие к направлению, так называемого, «русского космоизма». К.Э. Циолковский в своих работах исходил из того, что Космос является *единой* саморегулирующейся системой. В «единстве» он не сомневался, что и подвигло его на практическое решение

¹ Знание о законе Единства присутствует у древнегреческих философов, а также в индийских текстах Ригведы (третье тысячелетие д.н.э.). Фритюф Капро в своей книге «Дао физики» подробно излагает точку зрения, согласно которой современная наука подтверждает древнее знание о цельности мироздания. [4].

проблем ракетостроения с целью полетов (переселения) на другие планеты [5]. А.Л. Чижевский в своих работах также вышел на тему Единства мира. Он писал: «Мы можем также утверждать, что единый принцип, создающий мир, один и тот же и проявляется в самых удаленных участках Вселенной с той же последовательностью и в том же порядке действия. Таким образом, мы приходим к утверждению Единства – физического закона во всей Вселенной» [6].

В современной науке разработана доказательность физического закона Единства, но сохраняется проблема наличия двух миропредставлений, с двумя совершенно разными подходами к этой теме. С одной стороны – миропредставление физика, где используются понятия: эфир, кванты, электроны и т.д. В этой картине Мира нет места человеку с его самобытностью, культурными ценностями, которые определяют характер хозяйственной деятельности. Наряду с «физической» существует «натуралистическая» картина Мира, куда входит, отсутствующий у физиков, феномен «Жизни», не имеющий на сегодня научного объяснения. Исследования живых объектов классическими химическими методами показали их неспособность познать сущность феномена. «Энергетизм» также не дал результатов, хотя следствием этого подхода стала концепция Э.С. Бауэра об устойчивом неравновесии живых систем. Не дал результатов и «информационный» подход к изучению феномена Жизни. Характеристика живого состояния, как представления о триаде жизни (вещество, энергия, информация) – не привела к разгадке этого великого таинства [7]. Работа продолжается, подходы меняются, но феномен остается неразгаданным. А это означает, что мы до сих пор не знаем всей сложности зависимости от природы. Остается тайной и происхождение самого человека, его

мышления. А «целое» – это система не только биологических, минеральных и прочих ресурсов биосферы и космоса, но и человеческого интеллекта, определяющего характер их использования.

В заключение следует сказать, что решение эколого-экономических проблем определяется многими факторами. Их понимание, в частности, зависит от тех знаний, которыми располагают естественнонаучные дисциплины. На их основе определяются экологические требования к химическим технологиям и предлагается экономическое обоснование их внедрения. Но, видимо, приходится признать, что современные научные представления об экологически безопасном природопользовании не включают всех требований по сохранению жизни на Земле. Над этим следует работать нашим ученым. Но существует ли социальный заказ на такого рода исследования? Готово ли общество принять принцип «Единства Мира» за основу хозяйственного природопользования? Нет, не готово, поскольку сегодня оно не руководствуется экологическим императивом.

Введение экологического императива затруднено рядом обстоятельств. На уровне научного сообщества мифологема «технократизма», не требует от ученых размышлений о витально-смысловых последствиях использования их научно-технических достижений. На уровне экономической политики – финансирование фундаментальных исследований и экологическая реиндустриализация требуют долгосрочных вложений, а рыночная экономика работает на краткосрочных интересах.

Вся система институтов индустриального общества сопротивляется введению экологического императива. Изменить эту ситуацию может только экологическая катастрофа планетарного масштаба, которая заставит поверить, что главный ресурс развития не техника, а человек.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Вернадский, В. И. Живое вещество и биосфера / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1994. – 670 с.
2. Вернадский, В. И. Научное мировоззрение / В. И. Вернадский // На переломе. Философские дискуссии 20-х годов. – М., 1990. – С. 280.
3. Сухорукова, С. М.. Представление древних народов о законе «Единства Мира» / С. М. Сухорукова // История и методология науки в сфере защиты окружающей среды. Учебное пособие. – М., 2009. – С. 31–80.
4. Капра, Фритьюф. Дао физики / Фритьюф Капра. – М. : Наука, 1979. – 342 с.
5. Циолковский, К. Э. Избранные произведения / К. Э. Циолковский. – Тула – Приокское кн.изд-во, 1986. – 448 с.
6. Чижевский, А. Л. Из неопубликованного архива / А. Л. Чижевский // Духовное созерцание. – 1997. – № 3-4. – С. 191.
7. Серебровская, К. Б. Сущность жизни. История поиска / К. Б. Серебровская. – М. : Акад. МВД РФ, 1994. – 400 с.

