

Министерство  
образования и науки  
Российской Федерации

# Вестник МИТХТ

6/2013

декабрь

Научно-технический  
журнал

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

Учредитель:  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

**Главный редактор:**  
д.т.н., проф. А.К. Фролкина

**Заместитель главного  
редактора:**  
д.х.н., проф. В.В. Фомичев

**Редакционная коллегия:**  
д.х.н., проф. Д.В. Дробот  
проф. К.А. Кардона  
(Колумбия)  
д.т.н., проф. В.Ф. Корнюшко  
акад. РАН Н.Т. Кузнецов  
акад. РАН А.И. Мирошников  
д.х.н., проф. Ю.П. Мирошников  
чл.-корр. РАН А.Н. Озерин  
проф. Т. Пакканен  
(Финляндия)

д.т.н., проф. Л.А. Серафимов  
д.э.н., проф. С.М. Сухорукова  
д.х.н., проф. В.А. Тверской  
проф. А. Трохимчук  
(Польша)

акад. РАН А.Ю. Цивадзе  
акад. РАН В.И. Швец  
к.х.н., доц. В.Д. Юловская

**Ответственный секретарь:**  
к.х.н., доц. Есипова О.В.

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

**Адрес редакции:**  
119571, г. Москва,  
пр. Вернадского, 86, к. Л-119  
тел.: +7(495) 936-82-88  
e-mail: vestnik@mitht.ru  
www.finechemtech.com

## СОДЕРЖАНИЕ

### **К 70-ЛЕТИЮ КАФЕДРЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ИСКУССТВЕННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА имени А.Н. БАШКИРОВА**

- Третьяков В.Ф.* Кафедра технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива имени А.Н. Башкирова 3
- Кривенцева Е.В., Грязнов К.О., Хатькова Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З.* Влияние типа цеолита как компонента композитного кобальтового катализатора на состав продуктов синтеза Фишера–Тропша 9
- Николаев А.И., Пешнев Б.В.* Получение углеродных нановолокон из газа электрокрекинга органического сырья 17
- Пономарева Е.А., Егорова Е.В., Бокарев Д.А., Парастаев А.С.* Дегидрирование этанола в ацетальдегид в присутствии медных нанесенных катализаторов на основе углеродных материалов 20
- Торховский В.Н., Воробьев С.И., Егорова Е.В., Иванов С.В., Городский С.Н.* Превращение алканов под действием единичного импульса гидродинамической кавитации. I. Поведение алканов C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub> 27
- Третьяков В.Ф., Чан Хи Куинь Ньы, Талышинский Р.М., Илолов А.М., Французова Н.А.* Каталитическая конверсия биоэтанола в ароматические углеводороды в присутствии пероксида водорода 37

### **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

- Джаппаров Т.А., Базаев А.Р.* Исследование термической деструкции чистых и растворенных в воде алифатических спиртов 42
- Карабекова Б.К., Базаев А.Р.* Парциальные молярные объемы смесей вода – алифатический спирт 47
- Мавлеткулова П.О., Серафимов Л.А., Архипова Т.В.* Сравнение режимов первого и второго заданного разделения при ректификации трехкомпонентных зеотропных смесей 54
- Рытова Е.В., Арутюнов Б.А.* Метод расчета поверхностного натяжения углеводородов 59

### **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

- Горина В.А., Чеблакова Е.Г., Пешнева В.Б.* Влияние активации на удельную поверхность и пористую структуру углеродных волокон на основе вискозы и ПАН-волокна (УКН-5000) 63
- Волкова Е.В., Лукашевич А.Д., Левачева И.С., Левачев С.М., Гусев С.А., Грицкова И.А.* Выбор полимерных микросфер для проведения реакции латексной агглютинации в плащечном формате 68
- Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Страхов И.С., Штильман М.И., Ваграмян Т.А.* Кинетика и механизм окислительной полимеризации 2-метиланилина 73
- Соколова А.А., Глазко И.Л., Мартыненко Е.А., Леванова С.В., Соколов А.Б.* Выделение адипиновой кислоты из водно-кислых стоков производства капролактама 78

### **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

- Арбенина В.В., Кашуба А.С., Пермкина Е.В.* Влияние дефектов эпитаксиальных слоев Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te на фотоэлектрические параметры матричных фотоприемных устройств 82
- Костикова Г.В., Кутепова О.А., Резник А.М., Цивадзе А.Ю., Крылов Ю.С., Сальникова Е.В.* Экстракция минеральных кислот нейтральными кислородсодержащими соединениями из смешанных нитратно-хлоридных сред 88

### **СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

- Груздев Н.А., Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н.* Исследование процесса электроформования сополимерного полиамида-6/66 в спиртоводной смеси 95
- Марков А.В., Тахсин А. Саки, Угличева А.Ю.* Особенности вспенивания жестких поливинилхлоридных композиций азодикарбонамидом 99
- Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В.* Влияние технологических добавок на электрические характеристики полиэтиленовых композитов с техническим углеродом 103

### **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

- Деженков А.В., Прохоров И.А., Лютик А.И., Швец В.И., Кириллова Ю.Г.* Рациональный способ получения псевдопептидных фрагментов – ключевых интермедиатов синтеза полиамидных миметиков нуклеиновых кислот (ПАНКМ) 108
- Шмендель Е.В., Еремин С.В., Морозова Н.Г., Маслов М.А.* Синтез фолат-содержащих липоконъюгатов с гидрофобными спейсерными группами 111

# Fine Chemical Technologies (Vestnik MITHT)

6/2013

December

Published from February 2006,  
six times per year

Founder:

M.V. Lomonosov Moscow State  
University of Fine Chemical  
Technologies (MITHT)

Editor-in-Chief:

A.K. Frolova

Deputy Editor-in-Chief:

V.V. Fomichev

Editorial Board:

D.V. Drobot  
C.A. Cardona  
(Columbia)  
V.F. Korniyushko  
N.T. Kuznetsov  
A.I. Miroshnikov  
Yu.P. Miroshnikov  
A.N. Ozerin  
T. Pakkanen  
(Finland)  
L.A. Serafimov  
S.M. Sukhorukova  
V.A. Tverskoy  
A. Trochimczuk  
(Poland)  
A.Yu. Tsivadze  
V.I. Shvets  
V.D. Yulovskaya

Executive Editor:

O.V. Esipova

Editorial:

I.M. Agayants  
Yu.A. Naumova  
L.G. Semernya  
G.D. Seredina

Address:

Russia 119571, Moscow,  
Vernadskogo pr., 86  
phone: +7(495) 936-82-88  
e-mail: vestnik@mitht.ru  
www.finechemtech.com

## CONTENTS

### TO THE 70<sup>th</sup> ANNIVERSARY OF A.N. BASHKIROV DEPARTMENT OF TECHNOLOGY OF PETROCHEMICAL SYNTHESIS AND SYNTHETIC LIQUID FUEL

- Tretyakov V.F.* Bashkirov Department of Technology of Petrochemical  
Synthesis and Synthetic Liquid Fuel 3
- Kriventseva E.V., Gryaznov K.O., Khatkova E.Yu., Sineva L.V., Mordkovich V.Z.*  
The influence of zeolite type in composite cobalt catalyst  
on the Fischer–Tropsch synthesis product composition 9
- Nikolaev A.I., Peshnev B.V.* Production of carbon nanofibers from organic  
raw materials electrocracking gas 17
- Ponomareva E.A., Egorova E.V., Bokarev D.A., Parastaev A.S.*  
Dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde upon copper supported  
on carbon catalysts 20
- Torhovskiy V.N., Vorobyev S.I., Egorova E.V., Ivanov S.V., Gorodskiy S.N.*  
Conversion of alkanes under single pulse of hydrodynamic cavitation.  
I. Behavior of C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub> alkanes 27
- Tretyakov V.F., Tchan Thi Quynh Ny, Talyshinsky R.M., Ilolov A.M.,  
Frantsuzova N.A.* Catalytic bioethanol conversion into aromatic  
hydrocarbons with hydrogen peroxide 37

### THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- Dzhapparov T.A., Bazaev A.R.* Research of thermal destruction  
of aliphatic alcohols in pure state and dissolved in water 42
- Karabekova B.K., Bazaev A.R.* Partial molar volumes of components  
of water – aliphatic alcohol mixtures 47
- Mavletkulova P.O., Serafimov L.A., Arkhipova T.V.* A comparison  
of direct and indirect splits based on the energy costs 54
- Rytova E.V., Arutyunov B.A.* Method for calculating the surface tension  
of hydrocarbons 59

### CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- Gorina V.A., Cheblakova E.G., Peshneva V.B.* The influence of activation  
on the surface area and porous structure of carbon fibers based on viscose  
and PAN (UKN-5000) 63
- Volkova E.V., Lukashevich A.D., Levacheva I.S., Levachev S.M., Gusev S.A.,  
Gritskova I.A.* Choosing polymer microspheres for carrying out  
the latex agglutination reaction in plates 68
- Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Strakhov I.S., Shilman M.I., Vagranyan T.A.*  
Kinetics and mechanism of oxidative polymerization of 2-methylaniline 73
- Sokolova A.A., Glazko I.L., Martynenko E.A., Levanova S.V., Sokolov A.B.*  
Separation of adipic acid from water-acidic waste of caprolactam production 78

### CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- Arbenina V.V., Kashuba A.S., Permikina E.V.* Influence of Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te  
epitaxial layers defects on photo-electric parameters of matrix detector devices 82
- Kostikova G.V., Kutepova O.A., Reznik A.M., Tsivadze A.Yu., Krylov Yu.S.,  
Salnikova E.V.* Extraction of mineral acids with neutral oxygen containing  
compounds from mixed nitric-chloride solutions 88

### SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- Gruzdev N.A., Filatov I.Yu., Filatov Yu.N.* Investigation of copolymeric  
polyamide-6/66 electrospinning process in ethanol-water mixture 95
- Markov A.V., Tahseen A. Saki, Uglicheva A.Yu.* Features of foaming rigid  
PVC composites by azodicarbonamide 99
- Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V.* Effect of processing additives  
on electrical properties of carbon black-filled polyethylene composites 103

### SHORT COMMUNICATIONS

- Dezhenkov A.V., Prokhorov I.A., Lyutik A.I., Shvets V.I., Kirillova Yu.G.*  
Efficient approach for producing pseudopeptide fragments – the key  
intermediates of the synthesis of polyamide nucleic acid mimics (PANAM) 108
- Shmendel E.V., Eremin S.V., Morozova N.G., Maslov M.A.* Synthesis of folate  
lipoconjugates with hydrophobic spacers 111

**К 70-ЛЕТИЮ КАФЕДРЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ИСКУССТВЕННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА им. А.Н. БАШКИРОВА**

## **КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ИСКУССТВЕННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА имени А.Н. БАШКИРОВА**

**В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой**

*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива  
им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия  
e-mail: tretjakov@ips.ac.ru*

Уже 70 лет в стенах МИТХТ им. М.В. Ломоносова (ныне Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова) осуществляет подготовку специалистов кафедра технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива имени А.Н. Башкирова (ТНХС и ИЖТ).

Создание кафедры было обусловлено совокупностью объективных причин. К концу 1930-х годов положение в топливно-энергетическом комплексе СССР характеризовалось наличием больших разведанных запасов углей и других твердых горючих ископаемых практически на всей территории страны. В то же время разведанные запасы нефти были весьма ограничены и находились в нескольких регионах – на Кавказе (г. Грозный), Прикаспии (г. Баку), острове Сахалине и г. Ухте. Природный газ в промышленных целях тогда еще практически не использовался.

Необходимость создания в СССР новой отрасли промышленности, связанной с производством ИЖТ на основе процессов полукоксования и газификации твердых горючих ископаемых, становилась весьма актуальной. К началу Великой Отечественной войны в нашей стране существовала научная и производственная база, на которой можно было развивать производство ИЖТ. Прежде всего, следует упомянуть работы В.Н. Ипатьева, заложившие научные основы по гидрогенизации органических соединений (1906 г.). Развитие этих исследований широко проводилось в 1920-х годах в лаборатории высоких давлений АН СССР и ГИВДе (г. Ленинград). В 1935 году в г. Кемерово был пущен первый в стране завод полукоксования, а в 1939 году там же был введен в эксплуатацию опытно-промышленный завод по гидрогенизации углей. В 1937 году появились две крупные полупромышленные установки по синтезу углеводородов из CO и H<sub>2</sub> при атмосферном давлении на Со- и Ni-катализаторах (г. Ленинград, г. Черноречье).

Великая Отечественная война затормозила работы в этом направлении. Тем не менее, в 1943 году решением правительства СССР было учреждено Главное управление промышлен-

ности ИЖТ и газа при СНК СССР, а Всесоюзный комитет по делам высшей школы (ВКВШ) издает приказ (№ 289 от 30 октября) об организации в МИТХТ первой в СССР кафедры искусственного жидкого топлива и химической переработки газов в составе двух штатных единиц. Возглавил кафедру профессор Андрей Николаевич Башкиров (заведующий кафедрой с 1943 по 1976 гг.).

В институте для кафедры было выделено лабораторное помещение на 8 рабочих мест. Началось чтение лекционных курсов («Химия топлива» – проф. А.Н. Башкиров и «Технология сырья» – доц. Н.С. Печуро).



*Профессора Печуро Н.С. и Башкиров А.Н.,  
1970-е годы.*

В 1944 году на кафедру были приглашены проф. И.Б. Рапопорт, который читал курс «Технология ИЖТ», и доц. А.С. Некрасов, который читал лекции по химии моторных топлив. В июле 1945 года состоялся первый выпуск инженеров в количестве 9 человек.

Начиная с 1950-х годов, в СССР создаются необходимые условия для интенсивного развития нефтедобывающего и нефтехимического комплексов. К этому времени уже сложилась самостоятельная область научных знаний –

нефтехимия, для которой потребовалась подготовка соответствующих кадров. Следует отметить, что инженеров-химиков-технологов – специалистов не по топливному использованию нефтепродуктов, а по углубленной переработке нефти, направленной на получение соединений для различного дальнейшего использования, в том числе и синтетических целей, **в то время не готовил ни один ВУЗ страны.**

Осознавая важность задачи подготовки специалистов, в мае 1955 года А.Н. Башкиров и Н.С. Печуро по поручению МИТХТ подготовили письмо на имя первого заместителя Председателя Совета Министров СССР В.М. Молотова об организации подготовки инженеров по нефтехимическому синтезу. В соответствии с распоряжением СМ СССР в 1956 году Минвуз СССР постановил организовать подготовку инженеров-технологов по нефтехимическому синтезу, а в 1957 году кафедра ИЖТ была переименована в кафедру ТНХС и ИЖТ.

Подготовка специалистов по искусственному жидкому топливу и нефтехимическому синтезу тесно увязана с деятельностью научных школ кафедры, которые создавались крупными учеными-исследователями, технологами чл.-корр. АН СССР А.Н. Башкировым и заслуженным деятелем науки и техники РСФСР Н.С. Печуро. Исследования школы А.Н. Башкирова широко известны мировому научному сообществу. Их результаты были положены в основу создания в СССР производства синтетических моющих средств. На кафедре ТНХС и ИЖТ А.Н. Башкировым были поставлены исследования по окислительным превращениям углеводородов, синтезам на основе молекул  $C_1$  (синтез-газ, монооксид углерода, метанол), изучению топочимических реакций. Научные основы «окислительного» направления положили начало для проведения исследований по получению ценных функциональных производных углеводородов – алифатических спиртов, поверхностно-активных веществ и синтетических моющих средств, пластификаторов и др.

Другое важное направление научных исследований на кафедре – термическая и термокаталитическая переработка углеводородного сырья. Его руководителем с 1943 по 1990 гг. был доктор технических наук, профессор Н.С. Печуро (заведующий кафедрой с 1976 по 1987 гг.). В рамках этого направления коллектив научных сотрудников, преподавателей и студентов кафедры проводил широкий круг исследований в области пиролиза различных органических продуктов, в том числе отходов химических и нефтехимических производств в рамках решения технических и экологических проблем.



*Профессор Печуро Н.С., д.т.н., зав. кафедрой ТНХС и ИЖТ с 1976 по 1987 гг.*

Тесные контакты с Институтом нефтехимического синтеза АН СССР способствовали организации подготовки специалистов и проведению исследовательских работ по «окислительному» направлению. Сотрудничество с другой академической организацией – Центральной научно-исследовательской лабораторией электрической обработки материалов (ЦНИЛЭлектром) стимулировало работы по развитию процесса электрокрекинга органических продуктов. Итогом исследований явилось сооружение в 1967 году на Ереванском химкомбинате опытной установки по переработке органических продуктов, включая отходы химических производств, в электрических разрядах.

В конце 1960-х годов на кафедре созданы универсальные методы термической переработки жидких органических отходов ряда нефтехимических производств сложного состава, позволявших получать различные целевые продукты утилизацией промышленных жидких и твердых органических отходов, для чего была создана крупная опытно-промышленная установка на заводе синтетического каучука им. С.В. Лебедева (г. Ефремов).

Развитие работ по глубокой переработке нефти на кафедре в середине 1960-х годов привело к созданию нового направления исследований, связанного с использованием для термической переработки нефтепродуктов расплавленных сред в качестве теплоносителя.

Интенсификация подвода тепла к перерабатываемому сырью при его непосредственном контакте с расплавленным теплоносителем позволила создать реакционные устройства для пиролиза тяжелых, термически нестабильных органических продуктов, переработка которых в традиционных трубчатых печах была невозможна. В 1974 году на ПО «Органический синтез» (г. Казань) была построена крупнейшая в СССР установка пиролиза в среде расплавленного теплоносителя производительностью до 400 кг/ч по сырью, а также установка аналогичного принципа действия на комбинате СДВ (г. Калуга).



На конференции по электроэрозионной обработке материалов в г. Кишиневе. Печуро Н.С. (в центре) с учениками и коллегами. Слева направо: аспиранты А.Л. Лапидус и Э.Ю. Булычев; доцент А.Н. Меркурьев, м.н.с. О.Ю. Песин.



Профессор, д.т.н. Песин О.Ю., зав. кафедрой ТНХС и ИЖТ с 1987 по 1997 гг.

В конце 1980-х на кафедре были созданы фундаментальные основы химической регенерации тепла (ХРТ), диссипируемого двигателем, за счет пиролиза топлив. С помощью систем ХРТ удалось повысить на 20–25% экономичность энергетических установок, создать экологически чистые двигатели. При этом стендовые испытания систем ХРТ показали возможность повышения октанового числа на 10–16 единиц. Кроме того, одними из важнейших результатов работ явились возможность проведения каталитического пиролиза (на сплавах титана) углеводородного сырья без добавления водяного пара в зону реакции, расширение сырьевой базы производства низших олефинов, а также возможность создания химической аппаратуры нового поколения, где определенные элементы конструкций выполняли роль катализаторов.

Синтезы на основе одноуглеродных молекул – важное современное направление научных исследований и подготовки кадров на кафедре развивалось под руководством доктора



Профессор, д.т.н. Французов В.К., зав. кафедрой ТНХС и ИЖТ с 1997 по 2003 гг.

технических наук, профессора В.К. Французова (заведующий кафедрой с 1997 по 2003 гг.) и являлось продолжением работ А.Н. Башкирова, выполненных в 1950–1970 гг. Прежде всего, это синтезы Фишера-Тропша и получение волокнистого углерода с заданными структурой и свойствами. При контакте СО с каталитически активными поверхностями, образующийся углерод имел волокно-трубчатую структуру – волокнистый углерод (ВУ). Сочетание углеродной и металлической составляющих обеспечивает ему высокую адсорбционную поверхность, магнитные и электропроводящие свойства, которые могут меняться в очень широком диапазоне. Такой спектр свойств продукта позволяет прогнозировать возможность его применения при производстве эластичных тензо- и магнитодатчиков, электропроводящих и антистатических полимеров и эластомеров, коллоидно-графитовых препаратов и адсорбционных и композитных углеродных материалов. Были разработаны технологии синтеза волокнистого

углерода, которые реализованы на опытно-промышленной установке в ВПО «Минеральные удобрения» (г. Воскресенск).

Разработан новый метод комплексного анализа саж (метод «КОМПАС») для комплексного анализа морфологических характеристик саж и всего спектра марок технического углерода отечественного и зарубежного производства. В отличие от традиционных способов определения адсорбционных свойств материалов, метод «КОМПАС» позволяет не только получить целый набор данных для характеристики порошка, но и прогнозировать его поведение в тех или иных полимерных матрицах и других средах.

Другим актуальным направлением исследований в области химии  $C_1$ , является переработка метанола в ценные продукты для химических синтезов – диметиловый эфир, метилформиат, синтез-газ заданного состава, высокой степени чистоты водород и монооксид углерода.

Развитие работ по разложению жидких углеводородов в электрической дуге ориентировано на создание ресурсосберегающих технологий. Образующийся газ электрокрекинга может быть направлен на синтез углеродных нановолокон или на синтез жидких углеводородов гидроолигомеризацией ацетилена. Коксованием суспензии сажи жидкими продуктами электрокрекинга или пасты, образовавшейся при фильтрации суспензии, можно получать изотропные коксы. Комбинацией методов компаундирования пасты и углеродных нановолокон или сажи с последующим коксованием, пироуплотнением остатка газом электрокрекинга и активацией полученного углерод-углеродного материала получают сорбенты с удельной адсорбционной поверхностью свыше  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Эти исследования проводятся совместно с сотрудниками ОАО «НИИГрафит».

Весьма актуальной проблемой является разработка методов, позволяющих увеличить глубину переработки нефти и выход светлых фракций. На кафедре в течение последних лет проводятся фундаментальные исследования по созданию научных основ технологии эффективного процесса переработки высоковязких нефтей и тяжелых нефтяных остатков. Разрабатываемая технология предусматривает комбинированное воздействие на нефтяное сырье озоном, пучком активных электронов или жестким ультрафиолетом. Указанное воздействие приводит к значительным структурным изменениям на молекулярных и межмолекулярных уровнях и, как следствие, к увеличению выхода производства современных моторных топлив, светлых топливных и масляных фракций.

Начало XXI века многие специалисты характеризуют как окончание эры дешевой нефти. Сокращение запасов нефти, пригодной для приводит к удорожанию нефтяных топлив и других продуктов ее переработки, используемых в нефтехимической промышленности. Поэтому в мировой практике одним из основных направлений развития топливно-энергетического комплекса становится уменьшение его зависимости от нефти путем сокращения объемов потребления нефтяных топлив за счет использования альтернативных возобновляемых источников сырья, таких как природный газ или уголь. Однако они, так же как и нефть, относятся к невозобновляемым источникам энергии, а их сжигание в энергетических установках приводит к увеличению содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере, что создает еще одну серьезную проблему, связанную с парниковым эффектом.

Наличие огромных запасов возобновляемого органического сырья в виде растительной биомассы создает предпосылки для создания технологий ее переработки в моторное топливо, альтернативное топливу нефтяного происхождения. Переработка биомассы в этиловый спирт (биоэтанол) и использование его в качестве топлива или высокооктановой добавки к традиционному бензину, а также сырья для органического синтеза является значительным шагом в направлении снижения не утилизируемой эмиссии  $\text{CO}_2$  в атмосферу. В настоящее время в мировой практике технический биоэтанол применяется как добавка к моторным топливам, являясь региональным или локальным видом топлива. Однако для климатических условий России и других «холодных» районов планеты такое его использование сильно ограничено. Поэтому стоит задача превращения биоэтанола в моторные топлива глобального характера – бензин и дизельное топливо.

В последние годы на кафедре под руководством заведующего кафедрой, доктора химических наук, профессора В.Ф. Третьякова (с 2003 года по настоящее время) коллективом сотрудников разработаны технологии, позволяющие получать широкий спектр углеводородов конверсией биоэтанола на цеолитных катализаторах с образованием этилена, других олефинов, алканов и ароматических углеводородов – важных продуктов для нефтехимии, а также моторных топлив различного назначения, в том числе для реактивных двигателей. Так, впервые в России по Техническим требованиям ЦИАМ в МИТХТ им. М.В. Ломоносова в 2009 году созданы опытные образцы жидкого синтетического углеводородного топлива для авиационных газотурбинных двигателей из биосырья.



*Академик РАИИ, д.т.н., профессор Третьяков В.Ф.,  
заведующий кафедрой ТНХС и ИЖТ  
с 2003 г. по настоящее время.*

В рамках Государственного контракта в 2010 году по постановлению Минобрнауки № 18 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства» на кафедре ТНХС и ИЖТ совместно с «Центром новых инновационных технологий ООО СУЭК» и кафедрой Процессов и аппаратов химической технологии МИТХТ был реализован проект по созданию высокотехнологичного производства бензина путем глубокой переработки бурых углей с выдачей технической документации на создание опытной установки производительностью 8 т/ч по углю. Эта новая разработка, включая технологию получения реактивного топлива конверсией биоэтанола, рассматривается как приоритетное направление в энергосберегающей научной платформе РФ.

Разработан также инициированный процесс получения дивинила из этилового спирта по методу С.В. Лебедева. Для улучшения основных показателей процесса наряду с новым катализатором используется инициатор, позволяющий осуществлять процесс непрерывно без регенерации в течение длительного времени эксплуатации катализатора, улучшающим технико-экономические показатели процесса. Эта работа выполнена и реализуется на заводе ОАО ЕЗСК (г. Ефремов).

Другим возможным направлением переработки биоэтанола является разработанный процесс его паровой конверсии в чистый водород, который затем может быть использован в топливных элементах для получения экологически чистой электроэнергии для автомобилей нового поколения.

Преимущества разработанного на кафедре метода каталитической конверсии биоэтанола заключаются в возможности вовлечения отходов лесной, деревоперерабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, полеводства и животноводства в процесс получения биоэтанола – альтернативного возобновляемого

сырья. Использование биоэтанола в указанном направлении рассматривается как решение проблемы получения важных продуктов для нефтехимии – олефинов, ароматических углеводородов и моторных топлив из альтернативного нефти возобновляемого сырья, а также как один из методов снижения эмиссии техногенного углекислого газа.

Это направление исследований, отражающее новые подходы в области «зеленой химии», органично встраивается в учебные программы по подготовке студентов в качестве бакалавров, магистров и специалистов для создания технологий получения искусственного жидкого топлива и широкого спектра продуктов для нефтехимической промышленности. Двое магистров, участвующих в НИР по разработке метода получения реактивного топлива и метода получения водорода для топливных элементов каталитической конверсией биоэтанола, отмечены медалями на выставке Научно-технического творчества молодежи (НТТМ). Эта работа также удостоена бронзовой медали на выставке ВЦ РФ и ряда дипломов. Разработаны новые катализаторы и на их основе экологически совершенная технология неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид (работа удостоена золотой медали на Международном салоне «Эврика» в Брюсселе). Разработана технология конверсии метанола с целью получения водорода и последующей его каталитической очистки от монооксида углерода до сверхвысокой чистоты для топливных элементов автомобилей нового поколения.

Проводятся также работы в области защиты окружающей среды. Разработаны новые процессы каталитической очистки промышленных газовых выбросов с использованием оксидных каталитических систем, не содержащих в своем составе благородных металлов, и новые экологически чистые процессы в рамках химии одноуглеродных молекул. На основе большого объема экспериментального и теоретического материала разработаны научные основы создания эффективных методов глубокого окисления СО и органических соединений, а также селективного восстановления  $\text{NO}_x$  углеводородами в рамках решения экологических проблем по очистке газовых выбросов промышленных производств и автотранспорта, а также разработан новый метод обезвреживания токсичных органических соединений, в том числе фтор- и хлорсодержащих, в режиме беспламенного сжигания топлив.

По современной многоуровневой системе подготовки специалистов кафедра ТНХС и ИЖТ готовит бакалавров, инженеров по соответствующим направлениям и магистров по магистерской программе «Химическая технология природных энергоносителей и углерод-

ных материалов». Одним из главных направлений в учебном процессе при подготовке магистров является развитие у них углубленных знаний по переработке природного органического сырья, включающего нефть, природный и попутные газы, уголь, и возобновляемого сырья, получаемого из биомассы, в моторные топлива и химические продукты. В процессе обучения студенты изучают следующие дисциплины: «Теоретические основы химической технологии топлив и углеродных материалов», «Химия природных энергоносителей», «Технология переработки природных энергоносителей», «Химическая технология переработки твердых горючих ископаемых», «Химическая технология процессов на основе одноуглеродных соединений», «Химическая технология переработки нефти и природных газов», «Технология производства товарных нефтепродуктов», «Технология производства катализаторов и сорбентов», «Математическое моделирование сложных химико-технологических систем», «Стандартизация и сертификация продукции переработки нефти и газа». В процессе обучения студенты участвуют в научно-исследовательских работах, проводимых на кафедре сотрудниками и аспирантами, которые сосредоточены на передовых научных направлениях в области нефтепереработки и создания синтетических моторных топлив, в том числе из возобновляемого сырья на основе биомассы, получении наноуглеродных материалов из органических производных и соединений, а также нефтехимических продуктов из метанола и биоэтанола.

Производственную практику студенты проходят в организациях Академии наук России, таких как Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. Некоторые студенты выполняют магистерские диссертации в этих научных центрах под руководством ведущих специалистов. Кро-

ме того, производственную практику студенты проходят на крупных нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях компаний «Лукойл», «Сибур», «ТНК-ВР» и др. Студенты, успешно защитившие магистерские диссертации, имеют возможность продолжить свое обучение в аспирантуре.

Научно-исследовательская и учебная работа кафедры базируется также на сотрудничестве как с ведущими научными академическими и отраслевыми институтами, так и с рядом учебных ВУЗов: Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова, Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева, Российским университетом дружбы народов, Саратовским государственным университетом им. Н.Г. Чернышевского, Томским государственным университетом, Федеральной политехнической школой Лозанны (Швейцария). На кафедре проходят обучение студенты из различных регионов России, ближнего зарубежья, а также стран Азии, Африки и Вьетнама. Бывшие выпускники кафедры являются преподавателями различных ВУЗов страны, ближнего и дальнего зарубежья, работают руководителями предприятий и компаний.

Научная деятельность кафедры за последние 10 лет отражена в 180 публикациях и 18 патентах, в 2012 году вышла в свет монография В.Ф. Третьякова и Р.М. Тальшинского «Кинетика и динамика каталитических нефтехимических процессов». Издано 25 методических пособий. За этот период 14 выпускников кафедры защитили кандидатские диссертации, защищена одна докторская диссертация.

Коллектив кафедры успешно продолжает подготовку специалистов нового современного уровня в области нефтепереработки, нефтехимии, наноуглеродных материалов и искусственного жидкого топлива, что является не только естественным развитием учебного процесса, но и подтверждением преемственности традиций в МИТХТ имени М.В. Ломоносова.

## ВЛИЯНИЕ ТИПА ЦЕОЛИТА КАК КОМПОНЕНТА КОМПОЗИТНОГО КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

\*Е.В. Кривенцева, аспирант, \*,\*\*К.О. Грязнов, аспирант,  
\*\*Е.Ю. Хатькова, аспирант, \*\*,\*\*\*Л.В. Синева, ведущий научный сотрудник,  
\*\*,\*\*\*В.З. Мордкович, заведующий отделом

\*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

\*\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Троицк, 142190 Россия

\*\*\*ООО «ИНФРА Технологии», Москва, 125009 Россия  
e-mail: kriventceva@tisnum.ru

**В** статье исследована зависимость состава продуктов синтеза Фишера–Тропша от типа цеолита в составе композитного катализатора. При анализе результатов учтены структурные особенности, наличие катиона щелочного металла, общая кислотность. В качестве активного металла использовали мелкодисперсный скелетный кобальт. Установлено, что в присутствии цеолита в Н-форме образуется большее количество ненасыщенных и разветвленных углеводородов. Кобальтовый композитный катализатор на основе цеолита NBeta активнее и производительнее в синтезе углеводородов C<sub>5+</sub> из СО и Н<sub>2</sub>, чем катализатор на основе цеолита KA. Сделаны предположения о роли кислотных центров цеолита во вторичных превращениях углеводородов, образовавшихся из СО и Н<sub>2</sub> на скелетном кобальте.

**Ключевые слова:** синтез Фишера–Тропша, скелетный кобальт, цеолит, композитный катализатор.

Синтез Фишера–Тропша является ключевой стадией технологии получения синтетической нефти и топлив высокого качества из углеродсодержащего сырья, в частности, природного и попутного газа, сланцевого газа, угля, биомассы. Технология привлекает все большее внимание в последние годы как альтернатива использованию истощающихся запасов нефти. Актуальности добавляет решение экологических проблем, связанных как с утилизацией попутного и сланцевого газа и переработкой биомассы, так и с высоким качеством получаемых компонентов моторных топлив [1, 2].

Продукт синтеза Фишера–Тропша, полученный в присутствии традиционных кобальтовых катализаторов, представляет собой широкую фракцию углеводородов преимущественно линейного строения [2, 3]. Непредельные углеводороды представлены главным образом α-олефинами, а содержание ароматических и кислородсодержащих соединений минимально. Получаемые синтетические углеводороды не содержат серы, могут быть использованы как прекурсоры различных видов топлив и химических веществ. Природа катализатора и условия проведения синтеза определяют как групповой, так и фракционный состав получаемых углеводородов.

В настоящее время и в промышленности, и лабораторной практике преимущественно используют нанесенные кобальтовые системы [2, 4]. Однако для синтеза Фишера–Тропша можно использовать и «скелетные» кобальтовые ката-

лизаторы (кобальт Ренея) [5], свойства которых отличаются от свойств нанесенных систем. Скелетный кобальт получают удалением алюминия или кремния из их стехиометрических сплавов с кобальтом. В результате образуется высокоактивный, но пирофорный металл, который требует специальных условий хранения. Преимущество кобальта Ренея — это высокая теплопроводность за счет структуры металлической фазы, что особенно важно для синтеза Фишера–Тропша, который отличается сильной экзотермичностью и необходимостью эффективного отвода тепла из зоны реакции [2, 3, 6]. Перегревы в слое и отдельных гранулах традиционных катализаторов приводят к укрупнению кристаллитов кобальта и снижению активности и селективности системы.

Известно, что получаемые углеводороды могут подвергаться различным превращениям в присутствии твердых кислот, к которым относятся смешанные оксиды и цеолиты [7]. Нанесение на твердую кислоту (например, на цеолит) солей металлов приводит к формированию катализаторов, в которых совмещены особенности металлических и кислотных контактов. Такие катализаторы предлагается использовать для получения смеси синтетических углеводородов, обогащенных изопродуктами [8–10]. В ряде работ [2, 10] обсуждается механизм, согласно которому олефины, образовавшиеся из СО и Н<sub>2</sub> на металлосодержащих центрах, или их интермедиаты могут подвергаться вторичным

превращениям, в частности, изомеризации и/или гидроизомеризации, а алканы могут подвергаться гидрокрекингу с образованием более коротких углеводородных цепочек. Вероятно, что состав продукта синтеза будет определяться относительными скоростями реакций на кислотных и металлических центрах.

Цель данной работы – изучить и сравнить влияние разных по типу и природе цеолитов – HBeta и KA, соответственно в H- и K-форме – на поведение композитного катализатора на основе скелетного кобальта в синтезе Фишера–Тропша, и в особенности на состав образующихся продуктов.

#### Экспериментальная часть

Катализаторы, исследованные в данной работе, были приготовлены экструзией по методикам, подробно описанным в патентах ООО «ИНФРА технологии» [11–13]. Отметим только, что паста содержала смесь высокодисперсных порошков алюминия (сферический и чешуйчатый, производства компании РУСАЛ) для обеспечения теплоотвода от активных центров сильно экзотермического синтеза Фишера–Тропша – 50 мас.% и высокодисперсный скелетный кобальт, полученный из сплава CoAl производства компании Alfa Aesar по методике, описанной в [5], – 20 мас.%. В пасту также вводили связующее, состоящее из бемита производства компании SASOL – 20 мас.%, и 10 мас.% цеолита HBeta (катализатор Co-HBeta) производства компании Zeolyst для катализатора в H-форме или цеолита KA производства компании SASOL (катализатор Co-KA), и жидкую фазу, содержащую пептизатор и пластификатор.

Пасту выдавливали поршневым экструдером через фильеру диаметром 2.5 мм. Экструдат выдерживали на воздухе, сушили и прокачивали. После измельчения получали гранулы наноструктурированного композитного материала длиной ~2.5 мм.

Перед синтезом катализаторы активировали в токе водорода, подаваемого с объемной скоростью (объем газа, проходящий через единичный объем катализатора в час)  $3000 \text{ ч}^{-1}$  при  $400^\circ\text{C}$  и 0.1 МПа в течение 1 ч.

После активации катализатор разрабатывали в токе синтез-газа под давлением 2 МПа, поднимая температуру от  $170$  до  $231\text{--}235^\circ\text{C}$  на  $3\text{--}10^\circ\text{C}$  каждые 6 ч. Синтез-газ (мольное соот-

ношение  $\text{H}_2:\text{CO} = 2$ , в состав смеси вводили 5 мол.%  $\text{N}_2$  в качестве внутреннего стандарта) подавали с объемной скоростью  $1000 \text{ ч}^{-1}$  (в режиме оптимизации температуры), затем повышали до  $4000 \text{ ч}^{-1}$  с шагом  $1000 \text{ ч}^{-1}$  каждые 6–12 ч (одновременно температуру синтеза повышали на  $3\text{--}6^\circ\text{C}$ ). Оптимальную температуру синтеза принимали соответствующей наибольшей производительности по углеводородам  $\text{C}_{5+}$ .

Состав продуктов синтеза определяли хроматографически. Анализ исходной смеси и газообразных продуктов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , углеводороды  $\text{C}_2\text{--C}_4$ ) проводили газо-адсорбционной хроматографией. Детектор – катарометр. Газ-носитель – гелий, расход газа – 20 мл/мин. Для разделения CO и  $\text{CH}_4$  использовали колонку  $3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$  с молекулярными ситами CaA. Для разделения  $\text{CO}_2$  и углеводородов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  – колонку с HayeSep ( $3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ ). Режим – температурно-программированный ( $60\text{--}200^\circ\text{C}$ , скорость нагрева –  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ).

Состав жидких углеводородов  $\text{C}_{5+}$  определяли методом газожидкостной хроматографии. Детектор – ПИД. Газ-носитель – гелий (расход газа – 30 мл/мин). Колонка – капиллярная, длиной 50 м, неподвижная фаза – DB-Petro. Режим – температурно-программированный ( $50\text{--}270^\circ\text{C}$ , скорость нагрева –  $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ ).

Каталитические характеристики образцов сравнивали по конверсии CO (количество CO от пропущенного, превратившееся во все продукты синтеза, %), активности (количество молей CO, прореагировавшее в секунду на 1 грамм Co), производительности (количество граммов углеводородов  $\text{C}_{5+}$ , полученное на 1 килограмм катализатора в час), селективности образования углеводородов  $\text{C}_{5+}$  и метана (количество молей CO, пошедшее на образование соответствующего продукта, от прореагировавшего, %) и выходам каждого из продуктов синтеза, образовавшихся из  $1 \text{ м}^3$  исходного синтез-газа, приведенного к нормальным условиям.

#### Результаты и их обсуждение

Катализаторы, использованные в синтезе углеводородов из синтез-газа (CO и  $\text{H}_2$ ) по методу Фишера–Тропша, отличались только типом цеолита, входящего в их состав. Одной из важных характеристик цеолита является структура пор и каналов (рис. 1) [14].

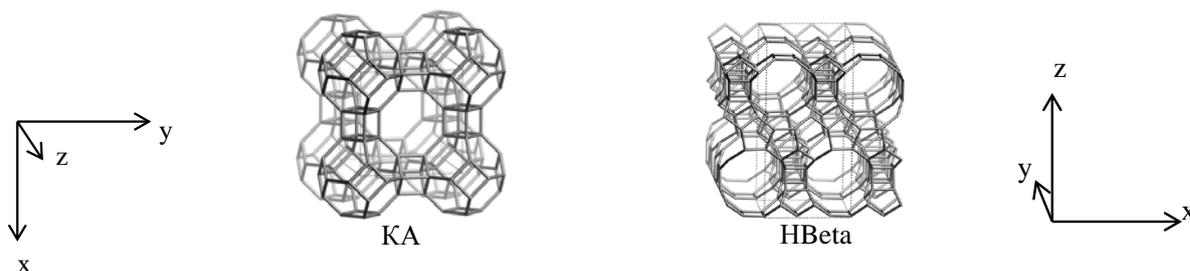


Рис. 1. Структура пор и каналов цеолитов [14].

Так, диаметр входных окон у цеолита Beta больше (5 и 6 Å), чем у цеолита A (4 Å), а размер полостей – меньше (6.7 и 11.0 Å соответственно). Цеолит KA, несмотря на больший размер полости, может пропускать в эти полости и выпускать из них молекулы меньших размеров, чем цеолит HBeta, в полости которого могут проникать молекулы больших размеров.

Определение структурных параметров гранул катализатора и общей кислотности цеолитов и катализаторов проводили методом термопрограммированной десорбции (ТПД) на приборе Autosorb-1C (Quantachrome Instruments).

Перед сорбцией катализатор активировали непосредственно в ячейке прибора в условиях, соответствующих каталитическому эксперименту. Так как положение десорбционного максимума зависит от размера частиц образца, то для адекватности сопоставления спектров термодесорбции аммиака цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов, последние измельчались в агатовой ступке до такого же состояния.

Кривые ТПД аммиака для цеолитов и катализаторов, содержащих соответствующие цеолиты, представлены на рис. 2.

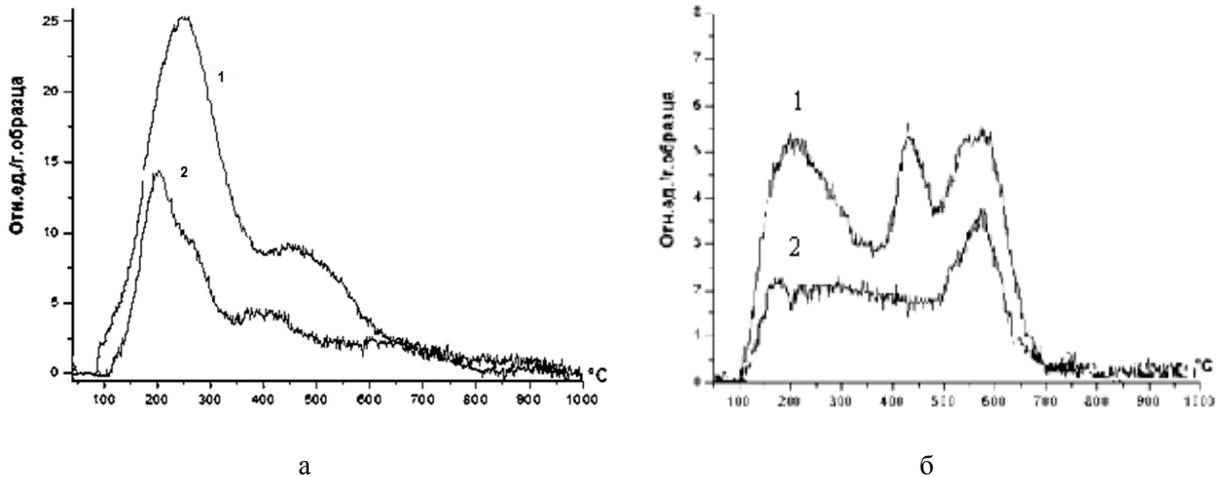


Рис. 2. Кривые ТПД аммиака (а) цеолитов: 1 – HBeta, 2 – KA; (б) катализаторов: 1 – Co-HBeta, 2 – Co-KA.