Доктору технических наук, профессору Леониду Антоновичу Серафимову – 80 лет



29 сентября 2009 г. исполняется семьдесят лет со дня рождения доктора технических наук, профессора, академика Российской и Международной инженерных академий, Почетного доктора Ассоциации РФ «Основные процессы и техника промышленных технологий» Леонида Антоновича Серафимова. Вклад Леонида Антоновича в сферу науки и образования отмечен правительственными наградами: Орденом Почета и медалями, а также присвоением ему званий Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, Почетного работника Высшего образования, Изобретателя СССР, Ветерана труда, Почетного профессора МИТХТ имени М.В. Ломоносова

Жизненный путь Л.А. Серафимова как ученого, специалиста в области теоретических основ химической технологии и педагога связан с Московской государственной академией тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, где Леонид Антонович получил высшее образование, окончил аспирантуру, прошел все ступени - от ассистента до профессора, заведующего кафедрой.

Сфера научных интересов Л.А. Серафимова лежит в пересечении многих научных дисциплин: термодинамики, физической химии, математики, химической технологии. Серафимов Л.А. - ученый с мировым именем, основатель и руководитель научной школы «Теоретические основы и технологические принципы массообменных и совмещенных процессов органического синтеза», признанной в 2008 году ведущей научной школой и имеющей государственную финансовую поддержку в 2008-2009 г.г. Им открыты фундаментальные закономерности гетерогенных равновесий и создан на их основе оригинальный термодинамико-топологический анализ фазовых диаграмм, являющийся базой для разработки ресурсосберегающих схем разделения сложных смесей основного органического и нефтехимического синтеза, создана теория тангенциальной азеотропии, выявлены фундаментальные закономерности функционирования комплексов экстрактивной ректификации, разработаны основы общей теории рециркуляционных и совмещенных реакционно-массообменных процессов, предложена научно обоснованная стратегия синтеза ресурсосберегающих технологий органических веществ. Исследования научной школы Серафимова Л. А. опередили на 15-20 лет работы иностранных ученых, результаты его работ

используются за рубежом при создании современных программно-ориентированных моделирующих комплексов для ЭВМ.

Характерной чертой выполняемых Л.А. Серафимовым исследований является широкое и последовательное применение современных математических методов и вычислительной техники. Леонид Антонович стал пионером компьютеризации в своей «альма матер». Очень важно, что Л.А. Серафимов не ограничивается использованием этих эффективных инструментов в теоретических изысканиях, а прилагает значительные усилия для создания на их основе доступных широкому кругу пользователей методических и программных средств. Использование разработанных под руководством Л.А. Серафимова автоматизированных компьютерных систем позволяет сократить длительность разработки технологических схем ректификации сложных смесей и совмещенных процессов и получить оптимальные решения.

Научные исследования Серафимова Л.А. поддержаны 7 грантами РФФИ, проектами Федеральных целевых программ, хоздоговорами.

Серафимов Л. А. - автор более 700 научных работ. Среди них 6 научных монографий, 33 авторских свидетельства и 10 зарубежных патентов, 570 научных статей, опубликованных в ведущих журналах России и за рубежом. Он - лауреат премии Международной академической издательской компании «Наука». Имеет высокий индекс цитируемости.

Будучи по образованию химиком-технологом, Л.А. Серафимов не забывает об интересах производства, о решении конкретных промышленных задач. Им получено несколько десятков авторских свидетельств и зарубежных патентов. В 1988 г. по разработкам Л.А. Серафимова совместно с Научно-исследовательским институтом мономеров для синтетического каучука продана лицензия на производство катионообменного катализатора, выполненного в виде массообменных элементов. Внедрение в промышленность разработок с его участием дало значительный экономический эффект.

Научные исследования под руководством Л.А. Серафимова выполняются не только в МИТХТ им. М.В. Ломоносова, но и в ряде других вузов, отраслевых НИИ и проектных организациях нашей страны. Он не жалеет времени на консультации работников промышленности и НИИ и на пропаганду научных знаний.

В Высшей школе Л.А. Серафимова знают как блестящего лектора и глубокого методиста. Его лекции о взаимосвязи химии и химической технологии с современной математикой с большим интересом воспринимаются на совещаниях и симпозиумах.

Проработав более 10 лет в Минвузе РСФСР начальником Главного управления университетов, экономических и юридических вузов, Л.А. Серафимов многое сделал для развития университетского образования, укрепления связи высшей и средней школы, развития молодых университетов, компьютеризации вузов. Л.А. Серафимовым создана система развития исследований в области проблем высшей школы и совершенствования учебного процесса. Он является научным руководителем лаборатории по проблемам высшего образования МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Обладая большим педагогическим опытом, Леонид Антонович много лет возглавлял методический совет Минвуза РСФСР по повышению квалификации работников аппарата и среднего руководящего звена.