Как видно из рис. 2а, в спектре ТПД цеолита HBeta (кривая 1) наблюдается максимум около 157°C в виде плеча (так называемая I-полоса [15]), отвечающий очень слабым брэнстедовским центрам. Плечи 179, 215 и 300°C, дающие суммарный максимум 249°C, в соответствии со спектральными данными [16, 17] можно отнести к водородно-связанным и терминальным OH-группам. Высокотемпературные эффекты на кривой ТПД в области 400°C и выше 550°C относятся, по-видимому, к сильным брэнстедовским и льюисовским центрам реальной поверхности цеолита HBeta.

Из спектра ТПД калийсодержащего цеолита видно (рис. 2а, кривая 2), что содержание и слабых, и сильных кислотных центров существенно ниже: можно видеть пики при 263°C (плечо), около 400°C (максимум) и 424°C (плечо), плохо разрешенный максимум 524°C и очень слабое плечо 740°C, которые дают суммарный максимум 203°C.

Полученные данные по кислотности цеолитов хорошо согласуются с литературными [18, 19].

На рис. 2б приведены кривые ТПД аммиака для катализаторов, содержащих цеолиты HBeta и KA. Общая кислотность катализатора на базе данного цеолита отличается от кислотности индивидуального цеолита, вводимого в его состав. В случае катализатора на основе цеолита HBeta

(кривая 1) вместо плеча около 215°C появляется интенсивный максимум 207°C, а также плечи 262 и 300°C. В области температур выше 400°C разрешаются, в отличие от цеолита, пики 433°C и сдвоенный максимум 542–584°C. Следовательно, в катализаторе, содержащем цеолит HBeta, имеется большее по сравнению с исходным цеолитом количество кислотных центров, которые незначительно отличаются от полученных для исходного цеолита. На кривых ТПД, полученных для катализатора, содержащего цеолит KA, также можно наблюдать отличия в количестве и высоте наблюдаемых пиков, особенно в высокотемпературной области (рис. 2б, кривая 2). На основании этих данных можно заключить, что кислотность цеолита влияет на кислотность катализатора, в состав которого он входит. Пики, соответствующие сильной кислотности (температура десорбции выше 500°C), присутствуют в обоих катализаторах при одинаковых температурах и связаны, вероятно, с наличием в прокаленных катализаторах переходных форм оксидов алюминия, образующихся из бемита и металлического алюминия в процессе приготовления композита.

Суммарные объемы доступных пор гранулированных катализаторов, определенные с помощью гелиевой пикнометрии, мало отличались друг от друга: 0.603 и 0.662 см<sup>3</sup>/г для Co-HBeta и Co-

КА соответственно. Объем пор катализатора, рассчитанный по методу БЭТ, составил для катализатора на основе цеолита HBeta  $0.167 \text{ см}^3/\text{г}$ , а для катализатора Co/KA –  $0.132 \text{ см}^3/\text{г}$ . Удельная поверхность образца Co-HBeta почти в два раза

больше, чем у Co-КА и составляет соответственно 114 и  $65 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Некоторые характеристики синтеза Фишера–Тропша, полученные в присутствии цеолит-содержащих катализаторов, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики синтеза Фишера–Тропша в присутствии цеолит-содержащих катализаторов (объемная скорость синтез-газа  $4000 \text{ ч}^{-1}$ )

Катализатор	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	Конверсия CO, %	Селективность $\text{C}_{5+}$ , %	Селективность $\text{CH}_4$ , %	Активность, мкмоль CO/(г Co·с)	Производительность, г $\text{C}_{5+}/(\text{кг} \cdot \text{ч})$
Co-HBeta	237	70	55	18	84	466
Co-КА	247	56	54	24	73	395

Из приведенных данных видно, что катализатор на основе цеолита в H-форме характеризуется более низкой температурой синтеза. Несмотря на это, именно этот катализатор отличается более высокими конверсией CO, активностью и производительностью и, возможно, благодаря этому – более низкой селективностью образования основного побочного продукта реакции – метана. Селективность образования углеводородов  $\text{C}_{5+}$  сравниваемых катализаторов практически одинакова. Это согласуется с данными работы [20], авторы которой исследовали промотирование калием кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из CO и  $\text{H}_2$  ( $0.1 \text{ МПа}$ ,  $220^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ).

Выходы продуктов синтеза также зависят от типа цеолита в составе катализатора (табл. 2). Так, выход метана практически одинаков в присутствии обоих катализаторов, а выход  $\text{CO}_2$  – в 3 раза выше в присутствии K-содержащего катализатора. Выход углеводородов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  в присутствии катализатора на основе цеолита в H-форме выше почти в 2 раза, чем в присутствии образца Co-КА. Автор работы [21] получили похожие результаты: добавление калия в качестве промотора в катализаторы синтеза Фишера–Тропша Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Co/ $\text{SiO}_2$  приводило к уменьшению выхода продуктов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  и небольшому увеличению выхода  $\text{CO}_2$ . Можно предположить, что промотирование калием кобальтовых катализаторов и использование калиевой формы цеолита оказывают схожее влияние на состав продуктов синтеза.

Интересно отметить, что, несмотря на то, что выход олефинов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  отличается практически в два раза – 11 и  $5 \text{ г}/\text{м}^3$  соответственно для Co/HBeta и Co/КА, соотношение парафин/олефин в этих продуктах примерно одинаково для обоих образцов: 2.3–2.8 (табл. 2). Кроме того, образование изопродуктов  $\text{C}_4$  (особенно изобутилена) наблюдается только в присутствии образца, содержащего цеолит в H-форме.

В табл. 2 также приведен групповой и фракционный состав углеводородов  $\text{C}_{5+}$ . Очевидно, что в присутствии композита на основе цеолита в K-форме образуются преимущественно парафины нормального строения, содержащие

39% дизельной фракции и характеризующиеся вероятностью роста цепи 0.82. Замена цеолита КА на HBeta привело к получению углеводородов  $\text{C}_{5+}$ , обогащенных олефинами и изопарафинами, с меньшей молекулярной массой (вероятность роста цепи 0.73) и на 80% состоящей из бензиновой фракции.

Таблица 2. Выход и состав продуктов синтеза Фишера–Тропша в присутствии цеолитсодержащих катализаторов

Катализатор	Co-HBeta	Co-КА
Выход, $\text{г}/\text{м}^3$		
$\text{CH}_4$	29	30
$\text{C}_2\text{H}_4$	следы	следы
$\text{C}_2\text{H}_6$	6	5
$\text{C}_3\text{H}_6$	6	3
$\text{C}_3\text{H}_8$	9	5
<i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_8$	3	0
$\text{C}_4\text{H}_8$	2	2
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	9	4
<i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$	1	0
$\text{C}_{5+}$	76	59
$\text{CO}_2$	7	22
Состав $\text{C}_{5+}$ , мас. %		
Олефины	37	10
Изопарафины	43	81
Парафины	20	9
$\text{C}_5\text{--C}_{10}$	80	51
$\text{C}_{11}\text{--C}_{18}$	19	39
$\text{C}_{19+}$	1	10
Вероятность роста цепи*	0.73	0.82

\* Рассчитана по уравнению Флори:  $W_n = (1 - \alpha)^2 \cdot n \alpha^{n-1}$ , где  $W_n$  – массовая доля *n*-парафина с числом углеродных атомов *n*, полученная из хроматограммы.

Если увеличение вероятности роста цепи при введении калия в состав катализаторов синтеза Фишера–Тропша уже наблюдали, например, в [21], то такое кардинальное изменение группового состава продуктов синтеза сложно объяснить промотирующим влиянием щелочного металла. Напротив, известно [3, 20], что щелочные металлы способствуют увеличению выхода олефинов в синтезе из CO и  $\text{H}_2$  на кобальтовых и железных катализаторах. В нашем же случае введение калия приводит к снижению выхода олефинов почти в 4 раза в углеводородах  $\text{C}_{5+}$  и в 2 раза – в газообразных углеводородах.

Известно [10, 23–25], что пропиточные Со-цеолитные катализаторы являются бифункциональными: Со-содержащие центры катализируют синтез углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>, которые затем претерпевают превращения на кислотных центрах цеолитов. В присутствии композитных катализаторов, в которых кобальт не наносится пропиткой на цеолит, а формуется с ним при экструзии, – то есть центры синтеза Фишера–Тропша и вторичных превращений располагаются иначе относительно друг друга, чем в пропиточных катализаторах, – следует ожидать другой механизм их взаимного влияния и суммарного вклада в образование продуктов синтеза. Очевидно, что нам следует познакомиться поближе с реакциями превращения углеводородов на твердых кислотах — цеолитах. Наиболее часто предлагаемые вторичные реакции на цеолитсодержащих катализаторах синтеза Фишера–Тропша – гидрокрекинг и гидроизомеризация – кажутся нам не очень вероятными, поскольку все эти реакции протекают как минимум с пятикратным избытком водорода по отношению к сырью. В синтезе же Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах соотношение исходных компонентов – Н<sub>2</sub> и СО – не превышает 2.2. К тому же большая часть водорода расходуется на образование углеводородов. Более вероятным представляется протекание крекинга углеводородов, образовавшихся из СО и Н<sub>2</sub> на скелетном кобальте, на бренстедовских центрах цеолита. Например, в работе [26] показано, что уже при 250°С цеолит NH<sub>4</sub>Y крекирует *n*-гексан. В работе [27] наглядно показана способность олефинов даже в следовых количествах инициировать реакции крекинга на Н-мордените уже при 230°С. Кроме того, в ряде работ [23–25] обсуждается возможность протекания в условиях синтеза Фишера–Тропша именно крекинга.

Наиболее признанным механизмом крекинга в присутствии цеолитов в Н-форме считается механизм, в котором промежуточным, очень активным продуктом является карбониевый ион, формирующийся на бренстедовских центрах цеолита. Активность бренстедовских центров объясняют их способностью протонировать такие субстраты, как олефины, с образованием иона карбония [28, 29]. В нашем случае олефин может получаться в результате крекинга длинноцепочечного углеводорода, образовавшегося из СО и Н<sub>2</sub> на скелетном кобальте. Присоединив протон на сильном бренстедовском центре цеолита НBeta олефин может образовать ион карбония (рис. 3).

В свою очередь, карбониевый ион может участвовать в реакциях скелетной изомеризации, миграции двойной связи, алкилировании олефинов или других карбониевых ионов (рис.

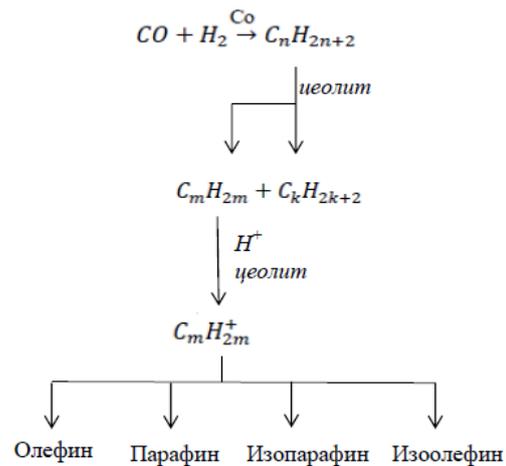


Рис. 3. Механизм образования продуктов на кислотном центре цеолита.

3) [28, 29]. Кроме того, цеолиты в Н-форме активны в реакциях перераспределения водорода [28, 30, 31]. В результате этих реакций в составе продуктов реакции увеличивается доля олефинов, изоолефинов, изопарафинов, а молекулярный вес продуктов снижается. Именно это можно видеть, сравнивая продукты синтеза, полученные в присутствии цеолитов в Н- и К-форме (табл. 2). Немаловажным является и широкий спектр углеводородов, обычно образующихся в результате крекинга индивидуальных парафинов [28, 32], которые могут не привести к отклонениям от молекулярно-массового распределения Шульца–Флори–Андерсона, типичного для продуктов синтеза Фишера–Тропша. Для цеолитов, содержащих катион щелочного металла, авторы [28, 31, 32] предлагают свободно-радикальный механизм крекинга. Такое предположение основывается на подробном анализе и сравнении продуктов термического и каталитического крекинга в присутствии катиона щелочного металла в цеолите. Следовательно, можно предположить, что различие в механизме вторичных превращений на цеолитах в Н- и К-форме может служить объяснением столь непохожим составам образующихся углеводородов. Кроме того, нет достаточных оснований отказываться от предположения, что поскольку цеолит А не активен во вторичных превращениях продуктов синтеза Фишера–Тропша, то олефины и изопродукты, полученные в его присутствии, образовались без участия цеолита, поскольку их количество типично для модельных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша.

Косвенным подтверждением возможности протекания крекинга как процесса вторичных превращений продуктов синтеза Фишера–Тропша может служить отсутствие в продуктах синтеза этилена, к чему может приводить неста-

бильность метил- и этил-катионов [32]. Следствием этой нестабильности может быть и отсутствие роста выхода метана в присутствии Со-НBeta по сравнению с полученным в присутствии Со-КА, не активного в крекинге по карбониевому механизму.

Кроме того, следует отметить, что активность катализатора на основе КА снижалась уже через 90 ч работы, а композит на основе НBeta не снижал свою активность и через 120 ч работы. Это может быть связано с отличиями в структурах исследованных цеолитов: размеры каналов и полостей цеолита Beta отличаются незначительно, поэтому образующиеся в полостях продукты крекинга могут покинуть эту полость, тогда как размер полостей цеолита А в 2 раза больше размера подводных к ним каналов, что может приводить к образованию в полостях углеродистых отложений, затрудняющих массообмен и вызывающих деградацию катализатора.

#### Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что бифункциональность Со-цеолитных катализаторов синтеза Фишера–Тропша очевидна и связана с наличием брэнстедовской кислотности у цеолита в Н-форме. Это подтверждается данными по термопрограммируемой десорбции аммиака, из которых видно, что кислотность цеолитсодержащего катализатора определяется кислотностью входящего в него цеолита (хотя вклад других составляющих композитного катализатора также очевиден, но это, наиболее вероятно, льюисовская кислотность, роль которой в крекинге на цеолитах пока не определена [32]).

Хотя оба катализатора были активны в образовании углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>, активность и производительность Со-НBeta была в 1.2 раза выше, чем Со-КА. Но основные отличия были получены в составе образующихся углеводородов: наличие сильных брэнстедовских центров цеолита НBeta, которых не было обнаружено на поверхности катализатора Со-КА, способствовало получению углеводородов С<sub>5+</sub>, обогащенных олефинами (в том числе изоолефинами) и изопарафинами фракции С<sub>5</sub>–С<sub>10</sub>, причем вероятность роста *n*-парафинов в этом случае была ниже. Сравнительный анализ продуктов синтеза и литературные данные позволили предположить, что роль цеолита в Н-форме связана с формированием карбониевого иона в результате крекинга углеводородов С<sub>5+</sub>, образовавшихся из СО и Н<sub>2</sub> на активной поверхности скелетного кобальта. Из литературы известно, что скелетный кобальт в синтезе из СО и Н<sub>2</sub> катализирует образование длинноцепочечных углеводородов с вероятностью роста цепи выше 0.9 и на 90% состоящих из линейных парафинов [5].

Быстрая потеря активности катализатора на основе цеолита в калиевой форме может быть также связана со структурными особенностями цеолита А и с другим механизмом вторичных превращений углеводородов.

#### Благодарность

Коллектив авторов благодарит к.х.н. Соломоника И.Г. (ФГБНУ ТИСНУМ) за проведение экспериментов по термопрограммированной десорбции и помощь в интерпретации спектров ТПД.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Арутюнов В.С. К итогам 7-ого международного симпозиума по конверсии природного газа (NGCS7) // Катализ в промышленности. 2004. № 5. С. 54–59.
2. Greener Fischer–Tropsch Processes / P.M. Maitlis, A. de Klerk (Eds.). – Germany, Weinheim Wiley–VCH, 2013. 372 p.
3. Steynberg A.P., Dry M.E. Fischer–Tropsch Technology. – Elsevier, 2004. V. 64. 722 p.
4. Хасин А.А. Обзор известных технологий получения синтетических углеводородов по методу Фишера–Тропша // Газохимия. 2008. № 2. С. 28–36.
5. Хухрик А.В. Синтез углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> на скелетных кобальтовых катализаторах: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2001. 129 с.
6. Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Khatkova E.Yu. Fischer–Tropsch synthesis in the presence of composite catalysts with different types of active cobalt // Mendeleev Commun. 2012. V. 23. P. 44–45.
7. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and Catalysis. – Weinheim: WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 881 p.
8. Li X., He J., Meng M., Yoneyama Y., Tsubaki N. One-step synthesis of H–b zeolite-enwrapped Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer–Tropsch catalyst with high spatial selectivity // J. Catalysis. 2009. V. 265. P. 26–34.
9. Belloum M., Travers Ch., Bournonville J.P. Isomérisation des paraffines de C<sub>4</sub> à C<sub>7</sub> sur catalyseurs zéolithiques // Revue de L'Institut Français du Pétrole. 1991. V. 46. № 1. P. 89–107.
10. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> // Успехи химии. 1998. № 67. С. 1032–1043.
11. Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. Катализатор для синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> и способ его получения: пат. 2405625 Рос. Федерация. № 2009122688/04 заявл. 16.06.2009; опубл. 10.01.2011 Бюл. 34-2010.

12. Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. Носитель для катализатора экзотермических процессов и катализатор на его основе : пат. 2414300 Рос. Федерация. № 2009129645/04 заявл. 04.08.2009; опубл. 2011.
13. Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Синева Л.В., Митберг Э.Б. Катализатор синтеза Фишера–Тропша и способ получения углеводородов на этом катализаторе : пат. 2422202 Рос. Федерация №. 2009129646/04 заявл. 04.08.2009; опубл. 10.02.2011.
14. <http://www.iza-structure.org/databases/>
15. Damjanovic L., Auroux A. Zeolite Characterization and Catalysis / (A.W. Chester I, E.G. Derouane (Eds.). – Springer Science+Business Media B.V., 2009. 107 p.
16. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе – Новосибирск: Наука, 1992. 253 с.
17. Токтарев А.В., Мальшева Л.В., Паукштис Е.А. Влияние условий термообработки на кислотные свойства цеолита Beta // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 2. С. 336–343.
18. Gopal D.V., Subrahmanyam M. Selective synthesis of 5-methyl-2-phenylpyridine from carbonyl compounds and ammonia over zeolite catalysts // Green Chemistry. 2001. V. 3. P. 181–185.
19. Arifuzzaman Khan G.M., Arifat S.M.Y., Reza M.N., Abdul Razzaque S.M., Shamsul Alam Md. Linde type – a zeolite synthesis and effect of crystallization on its surface acidity// Ind. J. Chem. Technol. 2010. V. 17 P. 303–308.
20. Елисеев О.Л., Цапкина М.В., Дементьева О.С., Давыдов П.Е., Казаков А.В., Лapidус А.Л. Промотирование Со-катализаторов синтеза Фишера–Тропша щелочными металлами // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 2. С. 216–221.
21. Дементьева О.С. Синтез Алифатических углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> в присутствии Со-катализаторов, промотированных щелочными металлами : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2013. 121с.
22. Sun B., Qiao M., Fan K., Ulrich J., Tao F. Fischer–Tropsch synthesis over molecular sieve supported catalysts // Chem. Cat. Chem. 2011. V. 3. P. 542–550.
23. Sertipi S., van Dijk J.E., Gascon J., Kapteijn F. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus H-XSM-5 supported Co //Appl. Catal. A: General. 2013. V. 456. P. 11–22.
24. Martínez A., Rollán J., Arribas M.A., Cerqueira H.S., Costa A.F., Aguiar E.F.S. A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO<sub>2</sub>-zeolite Fischer–Tropsch catalysts // J. Catal. 2007. V. 249. № 2. P. 162–173.
25. Freitez A., Pabst K., Kraushaar-Czarnetzki B., Schaub G. Single-Stage Fischer–Tropsch synthesis and hydroprocessing: The hydroprocessing performance of Ni/ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under Fischer–Tropsch conditions // Ind. Eng. Chem. Rev. 2011 V. 50. P. 13732–13741.
26. Tung S.E., McNinch E. Zeolitic aluminosilicate: II. Surface oxide diffusion, dynamic (time variant) Lewis acids and catalytic activity with hexane on decationized Y // J. Catal. 1968. № 10. P. 175–179.
27. Weisz P.B. Molecular shape selective catalysis // Studies Surf. Sci. Catal. 1981. V. 7. Part A. P. 3–20.
28. Poutsma M.L. In: Zeolite Chemistry and Catalysis / Ed. A. Rabo. – Washington: Am. Chem. Soc. Monography, 1976. V. 171. 437 p. (пер. на русский язык М.: Мир, 1980).
29. Суербаяев Х., Жубанов К.А., Шалмагамбетов К.М. Каталитические процессы нефтеперерабатывающей промышленности : учебн. пособие. – Алматы: Казак Университеті, 2002. 129 с.
30. Bolton A.P., Bujalski R.L. The role of the proton in the catalytic cracking of hexane using a zeolite catalyst // J. Catal. 1971. V. 23. P. 331–338.
31. Catalysts for Fine Chemical Synthesis. Microporous and Mesoporous Solid Catalysts / Ed. by E.G. Derouane. – England, John Wiley & Sons Ltd, 2006. 243 p.
32. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. 334 с.

## **THE INFLUENCE OF ZEOLITE TYPE IN COMPOSITE COBALT CATALYST ON THE FISCHER–TROPSCH PRODUCT COMPOSITION**

**E.V. Kriventceva\***, **K.O. Gryaznov\*\*\***, **E.Yu. Khat'kova\*\***,  
**L.V. Sineva\*\*\*\***, **V.Z. Mordkovich\*\*\*\*\***

*\*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*\*\*Technological Institute of Superhard and Novel Carbon Materials, Troitsk, 142190 Russia*

*\*\*\*«INFRA Technology» LLC, Moscow, 125009 Russia*

*@ Corresponding author e-mail: kriventceva@tisnum.ru*

*The dependence of zeolite type in a composite catalyst, namely structural features, presence of alkali metal cation and total acidity, on the composition of Fischer-Tropsch product has been shown in the article. Highly dispersed skeleton cobalt (Raney cobalt) was used as active metal. It was found that the presence of zeolite in H-form in the composition of the catalyst results in the formation of a larger number of unsaturated and branched hydrocarbons. The cobalt composite catalyst based on HBeta zeolite is more active and more productive in the synthesis of C<sub>5+</sub> hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub> than the catalyst based on KA zeolite. Assumptions of the role of zeolite acid sites in secondary transformations of hydrocarbons produced from CO and H<sub>2</sub> on skeleton cobalt were done.*

**Key words:** *Fischer–Tropsch synthesis, Raney cobalt, zeolite, composite catalyst.*

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ИЗ ГАЗА ЭЛЕКТРОКРЕКИНГА ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

А.И. Николаев, доцент, Б.В. Пешнев, профессор

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: nicolaevai@mail.ru

**П**редставлены результаты исследований по получению углеродных нановолокон из ацетиленсодержащего газа, образующегося в результате утилизации жидких промышленных органических отходов в процессе электрокрекинга. Показано, что газ электрокрекинга может использоваться для получения углеродных нановолокон. Изменяя условия синтеза и модифицируя исходный катализатор, можно добиться увеличения выхода углеродных нановолокон.

**Ключевые слова:** углеродные нановолокна, электрокрекинг, газ электрокрекинга.

Углеродные нановолокна (УНВ) рассматриваются не только как объект исследования для фундаментальной науки, но и как основа для широкого круга прикладных разработок.

Существует несколько способов получения УНВ: испарение графита в электрической дуге, диспропорционирование монооксида углерода и термокаталитическое разложение углеводородов. Последний способ считается наиболее перспективным и имеет большое число вариантов по исполнению [1–5] и использованию различного сырья и катализаторов [6–11].

Применение углеводородов в качестве сырья для получения УНВ позволяет предполагать, что газ, образующийся в результате разложения органического сырья (процесс электрокрекинга) и содержащий ацетилен, водород и газообразные углеводороды, может быть использован для синтеза УНВ. Следует отметить, что сырьем процесса электрокрекинга могут быть жидкие промышленные органические отходы, утилизация которых решает экологическую задачу, а также расширяет сырьевую базу получения УНВ.

Исследования по синтезу УНВ из газа электрокрекинга, содержащего: 17.5% об.  $C_2H_2$ , 55.4% об.  $H_2$  и 27.1% об. – углеводороды  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_{10}$ , проводились на проточной лабораторной установке в реакторе ссыпного типа [12]. В качестве катализатора (К1) использовался порошок марки ПМ1.

Следует отметить, что получение УНВ из углеводородов сопровождается образованием сажи и пироуглерода. В связи с тем, что в условиях проведения исследований разделить сажу и пироуглерод невозможно, в дальнейшем все формы образующегося углерода, не являющиеся УНВ, обозначаются как пироуглерод.

Для определения выхода пироуглерода и УНВ из газа электрокрекинга, были проведены эксперименты с использованием инертной насадки (кварц) и катализатора К1. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

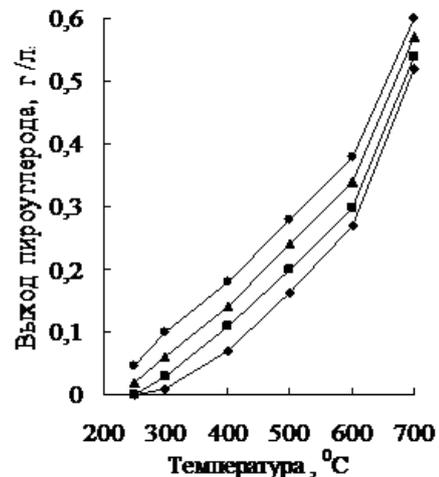


Рис. 1. Зависимость выхода пироуглерода от температуры разложения газа электрокрекинга.

Объемная скорость подачи газа,  $ч^{-1}$ :

◆ – 1600; ■ – 2000; ▲ – 2500; ● – 3500.

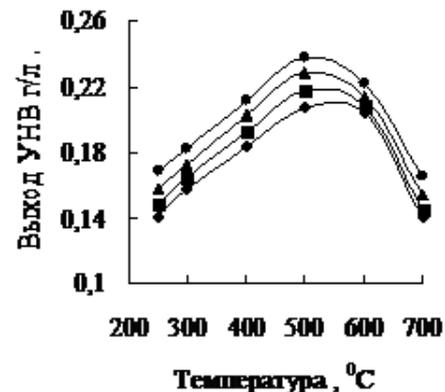


Рис. 2. Зависимость выхода УНВ от температуры их синтеза. Объемная скорость подачи газа,  $ч^{-1}$ :

◆ – 1600; ■ – 2000; ▲ – 2500; ● – 3500.

Видно, что для исследованной области объемных скоростей с увеличением температуры количество образующегося пироуглерода возрастает, а выход УНВ изменяется по экстремальной зависимости. Наибольшее значение выхода УНВ, равное 0.24 г/л, было отмечено

при температуре 500°C и объемной скорости подачи газа 3500 ч<sup>-1</sup>, наименьшее – 0.14 г/л при температуре 250°C и объемной скорости подачи газа 1600 ч<sup>-1</sup>.

Следует отметить, что условия, обеспечивающие наибольший выход УНВ, не могут считаться оптимальными для получения продукта. Это обусловлено тем, что образующиеся УНВ загрязнены пироуглеродом.

Для получения УНВ с наибольшей селективностью, процесс необходимо проводить при минимальных температуре и объемной скорости подачи газа, но в этом случае скорость их образования, а соответственно и выход, будет невысоки.

Повысить выход УНВ возможно модификацией катализатора. Были использованы следующие условия модификации катализатора К1:

- термообработка в течение 1 ч при 800°C в инертной среде (катализатор К2);
- УФ-облучение в течение 15 мин, источник генерировал длину волны 254 нм, находясь на расстоянии 5 см от поверхности катализатора (катализатор К3).

В результате модифицирующего воздействия происходило изменение размеров кристаллитов твердой фазы катализатора. Так, для исходного катализатора размеры кристаллитов составили 2467 Å, а для катализаторов К2 и К3 – 2252 и 2063 Å соответственно.

Следует отметить, что уменьшение размера кристаллитов катализатора приводит к увеличению протяженности границ контактов кристаллитов, тем самым повышается «дефектность» кристаллической решетки катализатора.

Результаты использования модифицированных катализаторов для получения УНВ представлены на рис. 3.

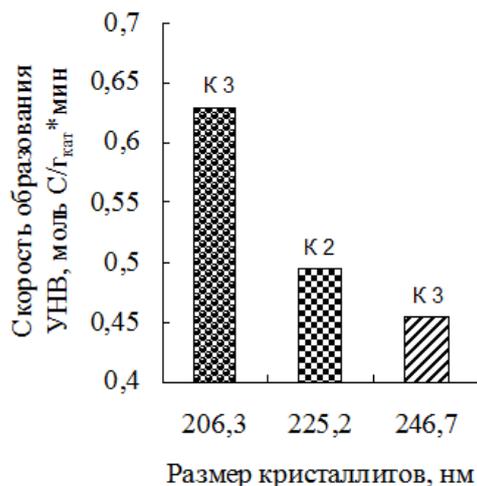


Рис. 3. Влияние размеров кристаллитов катализатора на скорость образования УНВ (400°C, объемная скорость подачи газа 1600 ч<sup>-1</sup>).

Видно, что модификация катализатора способствует повышению скорости образования УНВ и, тем самым, увеличению их выхода. При этом наибольший выход был отмечен для катализатора К3, который характеризуется наименьшим размером кристаллитов твердой фазы катализатора, т.е. наибольшей «дефектностью» кристаллической решетки.

Различный характер модифицирующего воздействия по-разному влияет на «глубину» изменений, происходящих в объеме катализатора. На рис. 4 представлена зависимость изменения скорости образования УНВ, которая ступенчато снижается во времени. Такой характер изменения скорости образования УНВ объясняется с помощью модели «послойной работы катализатора».

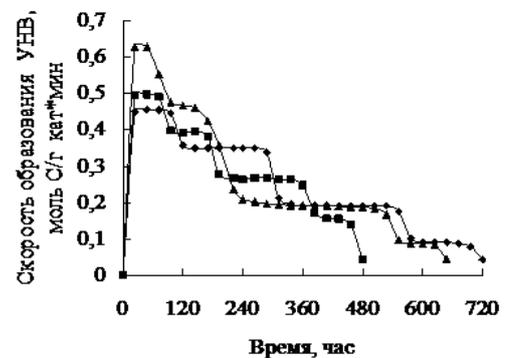


Рис. 4. Изменение скорости образования УНВ во времени. Катализатор: -♦- - К1; -■- - К2; -▲- - К3.

Из представленных на рисунке данных следует, что термическая обработка катализатора в инертной среде (катализатор К2) приводит к изменениям, затрагивающим весь объем катализатора. Именно этим объясняется то, что скорость образования УНВ для каждой из ступеней на этом катализаторе выше по сравнению с исходным контактом.

В результате УФ-облучения модификации подвергается только поверхность контакта. Поэтому скорость образования углерода на первых двух ступенях в случае катализатора К3 больше, чем скорость образования углерода на исходном контакте, но по мере вовлечения модифицированных слоев катализатора в состав продукта катализатор перестает отличаться от исходного.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что газ электрокрекинга может быть использован для получения УНВ. Варьируя условия синтеза и осуществляя модификацию катализатора, можно добиться увеличения выхода продукта. При этом повышение выхода УНВ при модификации катализатора зависит от используемого воздействия.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Baker R.T.K., Barber M.A., Harris P.S. Nucleation and growth of carbon deposits from nickel catalyzed decomposition of acetylene // *J. Catal.* 1972. V. 26. P. 51–58.
2. Su M., Zheng B., Liu K. A scalable CVD method for synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity // *J. Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 322. P. 321–326.
3. Louis B., Gulino G., Vieira R., Amadou J., Dintzer T., Galvagno S., Centi G., Ledoux M., Phm-Huu C. High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst // *Catalysis Today.* 2005. V. 102. P. 23–28.
4. Li Q., Yan H., Zhang J., Liu Z. «Pulsed» CVD growth of single-walled carbon nanotubes // *Carbon.* 2003. V. 41. P. 2873–2884.
5. Couteau E., Hernadi K., Seo J., Tien-Nga L., Miko C., Gaal R., Foffo L. CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO<sub>3</sub> catalysts support for large-scale production // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 378. P. 9–17.
6. Li W.Z., Wen J.B., Sennett M., Ren Z.F. Clean double-walled carbon nanotubes synthesis by CVD // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 368. P. 299–306.
7. Tang S., Zhong Z., Xiong Z., Sun L., Liu L., Lin J., Shen Z. X., Tan K. L. Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> over Mo/Co/MgO catalysts // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 350. P. 19–26.
8. Perez-Mendoza M. Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes // *Nanotechnology.* 2005. V. 16. P. 224–226.
9. Bacsa R., Laurent C., Peigney A., Vaugien T., Flahaut E., Bacsa W., Rousset A. Solid-solution precursors for the large-scale synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition // *Am. Ceram. Soc.* 2002. V. 85. P. 2666–2669.
10. Herrera J.E., Balzano L., Borgna A., Alvarez W.E., Resasco D.E. Relationship between the structure/composition of Co-Mo catalysts and their ability to produce single-walled carbon nanotubes by CO disproportionation // *J. Catal.* 2001. V. 204. P. 129–131.
11. Herrera J.E., Resasco D.E. Role of Co-W interaction in the selective growth of single-walled carbon nanotubes from CO disproportionation // *J. Phys. Chem.* 2003. V. 107. P. 3738–3742.
12. Французов В.К., Николаев А.И., Пешнев Б.В., Мензелева М.Ф., Теплицкая И.В. Изучение макрокинетических особенностей процесса образования волокнистого углерода в реакторе ссыпного типа // *Хим. промышленность.* 1997. № 9. С. 13–16.

## **PRODUCTION OF CARBON NANOFIBERS FROM ORGANIC RAW MATERIALS ELECTROCRACKING GAS**

**A.I. Nikolaev<sup>@</sup>, B.V. Peshnev**

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

<sup>@</sup> *Corresponding author e-mail: nicolaevai@mail.ru*

*The article presents the results of research on the preparation of carbon nanofibers from an acetylene-containing gas formed as a result of the disposal of liquid industrial organic waste in the electrocracking process. It is shown that the electrocracking gas can be used for the production of carbon nanofibers. By changing the conditions of the synthesis and modifying the original catalyst it is possible to influence the increase of the output of carbon nanofibers.*

**Key words:** *carbon nanofibers, electrocracking, electrocracking gas.*

## ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНОЛА В АЦЕТАЛЬДЕГИД В ПРИСУТСТВИИ МЕДНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.А. Пономарева, аспирант, Е.В. Егорова, доцент,

\*Д.А. Бокарев, научный сотрудник, А.С. Парастаев, аспирант

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива  
им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

\*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия

e-mail: katerinaii@inbox.ru

**И**сследован процесс дегидрирования этилового спирта в присутствии медьсодержащих каталитических систем на основе различных углеродных материалов. Показано влияние структуры носителя на распределение активного компонента.

**Ключевые слова:** ацетальдегид, углеродные носители, медьсодержащие катализаторы.

### Введение

Пористые углеродные материалы представляют собой весьма распространенный класс носителей гетерогенных катализаторов. Они выделяются среди других материалов многообразием источников сырья и богатством возможных морфологий. Кроме того, к их преимуществам относятся устойчивость в среде кислот и оснований, доступность и низкая стоимость. Однако активные угли каменноугольного или растительного происхождения, в основном применяемые в промышленных процессах, содержат минеральные примеси и серу, а также обладают низкими прочностными характеристиками. В связи с этим для современных каталитических технологий требуются углеродные материалы с новым сочетанием свойств [1, 2].

Одним из таких материалов является углерод-углеродный композиционный материал сибунит, разработанный в Новосибирском институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Сибунит сочетает в себе достоинства графита (химическую стабильность и высокую электропроводность) со свойствами активных углей (высокой удельной поверхностью и сорбционной емкостью), что делает его привлекательным при использовании в качестве носителей для катализаторов в химической промышленности [3].

Другим перспективным носителем следует назвать углеродное волокно, объем пор и параметры пористой структуры которого можно менять в зависимости от метода его приготовления [4]. При этом углеродные волокна могут иметь разнообразную форму: нити, жгуты, ленты, войлок, возможна их переработка в ткани, что благоприятно при разработке аппаратного оформления процесса [1]. В работе [5] тканые активированные углеродные волокна (ACF) классифицируют как структурированный носитель. Среди преимуществ таких материалов отмечают высокую геометрическую площадь поверхности, легкость масштабирования, хороший

массоперенос и при этом низкий перепад давлений по слою катализатора [6]. Медьсодержащие системы на основе этого носителя были испытаны в ряде процессов. Pd- и Pt-содержащие катализаторы проявили высокую активность в реакциях гидрирования 2-бутен-1,4-диола [7, 8], нитробензола [9], цитраля [10]. В работе [11] сравнили показатели процесса денитрификации воды в присутствии Pd-Cu-систем на основе углеродного волокна ACF, а также катализаторов на основе оксидных носителей  $Al_2O_3$  и  $SnO_2$ . Результаты демонстрируют, что активность катализаторов Pd-Cu/ACF в 2.7–3 раза выше, чем активность систем Pd-Cu/ $Al_2O_3$  и Pd-Cu/ $SnO_2$ .

Одним из требований к носителям катализаторов является высокая площадь поверхности и развитая пористая структура, что благоприятствует формированию максимальной дисперсности нанесенных частиц металлов. Например, в работе [12] авторы сравнили два активированных угля марки Norit с разным объемом пор (0.522 и 0.393 мл/г) и сделали вывод, что на высокопористом носителе дисперсность активного компонента выше. Кроме того, сама структура материала может иметь значение. Ли Л. и др. [13] исследовали каталитическую активность рутения, нанесенного на различные углеродные материалы, в процессе разложения аммиака. Они обнаружили, что эффективность систем снижалась в ряду Ru/GC (графитированный уголь) > Ru/УНТ (углеродные нанотрубки) > Ru/CB-S (сажи) > Ru/CB-C > Ru/СМК-3 (мезопористый углеродный материал)  $\approx$  Ru/AC (активированный микропористый уголь). Авторы сделали вывод о том, что степень графитации углеродных материалов имела решающее значение для активности рутениевых катализаторов, в то время как площадь поверхности и пористость были менее важны. В другой работе [14] испытывали пиролизированный полиакрилонитрил (ППАН) и

активированный уголь в процессе синтеза стирола. Из результатов, полученных в присутствии образцов ППАН с различными удельными площадями поверхности, была выявлена зависимость между площадью поверхности и активностью. Однако, когда в качестве катализатора был использован активированный уголь, соответствующее увеличение производительности по стирулу не наблюдалось.

В данной работе исследовали медные нанесенные катализаторы на основе различных активированных углеродных материалов в процессе синтеза ацетальдегида дегидрированием этанола. Промышленные технологии получения ацетальдегида, применяемые сегодня, не совершенны [15], однако и предложенный способ требует разработки нового эффективного катализатора, позволяющего создать конкурентоспособную технологию. При этом изучение влияния структуры носителя на показатели процесса и распределение активного компонента являются немаловажной стадией исследования.

#### Экспериментальная часть

В качестве углеродных носителей в работе использовали: углерод-углеродный композиционный материал сибунит марки П-232 (КТИТУ СО РАН, Россия), активированный уголь марки Norit, активированное углеродное волокно (ACF). Исследование текстуры углеродных носителей проводили на газоанализаторе Micromeritics ASAP 2020 (ГСИ № 46147-10). Удельную поверхность носителей определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Используя t-график, определили отдельно площадь поверхности микропор и внешнюю поверхность. Для получения распределения мезопор по размерам использовали метод Баррета–Джойнера–Халенды.

Катализаторы готовили методом пропитки носителя по влагоемкости водным раствором медьсодержащей соли. В качестве исходной соли была использована медь(II) азотнокислая трехводная –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  («АО Экрос», ч.д.а. ГОСТ 4163-68). Количество предшественника активного компонента рассчитывали, исходя из содержания меди в катализаторе 5% мас. После пропитки образцы катализаторов сушили при температуре 120°C в течение 1 ч, прокаливали в токе аргона 2 ч при 200°C и 1 ч при 400°C. Восстановление активного компонента осуществляли в токе водорода при скорости подачи 40 мл/мин в течение 1 ч при температуре 200 и 300°C и 2 ч при 400°C в соответствии с результатами исследований, проведенных ранее на кафедре Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива МИТХТ им. М.В. Ломоносова [16].

Для получения данных о распределении и размерах частиц активного компонента по поверхности носителя медьсодержащие углеродные каталитические системы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL JSM-6700. SEM-изображения были получены при следующих условиях: разрешение – 1.0 нм, ускоряющее напряжение – от 0.5 до 30 кВ (53 степени), увеличение от  $\times 25$  до  $\times 19\,000$  (в режиме LM), от  $\times 100$  до  $\times 650\,000$  (в режиме SEM).

Каталитическую активность синтезированных образцов катализаторов изучали в реакции дегидрирования этанола на установке проточного типа. Процесс проводили при атмосферном давлении в интервале температур 200–400°C. Катализатор, объемом 5 мл, загружали в кварцевый реактор и, после разогрева до требуемой температуры в токе аргона, подавали этанол (93% мас) с объемной скоростью подачи 3 ч<sup>-1</sup>. Анализ жидких продуктов выполняли на хроматографе ЦВЕТ-800 с детектором по теплопроводности; газ-носитель – гелий ( $p = 5$  атм); колонка хроматографа длиной 2 м и диаметром 3 мм изготовлена из нержавеющей стали и заполнена сорбентом Porapak Q. Анализ газообразных продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с использованием детектора катарометра и трех насадочных колонок из нержавеющей стали диаметром 3 мм: колонка А длиной 3 м, сорбент – уголь СКТ, газ-носитель – аргон; колонка Б длиной 1.7 м, сорбент – молекулярные сита 5Å, газ-носитель – гелий; колонка В длиной 2 м, сорбент – Полисорб, газ-носитель – гелий; давление гелия и аргона 5 атм.