Научные разработки Серафимова Л.А. используются в создании оригинальных учебных курсов подготовки магистров и специалистов, не имеющих аналогов в стране и за рубежом. Им опубликованы 32 статьи по проблемам модернизации высшего образования в рамках Болонского процесса.

В своей научно-педагогической деятельности Л.А. Серафимов большое внимание уделяет подготовке кадров высшей квалификации. Им подготовлено 14 докторов и 74 кандидатов наук. Ученики Л.А. Серафимова возглавляют химические предприятия, научно-исследовательские отраслевые институты, заведуют кафедрами в вузах, руководят научными коллективами в институтах РАН.

Много времени Леонид Антонович отдает научно-организационной деятельности: является членом Научного совета по проблеме «Теоретические основы химической технологии» РАН, членом диссертационных советов МИТХТ им. М.В. Ломоносова, членом редколлегии журналов «Теоретические основы химической технологии» и «Вестник МИТХТ». За время своей деятельности Л. А. Серафимов был членом диссертационных советов МИХМ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, членом экспертного совета ВАК РФ, членом инженерно-химической Европейской рабочей группы по дистилляции, абсорбции и экстракции.

Возглавляемый Серафимовым Л.А. научно-педагогический коллектив обеспечивает устойчивый приоритет и научное лидерство России в области технологии разделения органических веществ.

Друзья, ученики и коллеги – все мы желаем Леониду Антоновичу доброго здоровья, новых успехов на научном и педагогическом поприще.

Дорогой Леонид Антонович, будьте здоровы и трудитесь долгие годы на благо российской науки!

ABSTRACTS

- V.I. Shvets. Phospholipids in biotechnologies*
The review describes modern concepts of chemical and enzymatic synthesis, isolation of substances from natural sources, and creation of industrial technologies for obtaining phospholipids of various molecular types. Data on their structures, biological activities, and the possibility of using them for the preparation of liposomal forms of drugs are presented 4
N.V. Novikov, V.V. Starkov, K.A. Formirovskiy, N.A. Bragina, I.P. Ushakova, A.F. Mironov. Synthesis and properties of cationic derivatives of meso-tetra(4-pyridyl)porphyrin
Synthesis of amphiphilic cationic meso-pyridylsubstituted porphyrins bearing long chain alkyl groups is described. An improved method of preparation of tetra- and mono-alkylsubstituted meso-pyridyl porphyrins are proposed. The data porphyrins will be investigated as mesogenic compounds and in studying of DNA-binding interactions of cationic porphyrins. 26
V.M. Raeva, A.K. Frolova. Excess molar heat capacities as function of composition of binary solutions
The concentration dependences of excess molar heat capacities of binary solutions is investigated. The projection of the systems behavior in terms of limited information is considered. The necessity of account of these excess thermodynamic function at the calculation of distillation is discussed. 31
L.A. Serafimov, A.V. Anisimov, K.Yu. Tarkhov. Some problems of mass-transfer in binary mixtures in terms of diffusion model
The analysis of mass-transfer equations used in practice of mass-exchange apparatus calculation for binary mixtures is carried out. It is showed that these equations are approximate. The accurate equation of mass-transfer based on diffusion model using linearization is proposed for qualitative investigations of binary mixtures rectification process 40
L.V. Dashko, D.V. Dmitriev, V.R. Flid. Specifics of cross-aldol condensation of acetaldehyde with formaldehyde in presence of aminoacids and their derivatives
Reaction of cross-aldol condensation of acetaldehyde with formaldehyde at presence of aminoacids and their ether- and benzoil-derivatives were studied in pyridine, N, N-dimethylacetamide, water and toluene. It was shown that aminoacids are capable to catalyse cross- and homocondensation of acetaldehyde. The yield of acrolein in presence of aminoacids is much lower than with use of its derivatives. The selectivity of cross-condensation is dependent from acid-base properties of catalyst and the reaction media. It is found that the main contribute to catalysis of cross-condensation is introduced by amino-group of aminoacid and its basic properties determine the yield of acrolein 49
V.G. Kutcherov, A.Yu. Kolesnikov. Methane route of hydrocarbons formation at very high pressure and high temperature.
Results of experimental investigations of synthesis of hydrocarbon systems at high pressure and different mechanisms of synthesis are discussed. Experimental results presented in this paper confirm the possibility of synthesis of hydrocarbon at mantle conditions from methane. These results can be accepted as support for the theory of the abyssal abiotic petroleum origin. 55
The initiation effect of the main process in direct ethanol dehydration to formaldehyde with hydrogen peroxide has been discovered. A hypothesis of the reaction mechanism has been proposed suggesting the conjugate dehydration of methanol with disintegration of hydrogen peroxide accompanied by the formation of HO₂[•] radicals.
V.F. Tretyakov, A.M. Ilolov, N.A. Frantsuzova, R.M. Talyshinsk. Studying of the conjugate catalytic degradation of methanol to formaldehyde in the presence of hydrogen peroxide. 60
From the studies of the kinetics of methanol conjugate dehydration process, a kinetic model has been proposed and kinetic parameters calculated. It was discovered that when other substances like ethane, ethylene were used as initiators the catalyst surface coked rapidly. On the K-1 model in the presence of hydrogen peroxide (1% in water solution of the initial methanol) the temperature of the dehydration process reduces by 50-60°C at 50% formaldehyde yield and allows for the reaction to be carried out at a temperature of 820-830°C
V.V. Apanasenko. The calculation of material balance of metal-lurgical production using «Excel»
It has been shown, that for automation of the calculation of material balance of technological processes one can successfully use Microsoft Excel, which allows to make balance calculations less laborious, to calculate large quantity of versions easily and thus to choose an optimal variant for the realization of technical process. Peculiarities of balance schemes made with the use of "Excel" were considered. An example of the calculation of material balance of the process of gas purification in production of trichlorosilane is given 71