#### Результаты и их обсуждение

При введении активного компонента текстурные характеристики носителя могут оказывать значимое влияние на распределение частиц катализатора. Большая площадь поверхности, образованная доступными порами, важна для получения высокодисперсных и активных катализаторов. Сибунит и активированный уголь Norit представляют собой гранулированные материалы со средним диаметром зерна около 1 мм, но при этом обладают различными текстурными характеристиками (табл. 1). Сибунит имеет меньшую удельную площадь поверхности, и его внутреннее пространство представлено в основном макро- и мезопорами, о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса на изотерме адсорбции  $\text{N}_2$  (рис. 1). Исходя из данных графика дифференциальной кривой распределения объема пор, средний диаметр мезопор находится в интервале 3–10 нм. Носитель Norit обладает мезо- и, в большей степени, микропорами. Активированное углеродное волокно имеет преимущественно микропоры и наибольшую удельную поверхность среди исследуемых материалов. Тем не менее, исходя из данных t-графика, внешняя площадь поверхности углеродных материалов сопоставима.

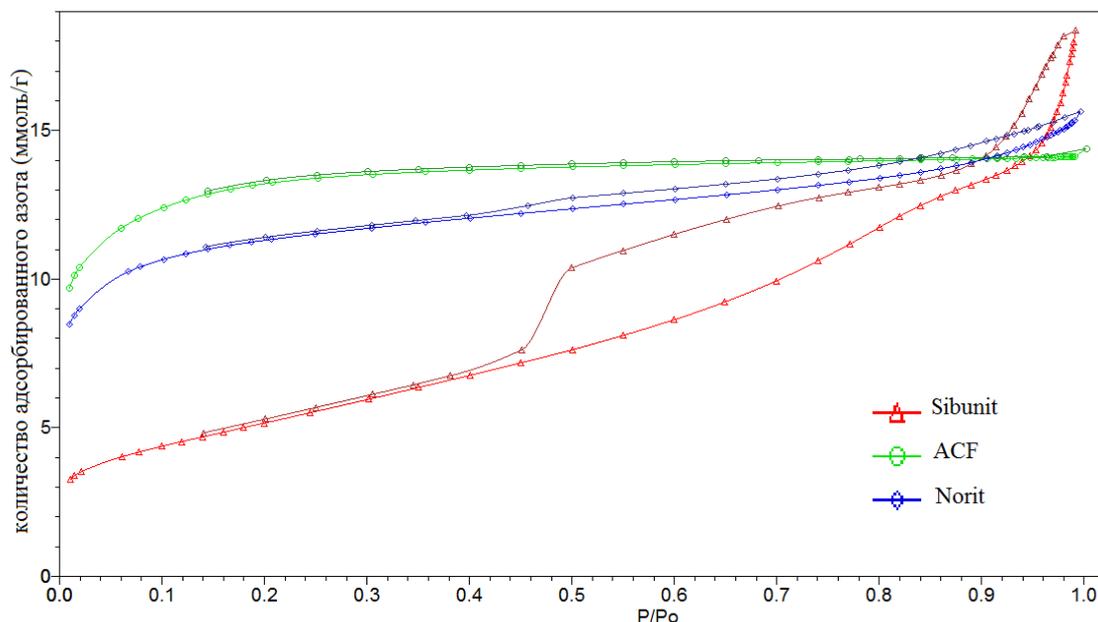
Рис. 1. Изотермы адсорбции  $N_2$  исследуемых углеродных носителей.

Таблица 1. Текстуальные характеристики углеродных носителей

Материал	$S_{уд.}$ по БЭТ, $m^2/g$	Внешн. $S_{уд.}$ , t-график, $m^2/g$	$V_{пор}$ , $cm^3/g$	$V_{микропор}$ , $cm^3/g$
Сибунит	414	402	0.584	0.003
Norit	894	321	0.525	0.251
ACF	1055	338	0.489	0.308

При исследовании гетерогенно-каталитических процессов важным этапом является изучение влияния носителя на превращение исходного сырья. С этой целью были проведены эксперименты в присутствии носителей, не содержащих активного компонента. В присутствии всех материалов разложения спирта не происходило до температуры  $250^\circ C$ , в дальнейшем наблюдали образование незначительного количества газообразных продуктов, содержащих  $CO_2$  и  $H_2$ . Однако в исследованном температурном интервале целевой продукт – ацетальдегид (АА) не был обнаружен, при этом

конверсия этанола не превышала 1-2% при температуре  $350-400^\circ C$ . Таким образом, в данных условиях носители углеродной природы, не содержащие активного компонента, практически инертны по отношению к реакции разложения этилового спирта.

При изучении медьсодержащих катализаторов в процессе дегидрирования этанола все катализаторы проявили активность. Зависимости составов продуктов превращения этанола от температуры в присутствии систем на основе различных углеродных носителей представлены в табл. 2-4.

Таблица 2. Зависимость состава продуктов процесса превращения этанола от температуры в присутствии катализатора 5%Cu/сибунит

Т, $^\circ C$	Состав продуктов*, % мол.											
	АА	EtOH	ДЭЭ	Вода	ЭА	МЭК	Бутанол	$H_2$	СО	$CO_2$	$CH_4$	$C_2H_4$
200	6.13	73.02		14.71				6.14				
250	17.49	48.02		14.24	0.99	0.31		18.91		0.01		0.04
300	30.76	18.94	0.25	12.77	1.42	0.75	0.50	34.51	0.02	0.01	0.01	0.06
350	31.95	4.83	0.45	9.83	1.07	0.66	0.52	50.15	0.07	0.31	0.04	0.11
375	35.71	4.37	0.43	10.43	0.94	0.68	0.58	45.68	0.26	0.68	0.14	0.10

\*АА – ацетальдегид, EtOH – этанол, ДЭЭ – диэтиловый эфир, ЭА – этилацетат, МЭК – метилэтилкетон.

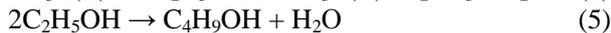
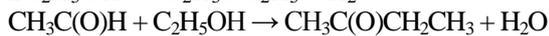
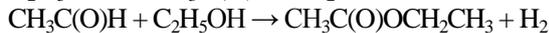
Таблица 3. Зависимость состава продуктов процесса превращения этанола от температуры в присутствии катализатора 5% Cu/Norit

T, °C	Состав продуктов, % мол.											
	AA	EtOH	ДЭЭ	Вода	ЭА	МЭК	Бутанол	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
200	1.40	81.82		15.20				1.58				
250	6.47	73.41		14.69				5.42		0.01		
300	13.40	57.50		13.15				15.90		0.01		0.04
350	30.00	21.92	0.22	11.83	0.18	0.25	0.13	35.04	0.09	0.06	0.03	0.26
400	28.15	13.79	0.18	10.29	0.20	0.55	0.14	44.56	0.90	0.42	0.55	0.27

Таблица 4. Зависимость состава продуктов процесса превращения этанола от температуры в присутствии катализатора 5%Cu/ACF

T, °C	Состав продуктов, мол.%										
	AA	EtOH	Вода	ЭА	МЭК	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Этилен	
200	1.56	81.21	15.61	–		1.62	–				
250	8.49	67.47	14.57	–		9.40	0.05		0.02		
300	20.76	43.59	12.59	0.26	0.08	22.65	0.04	0.02	0.01		
350	27.68	26.15	10.80	0.31	0.17	34.69	0.04	0.15	0.01		
400	28.53	23.40	10.60	0.16	0.15	36.94	0.04	0.13	0.01	0.04	

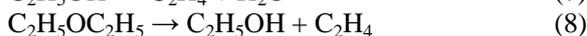
Образование ацетальдегида по реакции (1) наблюдается во всем интервале температур. При этом, по мере увеличения температуры, в жидких продуктах возрастает содержание побочных соединений: этилацетата (ЭА), образованного по реакции AA с этанолом (2), диэтилового эфира (ДЭЭ) по реакции (3), метилэтилкетона (МЭК) (4), бутанола-1, получаемого по реакции (5):



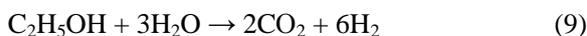
В газообразных продуктах преимущественно содержится водород (табл. 2–4). С ростом температуры наблюдается образование небольших количеств монооксида углерода и метана, которые получаются в результате декарбонирования AA (6):



В результате реакции дегидратации этанола (7) и разложения ДЭЭ (8) образуется этилен:



Образование углекислого газа происходит по реакции (9):



Таким образом, протекание ряда побочных последовательно-параллельных реакций (2–9) приводит к снижению селективности по мере увеличения температуры процесса (рис. 2). Процесс синтеза AA (1) протекает с высокой

селективностью в присутствии катализаторов на основе микропористых углеродных материалов (ACF, Norit). При этом в присутствии 5%Cu/ACF снижение этого показателя связано с реакциями последовательного превращения целевого продукта, тогда как в присутствии 5% Cu/Norit не меньший вклад вносят продукты параллельных реакций дегидратации исходного спирта. Для катализатора 5%Cu/сибунит образование побочных соединений наблюдается уже при температуре 250°C. В то же время для этой системы достигается наибольшее значение конверсии и составляет 90% при температуре 400°C. Значения степени превращения сырья в присутствии систем на основе ACF и Norit значительно ниже: 59 и 73% соответственно.

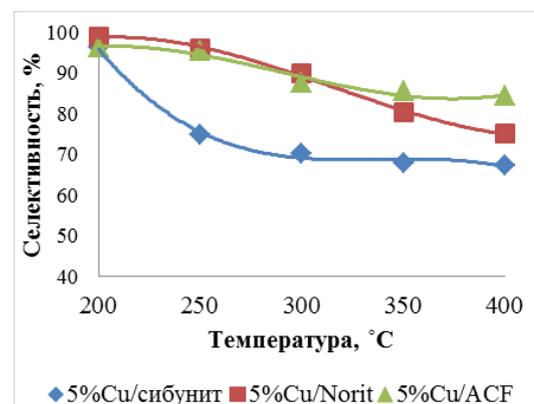


Рис. 2. Зависимость селективности по ацетальдегиду в присутствии медных катализаторов на основе различных углеродных материалов от температуры.

Однако, поскольку абсолютное содержание меди в испытуемых образцах отличается, то в качестве критерия сравнения мы использовали

показатель активности, рассчитанный как отношение массы прореагировавшего в единицу времени сырья к массе меди в составе катализатора. При этом важно проводить эксперимент при постоянных скоростях подачи и объеме катализатора [17]. Как видно из рис. 3, активность системы на основе ACF существенно выше во всем исследованном интервале температур. При сравнении образцов Norit и сибунит второй оказался более активным, что возможно связано с более высокой площадью внешней поверхности этого материала. При температурах более 400°C катализаторы теряли активность.

Активность и эффективность катализаторов во многом зависит от размера частиц активного компонента, который в свою очередь зависит от текстуры поверхности носителя.

Поверхность гранулированных углеродных материалов довольно сложная, включающая

мезопоры и микропоры, неоднородные по форме и объему. Тогда как щелевидные микропоры ACF более однородны по размеру и находятся на внешней поверхности (рис. 4).

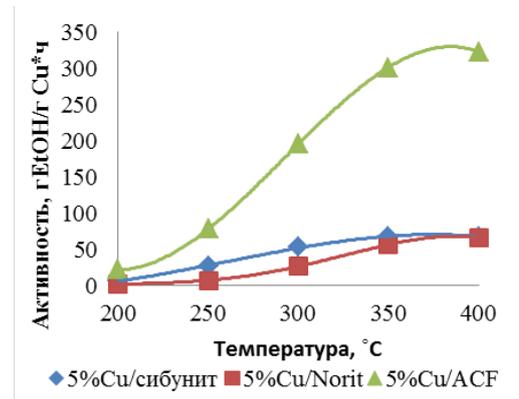


Рис. 3. Зависимость активности медных катализаторов на основе различных углеродных материалов от температуры.

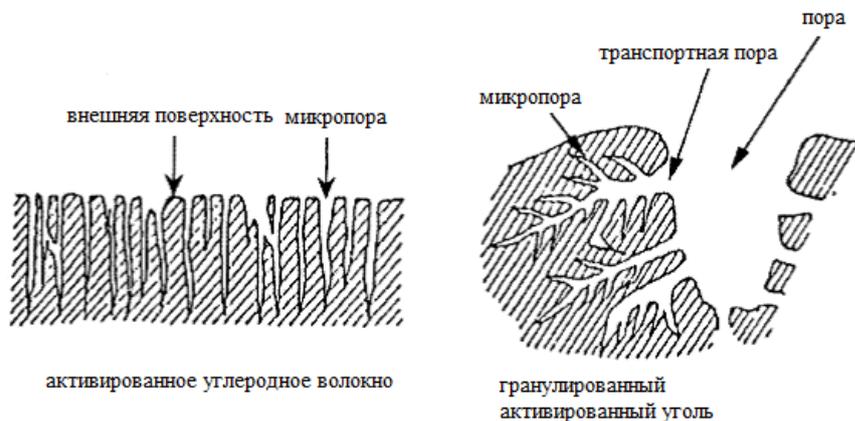


Рис. 4. Схематическое изображение пористой структуры ACF и гранулированного активированного угля [5].

Исходя из анализа микрофотографий (рис. 5), видно, что распределение меди на поверхности сибунита неоднородно: присутствуют монокристаллические частицы размером как 20 нм, так и более 100 нм. Похожая картина распределения активного компонента наблюдается и на поверхности Norit (рис. 6). Учитывая, что размер частиц выше 20 нм, можно предположить, что микропоры, создающие большую удельную поверхность носителя Norit, в данном случае не оказывают значимого влияния на дисперсность меди. На поверхности ACF металл располагается равномерно (рис. 7а) и имеет более узкое распределение по размерам. При большем увеличении (рис. 7б) видно, что некоторые частицы представляют собой поликристаллические системы, вероятно, образованные в результате лабильности и агломерации меди при высоких температурах. Средний диаметр частиц активного металла на поверхности менее 20 нм. Таким образом, доля

поверхностных атомов больше, что, соответственно, приводит к большей эффективности каталитической системы на основе ACF. Различия в дисперсности активного компонента, также как и мобильность частиц на поверхности гранулированного материала Norit и структурированного активированного волокна, возможно связано с формой микропор [5].

#### Выводы

В работе исследован процесс конверсии этанола в присутствии медных нанесенных катализаторов на основе углеродных материалов. Показано, что при использовании гранулированных материалов различная площадь поверхности незначительно влияет на распределение и дисперсность меди. В то время как на поверхности носителя ACF активный компонент размещен более равномерно и имеет узкое распределение по размерам. Ввиду этого, катализатор 5%Cu/ACF оказался наиболее активным в процессе дегидрирования этанола.

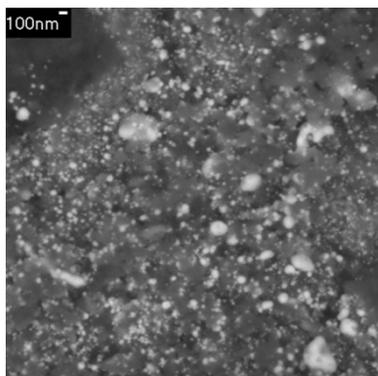


Рис. 5. Изображение SEM поверхности катализатора 5%Cu/сибунит.

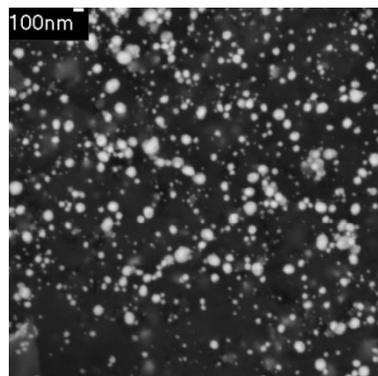
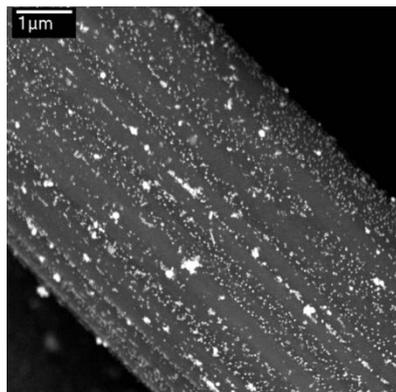
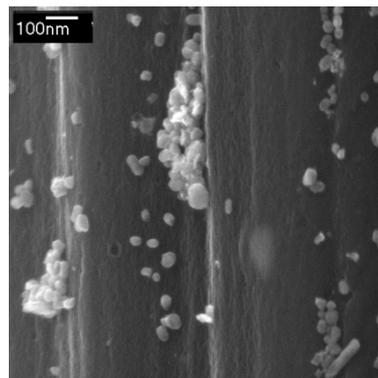


Рис. 6. Изображение SEM поверхности катализатора 5%Cu/Norit.



а)



б)

Рис. 7. Изображение SEM поверхности катализатора 5%Cu/ACF при разном увеличении.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Романенко А.В., Симонов П.А., Углеродные материалы и их физико-химические свойства // Промышленный катализ в лекциях. 2007. № 7. С. 26–28.
2. Serp Ph., Figueiredo J.L. Carbon materials for catalysis. – John Wiley & Sons, Inc., 2009. 580 p.
3. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа сибунита // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 609–620.
4. Nabais J., Canário T., Carrott P., Carrott M. Production of activated carbon cloth with controlled structure and porosity from a new precursor // J. Porous Materials. 2007. V. 14. № 2. P. 181–190.
5. Matatov-Meytal Yu., Sheintuch M. Catalytic fibers and cloths // Appl. Catalysis. A: General. 2002. V. 231. P. 1–16.
6. Renken A., Kiwi-Minsker L. Microstructured catalytic reactors // Adv. Catalysis. 2010. V. 53. P. 47–122.
7. Kiwi-Minsker L., Joannet E., Renken A. Loop reactor staged with structured fibrous catalytic layers for liquid-phase hydrogenations // Chem. Eng. Sci. 2004. № 59. P. 4919–4925.
8. Joannet E., Horny C., Kiwi-Minsker L., Renken A. Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol // Chem. Eng. Sci. 2002. № 57. P. 3453–3460.
9. Perez M.M.C., Martinez de Lecea S.C., Solano L.A. Platinum supported on activated carbon cloths as catalyst for nitrobenzene hydrogenation // Appl. Catalysis. A: General. 1997. № 151. P. 461–475.
10. Mikkola J., Aumo J., Murzin D., Salmi T. Structured but not overstructured fiber matt catalyst // Catalysis Today. 2005. V. 105. P. 325–330.
11. Matatov-Meytal U., Sheintuch M. Activated carbon cloth-supported Pd-Cu catalyst: Application for continuous water denitrification // Catalysis Today. 2005. V. 102-103. P. 121–127.
12. Fuente A.M., Pulgar G., Gonzalez F., Pesquera C., Blanco C., Activated carbon supported Pt catalysts; effect of support texture and metal precursor on activity of acetone hydrogenation // Appl. Catalysis. A: General. 2001. V. 208. P. 35–46.
13. Li L., Zhu Z.H., Yan Z.F., Lu G.Q., Rintoul L. Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts: The importance of the structure of carbon support // Appl. Catalysis. A: General. 2007. V. 320. P. 166–172.
14. Grunewald G.C., Drago R.S. Preparation, characterization and reactivity of a novel heterogeneous catalyst for the reduction of carbon monoxide and carbon dioxide // J. Mol. Catal. 1990. V. 58. P. 239–254.

15. Нугманов Е.Р., Егорова Е.В., Трусов А.И., Антонюк С.Н. Дегидрирование этанола в ацетальдегид в присутствии медьсодержащих каталитических систем на носителях различной природы // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 5. С. 376–379.
16. Нугманов Е.Р. Синтез ацетальдегида каталитическим дегидрированием этилового спирта : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2005. 209 с.
17. Сагалович А.В., Клячко-Гурвич А.Л. О сравнении активности катализаторов гетерогенных каталитических реакций // Успехи химии. 1971. Т. XL. № 7. С. 1236–1257.

## **DEHYDROGENATION OF ETHANOL TO ACETALDEHYDE UPON COPPER SUPPORTED ON CARBON CATALYSTS**

**E.A. Ponomareva<sup>@</sup>, E.V. Egorova, D.A. Bokarev\*, A.S. Parastaev**

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*\*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, 119991 Russia*

<sup>@</sup> *Corresponding author e-mail: katerinaii@inbox.ru*

*The process of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde upon different copper supported on carbon catalysts has been studied. Different carbon materials – activated carbon Norit, carbon-carbon composite sibunite and activated carbon fibers (ACF) – were used as a support for the catalyst. The BET surface area as well as the porous structure of the materials were determined with the use of N<sub>2</sub> adsorption-desorption technique. The catalysts prepared by wetness impregnation contained 5% of Cu. The effect of the carrier texture on the distribution of active metal has been shown using scanning electron microscopy. Copper deposited on ACF was well distributed in comparison with the other supports studied and had an average particle size of 20 nm. This led to higher activity of the 5% Cu/ACF catalyst. Besides, it appeared more selective in the process of dehydrogenation.*

**Key words:** *acetaldehyde, carbon support, copper catalyst.*

# ПРЕВРАЩЕНИЕ АЛКАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЕДИНИЧНОГО ИМПУЛЬСА ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ.

## I. ПОВЕДЕНИЕ АЛКАНОВ C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub>

**В.Н. Торховский**, старший научный сотрудник,

**\*С.И. Воробьев**, профессор, **Е.В. Егорова**, доцент, **С.В. Иванов**, аспирант,

**\*\*С.Н. Городский**, старший научный сотрудник

*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

*\*Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, 119991 Россия*

*\*\*Центр инструментальных методов исследований МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: ivanovmihth@gmail.com*

**Р**ассмотрено поведение *n*-тетрадекана и примесных соединений – монометилтридеканов, *n*-тридекана и *n*-пентадекана в условиях действия единичного импульса гидродинамической кавитации. Кавитационный режим в дезинтеграторе ДА-1 наступал при течении углеводородов под влиянием давления 20–60 МПа через микрощель с регулируемым сечением.

**Ключевые слова:** алканы C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub>, кавитация, механические напряжения, изомеризация, крекинг, свободные радикалы, рекомбинация, статистика, вероятность.

### Введение

Стремление к более полному использованию углеводородного потенциала нефти в технологиях получения товарных продуктов определяет актуальность исследований, связанных с применением различных методов активации (модификации) сырья. Механоактивация углеводородов, входящих в состав нефтяного сырья, как показывают исследования, дает возможность при последующем термическом (термокаталитическом) воздействии на активированное сырье увеличить выход целевых продуктов.

К настоящему времени существует большое количество патентов и публикаций (в том числе обзорного характера), содержащих результаты теоретических и экспериментальных исследований, посвященных воздействию механических напряжений на жидкие среды и, в частности, на компоненты нефти [1–7].

При воздействии механических напряжений различной природы в потоке жидкой субстанции в определенных условиях возникает явление кавитации [8–15]. В момент схлопывания кавитационных пузырьков сверхкритического радиуса кинетическая энергия жидкости резко возрастает и переходит в другие виды энергии. При этом в окрестностях точек схлопывания возникают высокие давление и температура. Значения этих параметров по оценочным расчетам могут достигать 100–400 МПа и 10<sup>4</sup> К. Выделяющейся энергии достаточно для возбуждения, ионизации и диссоциации реакционной среды [8–10].

В случае использования в качестве жидкой среды нефтяного сырья за счет этой энергии происходит разрушение слабых межмолекулярных связей (разупорядочение структуры

нефтяных дисперсных систем) и разрыв прочных межатомных связей внутри молекул соединений с образованием свободных радикалов. Реакции с участием этих радикалов определяют состав и строение конечных продуктов.

В наиболее явном виде эффект от действия механических напряжений проявляется в изменении молекулярно-массового распределения *n*-алканов, входящих в состав нефтяного сырья. Так, в [5] приведены результаты механохимических превращений в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 углеводородов мазута, выработанного из нефти Талаканского месторождения. При разгонке обработанного образца обнаружено увеличение выхода фракций, выкипающих до 350°C (продукты крекинга). При этом, по данным анализа, содержание *n*-алканов в составе мазута изменилось следующим образом: C<sub>11</sub>–C<sub>16</sub> – возросло, C<sub>17</sub>–C<sub>27</sub> – снизилось, а C<sub>28</sub>–C<sub>36</sub> – практически не изменилось.

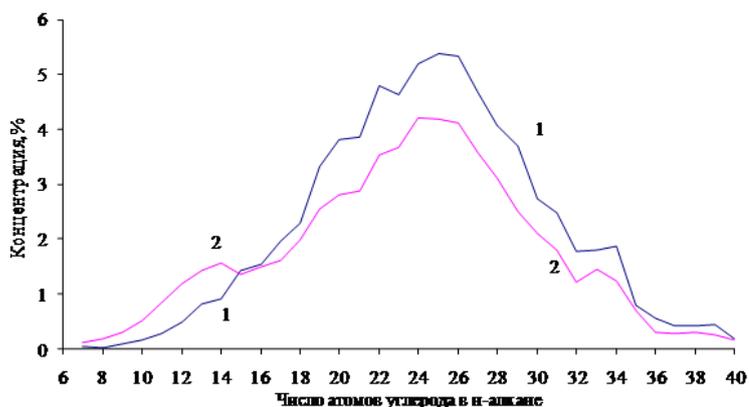
Нефть месторождения Тамсагбулаг (Монголия) характеризуется высоким содержанием *n*-алканов (31.2% мас.), в том числе твердых (16.9% мас.). Отбензиненный (до 200°C) образец этой нефти подвергали механоактивации в присутствии частиц кварца на установке АГО-2 в течение 10 мин [6]. В этих условиях концентрация *n*-алканов снизилась суммарно до 15.4% мас., в том числе твердых парафинов (C<sub>11</sub>–C<sub>33</sub>) – до 6.1% мас. Судя по изменению молекулярно-массового распределения *n*-алканов, содержание низкомолекулярных гомологов (число атомов углерода менее 8) увеличилось незначительно; снижение концентрации *n*-алканов на 15.8% мас. в большей степени связано с образованием из них углеводородов других классов. Алканы линейного строения

$C_{34}$ – $C_{38}$  практически не претерпели изменений.

С использованием дезинтегратора высокого давления ДА-1 выполнены исследования по механоактивации прямогонного мазута, выработанного из товарной смеси нефтей Западной Сибири и Татарстана [11]. Образец этого мазута содержал 75.8% мас. алканов, в том числе 4.8% мас.  $C_7$ – $C_{15}$  и 71% мас.  $C_{16}$ – $C_{40}$ ; он начинал кипеть при температуре 262°C, до 480°C выкипало 18.5% мас. После обработки нефтепродукта в ДА-1 при давлении сжатия 20 МПа характеристики образца изменились. Суммарное содержание алканов снизилось до 62.7% мас., в том числе  $C_{16}$ – $C_{40}$  до 54.3% мас.;

концентрация углеводородов  $C_7$ – $C_{15}$  этого класса в результате деструктивных превращений возросла до 8.4% мас. Основная часть алканов  $C_{16}$ – $C_{40}$  за счет вторичных реакций (дегидрирования, циклизации, дегидроциклизации) трансформировалась в соединения других классов. Температура начала кипения мазута при его разгонке снизилась до 234°C, а доля фракций, выкипающих до 480°C, повысилась до 29.8% мас.

На рисунке приведена графическая зависимость, характеризующая изменение содержания *n*-алканов в мазуте за счет кавитационного воздействия в ДА-1 [11].



Содержание *n*-алканов в исходном (1) и преобразованном высоким давлением (2) мазуте [11].

Представленные на рисунке [11], а также в [5, 6] результаты позволяют предположить, что *n*-алканы с числом атомов углерода в молекуле менее 6-7 [5], 8-9 [6] и 15-16 [11], являясь продуктами крекинга более высокомолекулярных гомологов, сами в соответствующих условиях не подвержены деструктивным превращениям. Возможно, это положение связано с наличием в сырье углеводородов других классов, а поведение индивидуальных соединений гомологического ряда  $C_nH_{2n+2}$  под действием механических напряжений и кавитации будет иным, и для алканов с меньшим, чем указано, числом атомов углерода также характерны реакции крекинга. Отмеченные различия могут быть обусловлены конструкцией использованных реакционных устройств и соответственно природой механических напряжений, создающих условия для возникновения кавитации, а также уровнем выделяющейся при этом энергии. В частности, реакционное устройство и условия, в которых происходило воздействие механических напряжений в наших экспериментах, как будет показано ниже, принципиально отличаются от описанных в [5]. В последнем случае кроме мазута в центробежно-планетарной мельнице проводили обработку индивидуальных *n*-алканов  $C_6$ – $C_{15}$ . При этом образования новых жидких продуктов не наблюдали, хотя, как ни странно, в газовой фазе

зафиксировали наличие метана и этана.

Общепризнано, что при термическом воздействии на углеводороды парафинового ряда начальная стадия их превращения связана с образованием свободных радикалов при разрыве, в первую очередь, С–С-связей [16, 17]. Установлено также, что энергия разрыва этих связей снижается по мере удаления последних от конца углеродной цепи, и термическая устойчивость алканов уменьшается с повышением их молекулярной массы.

Об относительной термической стабильности индивидуальных углеводородов можно судить по температурам, соответствующим нулевым значениям  $\Delta G^\circ$  реакции их расщепления и дегидрогенизации. В [18] по этому поводу приведены следующие температуры (°C), показывающие связь молекулярной массы *n*-алканов с их термической стабильностью: при крекинге (разрыв С–С-связей) *n*-бутана – 313, *n*-декана – 259, *n*-эйкозана – 192; при дегидрогенизации (разрыв С–Н-связей) этана – 787, *n*-бутана – 647, *n*-декана – 556, *n*-эйкозана – 444.

Путем интерполяции приведенных выше значений можно определить, что для *n*-алканов  $C_{13}$ – $C_{15}$  нулевые значения  $\Delta G^\circ$  достигаются в диапазонах температур соответственно 220–240 и 500–520°C.

В [18] также представлены данные об условиях и соотношении продуктов термического

крекинга при 425°C и давлении до 40 атм (4 МПа) *n*-додекана, *n*-гексадекана и изогексадекана. В течение 1 ч в этих условиях из *n*-додекана получено 18.3% мас. продуктов разложения и 11.7% мас. продуктов конденсации. За это же время *n*-гексадекан на 40.9% превратился в продукты разложения и на 11.2% – в продукты конденсации. Изомерное ему соединение характеризовалось превращением соответственно на 53.3 и 10.2%, т.е. более глубоким разложением по сравнению с линейным гомологом.

В промышленных условиях в настоящее время термический крекинг нефтяных фракций проводят под давлением 2–7 МПа и температуре 480–540°C. Время пребывания сырья в зоне реакции составляет 1.5–2.5 мин (в реакционном змеевике) и 10–15 мин (при крекинге с выносной реакционной камерой) [19].

Совокупность приведенных данных дает представление об уровнях температуры и давления, а также о длительности термического воздействия, вызывающего существенные превращения индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. Продолжительность действия единичного импульса гидродинамической кавитации намного ниже приведенных значений, характеризующих термический крекинг, и составляет доли секунды. Например, приближенная оценка времени схлопывания крупных кавитационных пузырьков, возникающих в воде под действием низких частот звукового поля при атмосферном давлении, дает диапазон значений  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  с [20].

Исследования, результаты которых изложены ниже, имеют цель выяснить, достаточно ли энергии единичного импульса кавитации, возникающей в ДА-1, для деструктивных превращений *n*-алканов с числом атомов углерода менее 15 и образования из них низкомолекулярных соединений.

#### Экспериментальная часть

Ориентируясь на результаты, полученные в [11], в качестве объекта исследования использовали *n*-тетрадекан (марка «ч.») производства Новочеркасского завода синтетических продуктов по ТУ 6-09-3705-74.

Кавитационное воздействие на *n*-тетрадекан осуществляли в дезинтеграторе высокого давления ДА-1 [11]. Подача сырья из расходной емкости в аппарат проводилась на такте всасывания плунжерного насоса – 2.5 см<sup>3</sup> через каждые 0.34 с. Под влиянием давления, создаваемого плунжерным насосом, происходило истечение указанной порции жидкости через микрощель с регулируемым сечением.

Требуемое давление сжатия ( $P_{сж}$  – технологический параметр), создаваемое плунжерным насосом, обеспечивали, регулируя площадь сечения микрощели, выполненной в виде коль-

цевого зазора по схеме «острая кромка – конус», и контролировали с помощью манометра на уровне 20, 40, 50 и 60 МПа. Колебания давления в ходе экспериментов не превышали  $\pm 5\%$  от номинального значения.

Состав смесей углеводородов определяли с помощью газового хроматографа 6890N фирмы «Agilent Technologies», оборудованного капиллярной колонкой и масс-селективным детектором. Параметры колонки: 50 м × 0.32 мм, неподвижная фаза – полиметилсилоксан, 0.52 мкм. Газ-носитель – гелий, скорость потока 1 см<sup>3</sup>/с. Температура испарителя и детектора 290°C. Программированный режим нагрева колонки: изотерма (50°C) – 5 мин, нагрев со скоростью 5°/мин до 290°C, изотерма (290°C) – 15 мин. Хроматограф укомплектован масс-спектрометрической базой данных NIST98 для проведения автоматической идентификации соединений.

Результаты определения составов смесей подвергали статистической обработке по общепринятой методике [21].

#### Результаты и их обсуждение

Кавитационное воздействие на *n*-тетрадекан как уже упоминалось, осуществляли в дезинтеграторе высокого давления ДА-1 [11]. Под влиянием давления, создаваемого плунжерным насосом, происходило истечение порции жидкости через микрощель с регулируемым сечением. Согласно существующим представлениям [8], в объеме за микрощелью скорость потока за счет понижения давления увеличивалась, в жидкой среде возникали растягивающие напряжения и возникали кавитационные пузырьки, заполнявшиеся насыщенным паром этой жидкости. По окончании влияния механического напряжения, созданного плунжерным насосом, давление насыщенного пара внутри кавитационных пузырьков становилось ниже статического давления жидкости. Происходила практически мгновенная конденсация паров на стенках пузырьков и их схлопывание. В окрестностях точек схлопывания выделялась энергия, происходило локальное повышение давления и температуры, возникал турбулентный характер течения жидкой среды. Часть выделившейся энергии расходовалась на химические превращения компонентов сырья. Следующий импульс кавитации возникал при истечении через микрощель очередной порции исследуемого объекта.

Внутри порции углеводородов за счет действия механических напряжений и энергии, выделившейся при схлопывании кавитационных пузырьков, в микрообъемах создавались условия для образования радикалов и реакций с их участием. Условия для протекания свободно-радикальных процессов сохранялись в течение некоторого времени и после прекращения влияния механических напряжений (эффект после-

действия) [22, 23]. Однако охлаждение продуктов реакции до температуры окружающей жидкой среды препятствовало развитию глубоких деструктивных превращений. Совокупность этих факторов позволяет рассматривать начальные стадии химических процессов, вызванных единичным импульсом кавитации.

Для увеличения глубины переработки углеводородов нефти на 20-30% предварительная кавитационная обработка сырья, по мнению ряда авторов [9, 13], может достигать сотен таких циклов (импульсов).

Выбор давления сжатия на уровне 20–60 МПа продиктован тем, что в уже проведенных нами исследованиях [11, 22–24] для возбуждения кавитации в среде нефтепродуктов течение углеводородов в ДА-1 обеспечивали давлением, изменявшемся в этом диапазоне.

В табл. 1 и 2 представлены состав сырья, выбранного в качестве объекта исследований, а также состав продуктов, полученных за счет воздействия единичного импульса гидродинамической кавитации в ДА-1. Оказалось, что в *n*-тетрадекане имеются примеси – монометилтридекан (суммарно более 2% мас.), *n*-тридекан (~0.2% мас.) и *n*-пентадекан (~0.1% мас.), присутствие которых, естественно, дополняет число исследуемых объектов (~0.2% мас.). Можно было повысить концентрацию *n*-тетрадекана его перегонкой. Однако мы посчитали, что присутствие перечисленных примесей в указанных количествах не помешает достижению цели исследований. Кроме того, поведение самих примесных соединений в условиях воздействия единичного импульса гидродинамической кавитации также вызывает интерес.

Таблица 1. Состав углеводородов C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub> до и после воздействия единичного импульса кавитации (P<sub>сж</sub> = 20 МПа) с учетом статистической обработки результатов (n = 3; f = 2; γ = 90%; t = 2.92)

Углеводороды	Содержание углеводородов, % мас.								Результаты статистической обработки (доверительные интервалы)	
	Начальный состав				После кавитации				Начальный состав, $\bar{x} \pm \delta$	После кавитации, $\bar{x} \pm \delta$ (*)
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>нач</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>эсп.</sub>		
<i>n</i> -Тридекан	0.22	0.22	0.21	0.22	0.18	0.20	0.21	0.20	0.21–0.23	0.17–0.23 (–)
Тридекан, 6-метил	0.15	0.16	0.15	0.15	0.12	0.13	0.14	0.13	0.14–0.16	0.11–0.15 (–)
Тридекан, 5-метил	0.16	0.15	0.16	0.16	0.11	0.12	0.12	0.12	0.15–0.17	0.11–0.13 (+)
Тридекан, 4-метил	0.27	0.26	0.29	0.27	0.21	0.23	0.24	0.23	0.24–0.30	0.20–0.26 (–)
Тридекан, 2-метил	0.73	0.73	0.71	0.72	0.55	0.61	0.62	0.59	0.70–0.74	0.53–0.65 (+)
Тридекан, 3-метил	0.90	0.91	0.86	0.89	0.65	0.74	0.73	0.71	0.85–0.93	0.63–0.79 (+)
<i>n</i> -Тетрадекан	97.44	97.44	97.48	97.46	98.09	97.86	97.82	97.91	97.41–97.51	97.66–98.16 (+)
<i>n</i> -Пентадекан	0.13	0.13	0.14	0.13	0.09	0.11	0.12	0.11	0.12–0.14	0.08–0.14 (–)
Всего:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	–	–
Сумма изоалканов	2.21	2.21	2.17	2.19	1.64	1.83	1.85	1.78	2.15–2.23	1.58–1.98 (+)

\* «+» – результаты являются статистически не значимыми, т.к. доверительные интервалы частично совпадают;  
«–» – статистически значимые отличия.

Кроме упомянутых алканов C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub>, других соединений в смесях не обнаружено. Последствия кавитационного воздействия во всех экспериментах выразились только в изменении соотношения между компонентами смеси. Снилось содержание изоалканов, *n*-тридекана и *n*-пентадекана. Абсолютные значения наблюдаемых изменений не велики, но они имеют однонаправленный характер при увеличении давления сжатия. Это дало основание предположить наличие определенных закономерностей. Однако, прежде чем перейти к их рассмотрению,

необходимо было провести статистическую обработку полученных результатов, что позволило определить ошибку экспериментов и оценить статистическую значимость изменений, отмеченных в составе смесей углеводородов.

Статистической обработке подвергли результаты определения (три анализа методом ГЖХ) начального состава смеси и трех экспериментов, проведенных при давлении сжатия 20 МПа (см. табл. 1).

Поскольку наблюдаемые изменения концентраций компонентов, как уже отмечено, не

велики, для расчетов выбрана доверительная вероятность ( $\gamma$ ) 90%, а не, как принято, 95%. Для каждого компонента смеси определили среднее значение ( $\bar{x}$ ), ошибку измерения ( $\pm\delta$ ) и доверительный интервал значения ( $\bar{x} \pm \delta$ ). Затем вычисленные ошибки использовали для определения доверительных интервалов значений концентраций компонентов в единичных

экспериментах при давлении сжатия 40–60 МПа (см. табл. 2). В тех случаях, когда доверительный интервал значения концентрации компонента после кавитационной обработки находился за пределами доверительного интервала его начального значения, результат считали статистически значимым.

Таблица 2. Состав углеводородов C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub> до и после воздействия единичного импульса кавитации (P<sub>сж</sub> = 40–60 МПа) с учетом статистической обработки результатов (n = 3; f = 2;  $\gamma$  = 90%; t = 2.92)

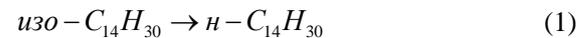
Углеводороды (в порядке выхода на хроматограмме)	Доверительный интервал концентраций в начальной смеси, % мас.	$\pm\delta$ при уровне значимости 0,1, % мас.	После воздействия единичного импульса кавитации					
			P <sub>сж</sub> = 40 МПа		P <sub>сж</sub> = 50 МПа		P <sub>сж</sub> = 60 МПа	
			$x_{\text{экс}}$ , % мас.	Доверительный интервал концентраций, % мас. (*)	$x_{\text{экс}}$ , % мас.	Доверительный интервал концентраций, % мас. (*)	$x_{\text{экс}}$ , % мас.	Доверительный интервал концентраций, % мас. (*)
<i>n</i> -Тридекан	0.21–0.23	0.03	0.18	0.15–0.21 (–)	0.17	0.14–0.20 (+)	0.18	0.15–0.21 (–)
Тридекан, 6-метил	0.14–0.16	0.02	0.12	0.10–0.14 (–)	0.11	0.09–0.13 (+)	0.11	0.09–0.13 (+)
Тридекан, 5-метил	0.15–0.17	0.01	0.10	0.09–0.11(+)	0.08	0.07–0.09 (+)	0.10	0.09–0.11 (+)
Тридекан, 4-метил	0.24–0.30	0.03	0.21	0.18–0.24 (–)	0.19	0.16–0.22 (+)	0.19	0.16–0.22 (+)
Тридекан, 2-метил	0.70–0.74	0.06	0.53	0.47–0.59 (+)	0.50	0.44–0.56 (+)	0.50	0.44–0.56 (+)
Тридекан, 3-метил	0.85–0.93	0.08	0.65	0.57–0.73 (+)	0.61	0.53–0.69 (+)	0.60	0.52–0.68 (+)
<i>n</i> -Тетрадекан	97.41–97.51	0.25	98.12	97.87–98.37 (+)	98.27	98.02–98.52 (+)	98.23	97.98–98.48 (+)
<i>n</i> -Пентадекан	0.12–0.14	0.03	0.09	0.06–0.12 (–)	0.07	0.04–0.10 (+)	0.09	0.06–0.12 (–)
Всего:		–	100.00		100.00		100.00	
Сумма изоалканов	2.15–2.23	0.20	1.61	1.41–1.81 (+)	1.49	1.29–1.69 (+)	1.50	1.30–1.70 (+)

\* «+» – результаты являются статистически не значимыми, т.к. доверительные интервалы частично совпадают; «–» – статистически значимые отличия.