- I.D. Burlakov, A.S. Kashuba, E.V. Permikina, S.V. Golovin, V.V. Arbenina.* The influence of the epitaxial layers surface morphology and polarity on quality of passivating coating and the parameters of arrays photosensitive devices on base $Cd_xHg_{1-x}Te$ 78
The influence of growth surface defects of $Cd_xHg_{1-x}Te$ epitaxial layers which has been grown by liquid phase epitaxy on quality of passivating coatings, creating by the method of "the hot wall", is investigated. The reason of negative action nonplanarity and a surface defects of $Cd_xHg_{1-x}Te$ epitaxial layers on the technological process of the manufacture of photodiodes is established. The influence of crystallographic polarity of $Cd_xHg_{1-x}Te$ epitaxial layers on velocity of the CdTe coating precipitation and surface morphology is discussed
- V.V. Konovalova, R.M. Zakalyukin, D.V. Drobot, V.V. Fomichev.* Complex doping niobium oxide with ionic conductivity. 84
The novel compounds $Li_6MNb_4O_{14}$ ($M = Zn, Mg$) have been synthesized and characterized in the $Li_2O-MO-Nb_2O_5$ ($M = Zn, Mg$) system. The synthesized phases were investigated by XRD, DTA and the chemical analysis. Specific conductivity and energy of activation of each compounds and the sample that doping by titanium oxide has been found. Comparison of absorption IR-spectra of investigated compounds and of samples $Li_6ZnNb_4O_{14}$ having isotope on lithium and zinc has been compared.
- I.A. Gritskova, G.A. Simakova, N.I. Prokopov, T.S. Solovyeva, E.V. Matveev, A.S. Birlov.* Colloid-chemical properties of polimer-monomer particles on boundary of monomer/water 90
Colloid-chemical properties of surface active substances of different nature on the boundary of styrene/water, isoprene/water, mixture of styrene and isoprene/water are discussed. It was shown that the mechanism of creation polymer-monomer particles are depending from composition of emulsion
- S.V. Fomin, E.S. Shirokova.* Masstransfusion of dibutylsebacinate in butadien-acrylonitrylic and butadien-methylstyrolic vulcanizates 97
The investigation of diffusion of dibutylsebacinate in butadien-acrylonitrylic and butadien-methylstyrolic vulcanizates was realized. It was shown that diffusion process in butadien-acrylonitrylic vulcanizates isn't stationary. Diffusion coefficients of dibutylsebacinate in butadien-acrylonitrylic and butadien-methylstyrolic vulcanizates was calculated. Parameters describing compatibility of plasticizer with above named rubbers was determined. Adhesion characteristics were calculated. It was shown that structures of rubber and plasticizer are influence upon masstransfusion kinetic
- E.A. Demcheva, V.B. Lukmanov, S.A. Panova, O.V. Makarov.* Scientific-technical outsourcing as the management tool of the ecologically focused development of the chemical enterprises. 101
Outsourcer search stages are defined. The model of the outsourcer selection is offered, allowing the enterprise to maximize the net present value as a result of research and developmental works using scientific-technical outsourcing, including solutions on environmental oriented problems
- S.M. Sukhorukova.* About the solution of ecological and economic problems in the field of industrial use of nature 106
The article is dedicated to the search of reasons, which do not allow to provide ecological and economic efficiency of industrial use of nature. The possibility of transfer to biosphere economy and cosmic ecology is proposed for consideration

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 2006 г.
● 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.