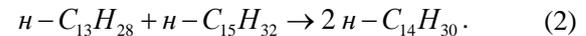
На основании статистического анализа можно с уверенностью говорить, что концентрация 5-, 2- и 3-метилтридеканов снижается по мере увеличения давления сжатия во всем диапазоне исследованных значений. О протекании аналогичных превращений 4- и 6-метилтридеканов можно гарантировано утверждать лишь в случае использования давления сжатия выше 40 МПа. Относительно *n*-алканов C<sub>13</sub> и C<sub>15</sub> следует заметить, что, хотя тенденция по снижению их содержания в смесях прослеживается во всех экспериментах, статистически значимые отличия от начальных значений получены только в одном эксперименте – при давлении сжатия 50 МПа.

Суммарное снижение концентрации реагентов (монометилтридеканов, *n*-тридекана и *n*-пентадекана) полностью компенсировано повышением содержания в смесях *n*-тетрадекана. Поскольку других соединений после воздействия единичного импульса кавитации в смесях не появилось, возможные пути превращения

реагентов ограничены двумя направлениями – изомеризацией монометилтридеканов:



и превращением *n*-алканов C<sub>13</sub> и C<sub>15</sub> по реакции:



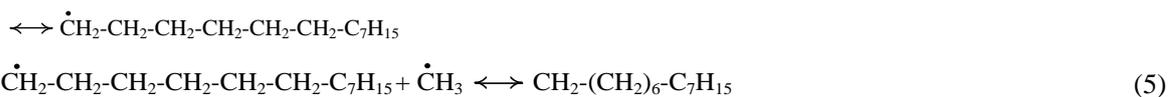
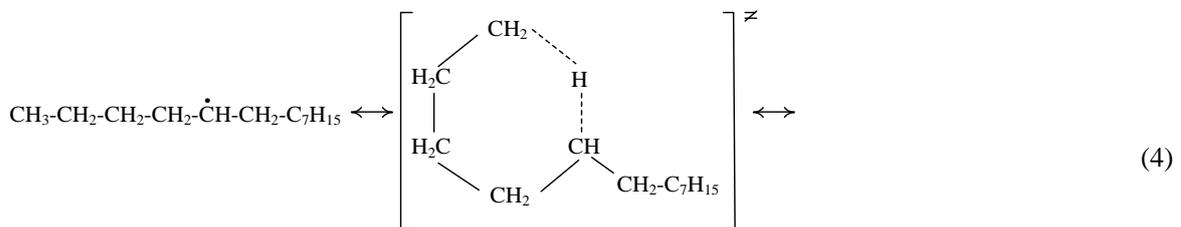
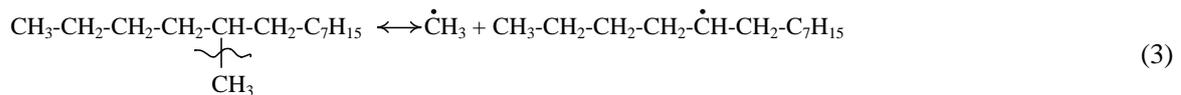
Полученные результаты требуют критического осмысления, так как они отличаются от ожидаемых при исключительно термических превращениях алканов, описанных выше.

Рассмотрим на качественном уровне возможный механизм обратимой реакции изомеризации. При термических превращениях *n*-алканов, подробно описанных в литературе, образование углеводородов изостроения объясняют внутримолекулярной обратимой реакцией  $\dot{R}_{\text{перв}} \leftrightarrow \dot{R}_{\text{втор}}$ , протекающей через циклическое переходное состояние (активированный комплекс) [21, 25, 26]. Образование  $\dot{R}_{\text{втор}}$  из алканов изостроения связывают, в первую очередь, с

разрывом С–С-связи между вторичным и третичными атомами углерода, что должно привести к последующему появлению в продуктах низкомолекулярных алканов и алкенов. Последние в реакционных смесях после кавитационного воздействия на метилтридеканы, как уже упоминалось, отсутствуют. В данном случае образование  $\dot{R}_{\text{втор}}$  произошло за счет разрыва С–С-связи между третичным атомом углерода и углеродом метильной группы, находящейся в изоположении. Ослабление именно этой (боковой) связи С–С происходит, вероятно, под действием растягивающих механических напряжений, возникающих при рез-

ком понижении давления и приводящих к увеличению расстояния между атомами, образующими связь. Растягивающее усилие возрастает при увеличении перепада давления за счет повышения его начального значения ( $P_{\text{сж}}$ ).

Реакции, инициируемые деформацией валентных связей и углов, играют важную роль в процессах превращения органических веществ под действием механических напряжений и определяют состав получаемых продуктов [3]. Например, в исследуемой системе изомеризация 5-метилтридекана под действием механических напряжений и кавитации протекает по следующей схеме:



Реакция  $\dot{R}_{\text{втор}} \leftrightarrow \dot{R}_{\text{перв}}$  идет с поглощением тепла [21]. С увеличением температуры равновесная концентрация вторичных радикалов снижается, что должно привести к снижению содержания изоалканов и соответствующему росту концентрации *n*-тетрадекана. Этому благоприятствует повышение давления сжатия при кавитационном воздействии (см. табл. 1 и 2).

В [25] и [26] рассмотрена возможность изомеризации радикалов через циклические переходные состояния с числом циклообразующих атомов как больше, так и меньше шести. На основании ряда экспериментальных данных, характеризующих состав продуктов термического превращения *n*-алканов (см. цитируемые в [26] источники информации по этому вопросу), сделано заключение, что вероятность взаимопревращения радикалов по реакции  $\dot{R}_{\text{втор}} \leftrightarrow \dot{R}_{\text{перв}}$  зависит от размера циклического активированного комплекса, каждый из которых обладает определенной энергией напряжения. Степень превращения индивидуальных метилтридеканов, как это видно из табл. 3 (состав смесей представлен количеством молей, соответствующих средним значениям концентраций компонентов), действительно зависит от

положения метильной группы в молекуле, то есть связана с размером промежуточного комплекса. О взаимосвязи между способностью к образованию и раскрытию циклов, с одной стороны, и их напряжением – с другой, накоплен достаточно большой объем информации (см. [27] и цитируемые источники). Напряжение циклических углеводородов, рассчитанное при точном измерении теплоты их сгорания, характеризуется показателем «напряженность» (*N*):

$$N = n \cdot \Delta n,$$

где *n* – число атомов углерода в цикле;  $\Delta n$  – разница между теплотой сгорания (в газообразном состоянии) на одну  $\text{CH}_2$ -группу данного углеводорода и ненапряженного циклогексана, ккал/моль.

Значения *N* для трех-, четырех-, пяти-, шести- и семичленного циклов составили соответственно 27.6, 26.0, 6.5, 0 и 6.3 ккал/моль [27]. В соответствии с этими значениями *N* вероятность внутримолекулярной изомеризации вторичных радикалов после воздействия механических напряжений в ДА-1 в зависимости от положения метильной группы должна выстраиваться в следующий ряд:

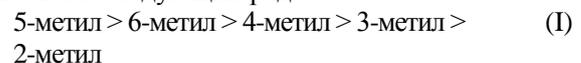
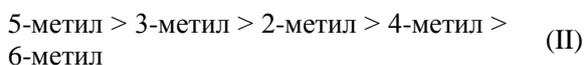


Таблица 3. Сравнительные данные по составу смеси углеводородов C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub> и его изменению под воздействием кавитации в ДА-1, моль×10<sup>3</sup>

№ п/п	Углеводороды (в порядке выхода на хроматограмме)	Молеку- лярная масса	Началь- ный состав	После воздействия единичного импульса кавитации при давлении сжатия, МПа			
				20 (сред.)	40	50	60
				При начальной температуре, °С			
				15	25		
1	<i>n</i> -Тридекан	184	1.20	1.09	0.98	0.92	0.98
2	Тридекан, 6-метил	198	0.76	0.66	0.61	0.56	0.56
3	Тридекан, 5-метил	198	0.81	0.61	0.51	0.40	0.51
4	Тридекан, 4-метил	198	1.36	1.16	1.06	0.96	0.96
5	Тридекан, 2-метил	198	3.64	2.98	2.68	2.52	2.52
6	Тридекан, 3-метил	198	4.49	3.58	3.28	3.08	3.03
7	<i>n</i> -Тетрадекан	198	492.22	494.49	495.55	496.31	496.11
8	<i>n</i> -Пентадекан	212	0.61	0.52	0.42	0.33	0.42
9	Всего:	–	505.09	505.09	505.09	505.08	505.09
10	Сумма изоалканов		11.06	8.99	8.14	7.52	7.58
11	Прореагировало изоалканов		–	2.07	2.92	3.54	3.48
12	Прореагировало <i>n</i> -C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>		–	0.11	0.22	0.28	0.22
13	Прореагировало <i>n</i> -C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> Образовалось <i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> :		–	0.09	0.19	0.28	0.19
14	-всего		–	2.27	3.33	4.09	3.89
15	-за счет рекомбинации радикалов (14)–(11)		–	0.20	0.41	0.56	0.41
16	-за счет изомеризации (14)– (15)		–	2.07	2.92	3.53	3.48
n*	Степень превращения изоалканов, %						
n=7	Тридекан, 6-метил			13.2	19.7	26.3	26.3
n=6	Тридекан, 5-метил			24.7	37.0	50.6	37.0
n=5	Тридекан, 4-метил			14.7	22.1	29.4	29.4
n=3	Тридекан, 2-метил			18.1	26.4	30.8	30.8
n=4	Тридекан, 3-метил			20.3	26.9	31.4	32.5

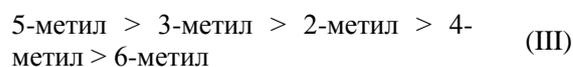
\* n – число атомов в промежуточном циклическом комплексе.

Из табл. 3 видно, что с наибольшей скоростью произошла, как и следовало ожидать, изомеризация 5-метилтридекана; 5,1-изомеризация осуществляется через ненапряженный шестичленный цикл. Однако вероятность изомеризации других разветвленных тетрадеканов в зависимости от положения метильной группы убывает в иной последовательности:



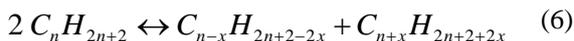
Различие между рядами (I) и (II) может быть объяснено, если принять во внимание некоторые положения, изложенные в [27]. Во-первых, отмечено, что возможность образования циклических структур определяется не только термодинамическими факторами. Во-вторых, циклизация идет легче, если образуется ненапряженный цикл или ациклическое соединение приняло форму, удобную для циклизации, т.е. такую, в которой реагирующие группы будут сближены. В рассматриваемой ситуации речь может идти о сближении метильной группы, находящейся в изоположении, и ближней к ней

метильной группы линейной цепи, облегчающем, по сути, внутримолекулярный обмен  $\dot{C}H_3$  и  $\dot{H}$ . В [27] отмечена также роль статистических законов, один из которых заключается в том, что необходимая форма появляется тем реже, чем длиннее, подвижнее цепь между двумя концевыми группами. Поскольку в нашем случае длина цепи между двумя концевыми группами в молекулах изоалканов одинакова, действие законов статистики связано с концентрацией каждого из монометилтридеканов в исходной смеси. Тогда следует ожидать, что удобная для циклизации форма ациклического соединения появляется тем реже, чем ниже его начальная концентрация, что мы реально и наблюдаем (см. табл. 3). Начальная концентрация монометилтридеканов, изомеризация которых связана с образованием напряженных циклов, снижается в ряду:

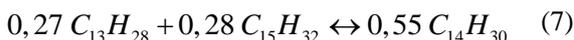


Ряды (II) и (III) полностью совпадают, и это подтверждает возможную взаимосвязь между

установленной экспериментально степень превращения индивидуальных монометилтридеканов и их начальной концентрацией в смеси. Абсолютное значение увеличение содержания *n*-тетрадекана на 87–92% отн. объясняется реакцией изомеризации. Остальные 7–13% отн. прироста его концентрации получены за счет превращения *n*-алканов C<sub>13</sub> и C<sub>15</sub> по реакции (2), обратной реакции диспропорционирования. Известно (см. [28] и цитируемые источники), что диспропорционирование *n*-парафинов протекает в простейшем случае по уравнению:

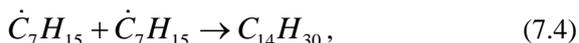
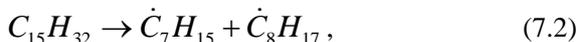
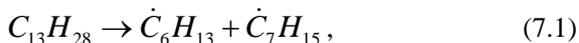


Эта реакция является побочной при селективной каталитической изомеризации для получения разветвленных структур. Естественно предположить, что при смещении равновесия в этой реакции в сторону образования, в данном случае, *n*-тетрадекана побочной будет реакция, обратная (6), – конкретно, реакция (2). Статистически обоснованными являются лишь результаты, полученные при воздействии единичного импульса гидродинамической кавитации при P<sub>сж</sub> = 50 МПа. Исходя из данных табл. 3, следует записать следующее уравнение брутто-реакции



Получение статистически значимого результата по реакции (7) возможно лишь при участии в ней из общего числа ~494 ммоль *n*-алканов C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub>, как минимум, по ~0.2 ммоль (по ~0.04% мас.) реагентов, так как ±δ составляет 0.03% мас. (см. табл. 1–3). Такое событие представляется маловероятным. Однако, поскольку реакция все же возможна и является частью сложного процесса превращения реакционной смеси, ей следует уделить внимание.

Механизм этой реакции должен включать стадии образования и рекомбинации свободных радикалов, которые можно представить, например, следующим образом:



Однако, подобных превращений *n*-тетрадекана не наблюдали, хотя их следовало ожидать в первую очередь, так как энергия разрыва связей С–С в *n*-алканах C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub> практически одинакова [17, 25], условия их термического крекинга совпадают и концентрация *n*-C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> в исходной смеси в несколько сот раз выше. Объяснение причин, по которым стали возможны реакции (7.1)–(7.4), требует рассмотрения принципиальных особенностей исследуемой

реакционной системы и термических превращений углеводородов в жидкой фазе.

Особенность исследуемой реакционной системы заключается в том, что ее состав изменяется как за счет термического воздействия, вызванного кавитацией, так и под влиянием механических напряжений. Протекание химических реакций в этой системе осложнено турбулентным характером течения реагентов, пространственной неоднородностью состава смеси, скоростей течения и распределения энергии [29]. При схлопывании кавитационных пузырьков в условиях неизотермичности и турбулентности в объеме жидкой среды возникает ряд микрореакционных зон. Каждая из них характеризуется собственными значениями температуры, давления и концентрации реагентов, то есть отличающимися условиями, в которых возможно протекание тех или иных химических процессов.

При рассмотрении термических превращений углеводородов в жидкой фазе приходится учитывать специфику процессов, связанную с эффектом «клетки» [25]. В отличие от газофазных реакций, наличие конденсированной фазы тормозит диффузионное рассеивание свободных радикалов, образовавшихся из одной и той же молекулы (например, по реакциям (7.1) и (7.2)). В этом случае означенные радикалы как бы заключены в «клетку» из молекул окружающей среды (в нашем случае преимущественно из молекул *n*-тетрадекана) и некоторое время находятся в непосредственной близости друг к другу. Это повышает вероятность их первичной рекомбинации с восстановлением распавшейся молекулы (C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> или C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>).

Свободные радикалы могут выйти из «клетки», стать независимыми и вступить в реакции с радикалами, образовавшимися при распаде других молекул (реакции (7.3) и (7.4)). Для этого молекуле необходимо сообщить энергию, достаточную не только для разрыва химической связи, но и для преодоления дополнительного барьера, равного энергии активации диффузии радикала из «клетки».

## Выводы

Энергии единичного импульса гидродинамической кавитации, выделившейся в ДА-1, недостаточно для массового разрыва связей между вторичными атомами углерода в цепях алканов C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub> (в первую очередь, *n*-тетрадекана, содержание которого в смеси более 97%) и диффузии радикалов (если последние все же появлялись) из «клетки» с образованием низкомолекулярных соединений. Подобного же эффекта тем более следует ожидать в отношении *n*-алканов с меньшим числом атомов углерода.

Внутримолекулярные превращения монометилтридеканов (суммарное содержание в смеси ~2.2%) в объеме одной «клетки» произошли за счет воздействия растягивающих механических напряжений на связь между первичным и третичным атомами углерода в изоалканах.

Вероятность появления необходимой промежуточной циклической структуры различной напряженности в процессе превращения монометилтридеканов в *n*-тетрадекан определил статистический фактор – начальная концентрация каждого из реагентов.

Взаимодействие *n*-тридекана (содержание в смеси 0.22%) и *n*-пентадекана (0.13%) возможно только при одновременном возникновении достаточных концентраций обоих реагентов вблизи точек, в которых схлопывание кавитационных пузырьков сопровождалось выделением энергии, обеспечившей образование свободных радикалов ( $\dot{C}_6H_{13}$ ,  $\dot{C}_7H_{15}$ ,  $\dot{C}_8H_{17}$ ) и их кинетическую независимость, необходимую для осуществления реакций рекомбинации. Однако вероятность такого события крайне не велика.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Евдокимова Н.Г., Гуреев Ал.А., Косяков С.В., Данишевский В.С. Энергетическая активация нефтяных остатков в дезинтеграторе // Химия и технология топлив и масел. 1992. № 1. С. 26–28.
2. Кладов А.Ф. Способ крекинга нефти и нефтепродуктов и установка для его осуществления : пат. 2078116 Рос. Федерация. № 95109844/04; заявл. 20.04.95; опубл. 27.04.1997, Бюл. № 8. 17 с.
3. Дубинская А.М. Превращения органических веществ под действием механических напряжений // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 708–724.
4. Быков И.Н. Способ обработки нефти, нефтепродуктов, углеводов : пат. 2149886 Рос. Федерация. № 99110547/04; заявл. 20.05.99; опубл. 27.05.2000, Бюл. № 15. 8 с.
5. Днепровский К.С. Механохимические превращения углеводов нефти : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2003. 24 с.
6. Бадамдорж Даваацэрэн. Изменение состава и свойств высокопарафинистых нефтей в процессах нетрадиционного воздействия (на примере нефтей Монголии) : автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2008. 23 с.
7. Дудкин Д.В., Кульков М.Г., Шестакова Е.Н., Якубенко А.А., Новиков А.А. Превращения углеводов нефти при механохимическом воздействии // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 2. С. 39–42.
8. Кнэпп Р., Дейли Дж., Хеммит Ф. Кавитация. – М.: Мир, 1974. 668 с.
9. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С. Возможность крекинга углеводов под действием кавитации. Количественная энергетическая оценка // Химия и технология топлив и масел. 2007. №6. С. 43–44.
10. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С. Об использовании явления кавитации для крекинга углеводов // Химия и технология топлив и масел. 2008. № 4. С. 41–43.
11. Воробьев С.И., Торховский В.Н., Туторский И.А., Казмалы Н.К. Механодеструкция углеводов нефти с помощью дезинтегратора высокого давления // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 79–86.
12. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов // Вестник ТГТУ. 2008. Т. 14. № 4. С. 861–867.
13. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С., Берлизова Ю.Ю. Расчет средневзвешенного числа циклов кавитационной интенсификации крекинга нефтяного сырья // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 2. С. 47–50.
14. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С. Моделирование влияния кавитации на крекинг углеводов нефти // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 1. С. 35–40.
15. Груздков А.А., Петров Ю.В. Кавитационное разрушение жидкостей с большой и малой вязкостью // Журнал техн. физики. 2008. № 3. С. 6–10.
16. Райс Ф.О., Райс К.К. Свободные алифатические радикалы. – Л.: ОНТИ, 1937. 201 с.
17. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводов. – М.: Химия, 1970. 224 с.
18. Саханен А.Н. Переработка нефти. – М.-Л.: Гостоптехиздат, 1947. 428 с.
19. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти: в 2-х ч. Часть вторая. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. 334 с.
20. Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях). – М.: Высшая школа, 1984. 272 с.

21. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. – М.: Химия, 1972. 200 с.
22. Иванов С.В., Антонюк П.С., Луцковская В.А., Кравченко В.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н. Влияние механоактивации на состав нефти и характеристики ее фракции, выкипающей выше 500°C // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 40–43.
23. Иванов С.В., Антонюк П.С., Луцковская В.А., Кравченко В.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н. О возможности увеличения глубины отбора вакуумных дистиллатов при перегонке нефти за счет предварительной механоактивации // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 48–50.
24. Иванов С.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н., Герзелиев И.М. Применение гидродинамической кавитации для повышения эффективности каталитического крекинга вакуумного газойля // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 7. № 3. С. 67–69.
25. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – М.: Химия, 1976. 312 с.
26. Ямпольский Ю.П. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. – М.: Химия, 1990. 216 с.
27. Гольдфарб Я.Л., Беленький Л.И. Напряжение и реакционная способность моноциклических систем // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 4. С. 470–507.
28. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б. Каталитические превращения парафиновых углеводородов в изопарафины и олефины // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 3. С. 451–474.
29. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. – М.: Наука, 1983. 287 с.

## CONVERSION OF ALKANES UNDER SINGLE PULSE OF HYDRODYNAMIC CAVITATION. I. BEHAVIOR OF C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub> ALKANES

V.N. Torhovsky , S.I. Vorobyev\*, E.V. Egorova, S.V. Ivanov , S.N. Gorodsky

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*\* I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, 119991 Russia*

*© Corresponding author e-mail: ivanovmihht@gmail.com*

*There are many different methods of petrochemical raw materials activation. This article discusses hydrocarbons mechanoactivation that helps to increase the yield of the key products. This effect shows itself most clearly in the n-alkanes distribution. The main purpose of this study is to attempt to learn whether the energy of a single pulse of cavitation occurring in a disintegrator DA-1 is enough for the destructive transformation of n-alkanes with the number of carbon atoms in the molecule less than 15 and for the formation of compounds with low molecular weights. It was shown that the total decrease in the concentration of reactants (monomethyltridecane, n-tridecane and n-pentadecane) is completely compensated by the higher content of n-tetradecane in the mixtures. The content of iso-alkanes, n-tridecane and n-pentadecane decreased. Other compounds did not appear in the mixtures after the impact of a single pulse of cavitation. It was shown that the energy of a single pulse of hydrodynamic cavitation released in DA-1 is insufficient for the large-scale break of the bonds between the secondary carbon atoms in the chains of C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub> alkanes (mostly n-tetradecane, the content of which in the mixture was greater than 97%) and for the diffusion of radicals from the “cage” with the formation of compounds with low molecular weights. A similar effect can be expected especially in respect of n-alkanes having a fewer number of carbon atoms. A possible mechanism of the reversible isomerization reaction in the studied system is discussed in this article.*

**Key words:** *the C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub> alkanes, cavitation, mechanical stresses, isomerization, cracking, free radicals, recombination, a random event, possibility.*

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БИОЭТАНОЛА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

**В.Ф. Третьяков**, заведующий кафедрой, Чан Тхи Куинь Ньы, аспирант,

\***Р.М. Талышинский**, ведущий научный сотрудник,

\***А.М. Илолов**, научный сотрудник, **Н.А. Французова**, доцент

*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива*

*им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

\**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,*

*Москва, 119991 Россия*

*e-mail: tretjakov@ips.ac.ru*

**И**сследовано иницирующее влияние пероксида водорода на процесс каталитического превращения этанола в ароматические углеводороды. Показано, что суммарный выход ароматических углеводородов повышается с увеличением времени контакта и температуры в тех условиях, когда в отсутствие пероксида водорода происходит быстрое коксование поверхности цеолитсодержащего катализатора HZSM-5. Высказана гипотеза о модифицирующем действии пероксида водорода путем гидроксильирования поверхности катализатора и иницировании лимитирующей стадии олигомеризации этилена с участием пероксидных радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$ .

**Ключевые слова:** биоэтанол, пероксид водорода, ароматические углеводороды, этилен, топливо, бензин, экология, цеолит HZSM-5, иницирование, катализ, олигомеризация, гидроксильрование, пероксидные радикалы.

В настоящее время в связи с растущим мировым потреблением углеводородного топлива и сокращением нефтяных запасов ведется активный поиск замены традиционного углеводородного сырья. Использование альтернативных видов сырья для производства химической продукции и синтетических углеводородных топлив позволит снизить их зависимость от нефти и сократить выбросы вредных веществ в окружающую среду [1, 2].

Одним из доступных альтернативных источников сырья является биомасса, основным традиционным способом превращения которой является ее ферментация в биоэтанол. При пропуске биоэтанола через цеолиты со структурой HZSM-5 образуется ряд ароматических и алифатических углеводородов различного строения. Этот процесс по аналогии с процессом конверсии метанола MTG (methanol-to-gasoline) известен под названием ETG (ethanol-to-gasoline) [3–5]. Механизм реакции включает в себя дегидратацию этанола, олигомеризацию образующегося этилена с последующим крекингом и ароматизацией получающихся олефинов или олефиновых фрагментов. Первая стадия дегидратации этанола проходит с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. А ключевой лимитирующей стадией конверсии этанола является олигомеризация этилена, образующегося на первом этапе процесса из этанола [6].

В патентах [7, 8] показана принципиальная возможность иницирования гетерогенно-каталитических процессов с помощью пероксида

водорода. Иницирующий эффект достигается за счет механизма сопряжения стадий образования радикалов  $\bullet\text{OH}$  и  $\bullet\text{HO}_2$  с ключевыми медленными стадиями, определяющими кинетику процессов превращения метанола в формальдегид или этанола в дивинил. Наряду с иницирующим эффектом, по мнению авторов работ [9, 10], пероксид водорода модифицирует поверхность катализатора гидроксильными группами и предотвращает образование кокса на поверхности катализатора. В этой связи можно предположить, что ключевая стадия конверсии этанола (олигомеризация этилена) может быть интенсифицирована под воздействием радикалов  $\bullet\text{OH}$  и  $\bullet\text{HO}_2$ . Такой подход является альтернативным по отношению к поиску химических добавок к катализатору, что позволяет обеспечить эффективное управление селективностью, используя автономную подачу пероксида водорода в реактор и меняя степень восстановления поверхности катализатора *in situ*.

В связи с этим, ниже приводятся результаты получения ароматических углеводородов из этанола на катализаторе HZSM-5 в присутствии пероксида водорода (0.5–1.5%).

### Экспериментальная часть

В работе использовали цеолитный катализатор  $\text{ZnO}/\text{FeO}_x/\text{HZSM-5}$  ( $\text{Si}/\text{Al} = 50$ ). Исследования каталитической конверсии этанола проводились на проточных установках в лабораторном стеклянном (загрузка 2 см<sup>3</sup> катализатора) и в укрупненном металлическом (загрузка 70 см<sup>3</sup> катализатора) реакторах. Темпе-

ратурный диапазон исследования составлял 350–450 °С. Объемная скорость по жидкому потоку варьировалась в пределах 0.5–3.5 ч<sup>-1</sup>. Влияние концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> изучалось в пределах 0.5–1.5% мас. Этанол или этанол с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с помощью шприцевого насоса подавали в зону испарения реактора и далее в слой катализатора. Продукты реакции поступали в конденсатор с водяным охлаждением, образующая жидкая фаза, представляющая собой водную и углеводородную фракции, отбиралась в приемник. Углеводородную фракцию отделяли от водной в делительной воронке. Газовая фаза на выходе из реактора направлялась на хроматографический анализ (хроматограф «Кристалл-2000»: длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, фаза «Рогарак Q», газ-носитель – гелий (25 см<sup>3</sup>/мин), детекторы ПИД и ДТП). Жидкую углеводородную фракцию анализировали на хроматографе «Кристалл Люкс-4000М» (длина колонки 30 м, диаметр 0.3 мм, фаза – SE-30, газ-носитель гелий (20 см<sup>3</sup>/мин), термопрограммированный режим 30–175 °С (5 °С/мин), детектор ПИД) и с помощью хроматомасс-спектрометрии.

В работе использовался 96% этанол. При добавлении 50%-го раствора пероксида водорода (о.с.ч.) в расчете на получение 1% мас. в потоке получался раствор, содержащий 94% этанола, 5% воды и 1% пероксида водорода. При использовании исходного этанола с концентрацией менее 95%, при разбавлении раст-

вором пероксида водорода эффект иницирования не достигался. По-видимому, в этом случае пероксид водорода разлагался в ходе процесса не на гидроксильные радикалы с последующим образованием пероксидных радикалов, а шло обычное разложение его на воду и атомарный кислород.

Конверсия этанола составляла в рассматриваемом диапазоне варьирования температуры и объемной скорости не менее 99%.

Выход продукта на пропущенный этанол, примерно равный селективности, рассчитывался по отношению массы получаемого продукта к массе пропущенного этанола с учетом средней молекулярной массы продукта, в соответствии с данными хроматографического анализа и стехиометрией образования ключевых веществ – участников реакции.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены выходы органического конденсата, полученного в процессе превращения этанола при разных температурах и при разных временах контакта. Видно, что добавка пероксида водорода сильно влияет на выход жидких углеводородов в процессе конверсии этанола. В отсутствие пероксида водорода при  $w = 1 \text{ ч}^{-1}$  выход жидких углеводородов снижается с 24 до 19% при повышении температуры от 350 до 450 °С, а в присутствии пероксида водорода в количестве 1%, при объемной скорости 1 ч<sup>-1</sup>, – возрастает и достигает 33.5% (рис. 1).

Таблица 1. Влияние концентрации пероксида водорода и времени контакта на выход жидких углеводородов в процессе превращения этанола

Температура, °С	Концентрация пероксида водорода, % мас.	Время контакта, с	Выход органического конденсата, %	Концентрация ароматических углеводородов в органическом конденсате, %	Конверсия этанола, %	
350	0	9.4	22.1	82.3	99.2	
	1		24.3	89.2	99.4	
365	0		24.0	86.4	99.5	
	1		25.2	87.7	99.6	
400	0		22.5	80.2	99.6	
	1		30.4	86.5	99.7	
450	0		19.0	65.3	99.9	
	1		32.0	86.4	99.9	
420	0		3.1	21.6	73.3	99.9
				33.5	91.0	100.0
	1			40.0	78.4	100.0
				18.8	24.5	90.0
					98.9	

Максимальный выход жидких углеводородов 33.5% наблюдался при температуре 420 °С (рис. 1). Таким образом, в присутствии пероксида водорода снижается коксование поверхности катализатора и увеличивается выход целевых продуктов реакции. В отсутствие пероксида водорода при высоких температурах

(выше 400 °С) в результате коксования поверхности происходит быстрая дезактивация катализатора в течение 10–15 мин. На рис. 2 приведены зависимости выходов жидких и ароматических углеводородов от объемной скорости в процессе конверсии этанола в присутствии 1% пероксида водорода и при температуре

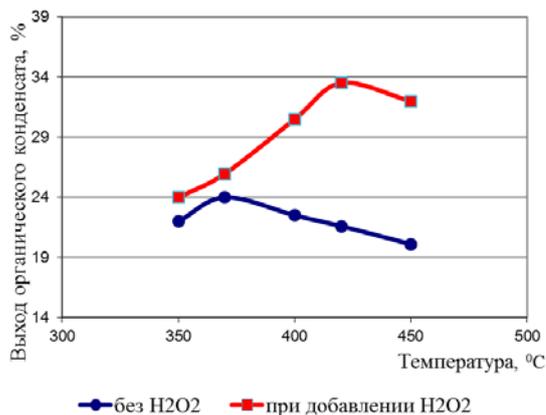


Рис. 1. Влияние пероксида водорода на выход жидких углеводородов в процессе конверсии этанола при объемной скорости  $1 \text{ ч}^{-1}$  (температура  $420^\circ\text{C}$ ).

$420^\circ\text{C}$ . В литературе авторами [11] отмечалось, что в отсутствие пероксида водорода объемная скорость  $2 \text{ ч}^{-1}$  является оптимальной для получения жидких углеводородов. При повышении объемной скорости потока выход жидких продуктов реакции уменьшается. По-видимому, это связано с недостаточным временем контакта исходного сырья с катализатором для полной олигомеризации этилена. При этом необходимо отметить, что увеличение времени контакта с каталитической поверхностью повышает вклад медленной кинетической стадии олигомеризации этилена, приводя к увеличению выхода жидких углеводородов. Однако, в отсутствие пероксида водорода при очень низких объемных скоростях (от  $0.8$  до  $0.5 \text{ ч}^{-1}$ ) с увеличением времени контакта с каталитической поверхностью образование углеводородов тормозится протеканием других реакций, в частности, коксообразованием на поверхности. Присутствие пероксида водорода в жестких условиях (с увеличением времени контакта и температуры: при температурах  $400^\circ\text{C}$  и выше, снижении объемной скорости до  $1 \text{ ч}^{-1}$ ) обеспечивает повышение селективности олигомеризации с образованием продуктов целевого назначения, что не может быть осуществимо в отсутствие пероксида водорода. Но дальнейшее снижение объемной скорости подачи сырья (менее  $1 \text{ ч}^{-1}$ ) в присутствии пероксида водорода способствует олигомеризации этилена, образующегося при дегидратации этанола, в олигомеры, углеводородные цепочки которых не достаточно длинны, что приводит к снижению выхода высокомолекулярных ароматических соединений.

Результаты исследования показали, что максимальный выход жидких углеводородов достигался при концентрации пероксида водорода 1%

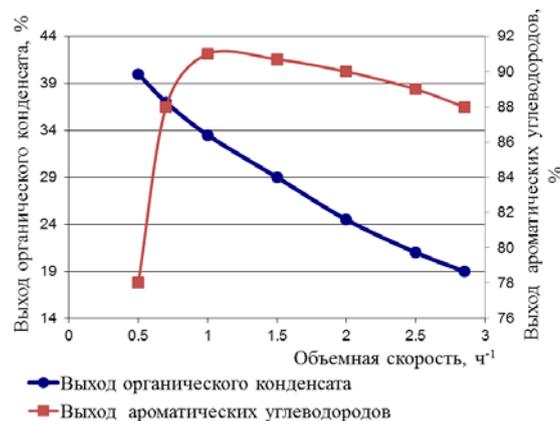
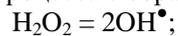


Рис. 2. Влияние объемной скорости на выходы жидких и ароматических углеводородов в процессе конверсии этанола при добавке 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (температура  $420^\circ\text{C}$ ).

(табл. 2). При концентрации пероксида водорода 0.5% в процессе конверсии этанола среди жидких продуктов преимущественно образуются алифатические углеводороды. С увеличением концентрации пероксида водорода увеличивается концентрация ароматических соединений. При этом, в диапазоне концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  1.0–1.5% наблюдается увеличение концентрации высокомолекулярных ароматических углеводородов. Это указывает на то, что присутствие пероксида водорода способствует ускорению образования ароматических углеводородов и других компонентов биотоплива.

Таким образом, с одновременным применением катализатора и инициатора достигается синергетический эффект, благодаря которому возрастают как выход органической фазы, так и выход ароматических углеводородов. Механизм действия пероксида водорода мы связываем с тремя его функциями. При простом разложении  $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}^\bullet$  блокируется кокс, что способствует саморегенерации катализатора. Разложение пероксида на гидроксильные ионы модифицирует поверхность катализатора, обеспечивая селективность олигомеризации в целевых направлениях с образованием ароматических углеводородов и других элементов биотоплива. И, наконец, собственно иницирование процесса осуществляется путем развития в газовой фазе с последующим протеканием на поверхности катализатора радикально-цепного процесса с образованием радикалов:



способствующих ускорению образования продуктов целевого назначения в жестких условиях, т.е. при увеличении времени контакта и температуры, что не может быть осуществимо в отсутствие пероксида водорода.

Таблица 2. Состав жидких углеводородных продуктов конверсии этанола в присутствии  $H_2O_2$  ( $T = 420^\circ C$ ,  $w = 1 \text{ ч}^{-1}$ ).

Компонент	Компонентный состав органического конденсата, % мас.		
	Концентрация пероксида водорода, % мас.		
	0.5	1.0	1.5
C4	3.06	0.64	1.54
C5	10.77	6.38	7.42
Гексан	0.33	0.28	0.2
Бензол	0.73	0.57	0.4
Циклогексан	0.14	0.17	0.09
C7–C8	5.27	2.67	4.27
Толуол	12.24	14.37	11.18
Этилбензол	5.14	5.95	5.58
<i>m(n)</i> -Ксилол	20.96	24.7	22.36
<i>o</i> -Ксилол	6.32	7.15	6.47
Метилэтилбензол	19.04	20.3	21.22
Триметилбензол	9.77	10.37	11.18
Диэтилбензол	2.97	3.09	3.69
Диметилэтилбензол	3.26	3.37	4.41
Нафталины	0	0	0
Органический конденсат	32	33.5	28.3
Сумма ароматических углеводородов	80.43	89.87	86.49

### Выводы

В ходе проведенной работы предложен новый инициированный каталитический процесс получения биотоплива и важных продуктов нефтехимии из этанола [12]. Установлено,

что максимальная селективность по жидким и ароматическим углеводородам достигается при концентрации пероксида водорода 1%, температуре  $420^\circ C$  и скорости подачи этанола  $1 \text{ ч}^{-1}$ .

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Третьяков В.Ф. Биоэтанол – стратегия развития топливного и нефтехимического комплекса // Хим. техника. 2008. № 1. С. 8–12.
2. Van Haveren J., Scott E.L., Sanders J. Bulk chemicals from biomass // Biofuels, Bioprod. Bioref. 2008. V. 2. P. 41–57.
3. Schulz J., Bandermann F. Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5 // Chem. Eng. Technol. 1994. V. 17. P. 179–186.
4. Aguayo A.T., Gayubo A.G., Tarro A.M., Atutxa A., Bilbao J. Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2002. V. 77. P. 211–216.
5. Machado N.R.C.F., Calsavara V., Astrath N.G.C. Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites // Fuel. 2005. V. 84. P. 2064–2070.
6. Третьяков В.Ф., Чан Тхи Куинь Ньы, Третьяков К.В., Сильченкова О.Н., Матышак В.А. Превращение этанола на модифицированном цеолите HZSM-5 по данным спектрокинетических исследований *in situ* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 962–965.
7. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М. Способ получения формальдегида : пат. 2404959 Российская Федерация. – Заявка № 2009115308, заявл. 23.04.2009, опубл. 21.11.2010. Бюл. № 33.
8. Третьяков В.Ф., Хаджиев С.Н., Тальшинский Р.М., Максимов А.Л., Илолов А.М. Способ получения дивинила (варианты) : пат. 2459788 Российская Федерация. – Заявка № 2010148026/04, заявл. 26.11.2010, опубл. 27.08.2012. Бюл. № 24.
9. Илолов А.М., Тальшинский Р.М., Третьяков В.Ф., Третьяков К.В., Французова Н.А. Кинетическая модель инициированного дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии наноструктурированного кремнийсодержащего катализатора // Нанотехнологии. Наука и производство. 2012. № 2 (17). С. 7–30.
10. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М., Тшисвака Мутомбо, Третьяков К.В., Забористов В.Н., Ряховский В.С., Таракулова А.О. Научные и практические аспекты производства дивинила из биоэтанола // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо (Международ. научно-техн. журн.). 2012. № 8 (68). С. 16–27.

11. Иса Юсуф (Макарфи), Третьяков В.Ф., Французова Н.А., Коваль Л.М., Ерофеев В.И., Трушин А.А. Конверсия этанола и водноэтанольных смесей на промышленном катализаторе HZSM-5 // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 52–55.

12. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М., Французова Н.А., Третьяков К.В., Ряховский В.С., Забористов В.Н. Способ одновременного получения ароматических углеводородов и дивинила в присутствии инициатора – пероксида водорода : положительное решение по заявке № 2012157344 о выдаче патента от 18.09.2013.

## **CATALYTIC BIOETHANOL CONVERSION INTO AROMATIC HYDROCARBONS WITH HYDROGEN PEROXIDE**

**V.F. Tretyakov<sup>@</sup>, Tchan Thi Quynh Ny, R.M. Talyshinsky\*, A.M. Ilolov\*, N.A. Frantsuzova**

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*\*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow 119991 Russia*

<sup>@</sup> *Corresponding author e-mail: tretjakov@ips.ac.ru*

*The initiating action of hydrogen peroxide on the catalytical transformation of ethanol into aromatic hydrocarbons was studied. It was shown that the total yield of aromatic hydrocarbons increases with increasing time of contact and temperature, when rapid coking of the surface of the zeolite-containing catalyst HZSM-5 occurs in the absence of hydrogen. The modifying action of hydrogen peroxide by the catalyst surface hydroxylation and initiation of the rate-limiting step of ethylene oligomerization with the participation of peroxide radicals HO<sub>2</sub><sup>•</sup> was hypothesized.*

**Key words:** *bioethanol, hydrogen peroxide, aromatic hydrocarbons, ethylene, fuel, топливо, benzene, ecology, zeolite HZSM-5, initiation, catalysis, oligomerization, hydroxylation, peroxide radicals.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЧИСТЫХ И РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Т.А. Джаппаров, старший специалист, А.Р. Базаев, главный научный сотрудник

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала, 367003 Россия

e-mail: Timur507@mail.ru

**М**етодом определения изотермического роста давления в закрытой системе получены температуры начала термической деструкции (разложения) алифатических спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол и 1-бутанол) и их водных растворов в зависимости от состава. Показано, что скорость деструкции молекул спиртов зависит от температуры, а растворенных в воде – и от их концентрации. Оценены значения кинетических и активационных параметров деструкции чистых и растворенных в воде спиртов в интервале температур 583.15–663.15 К.

**Ключевые слова:** давление, растворы, концентрация, термическая деструкция, кинетические параметры.

Алифатические спирты (метанол, этанол и др.) и их водные растворы в различных агрегатных состояниях являются эффективными тепло- и хладоносителями (рабочими веществами) в энергетических и холодильных установках и экологически чистыми растворителями (экстрагентами) в экстракционных технологиях. Одним из требований, предъявляемых к рабочим веществам и растворителям в этих процессах, является их термическая стабильность – постоянство химического состава и эксплуатационных свойств в течение длительного времени при высоких температурах. В научной литературе приводятся противоречивые результаты исследований термического разложения молекул алифатических спиртов в чистом виде и в водных растворах [1–7].

Результаты исследования термического разложения чистых и растворенных в воде алифатических спиртов (метанола, этанола, 1-пропанола и 1-бутанола), полученные нами методом определения изотермического роста давления в закрытой системе, приведены в работе [8].

В данной работе температуры начала термического разложения растворенных в воде спиртов в зависимости от их концентрации и числа атомов углерода (табл. 1, рис.1) обобщены полиномиальным уравнением вида:

$$T(x) = ax^2 + bx + c, \quad (1)$$

где  $T$  – температура,  $x$  – мольная доля спирта,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – коэффициенты.

Таблица 1. Температуры начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах

Концентрация спирта, $x$ мол.	Вода – метанол	Вода – этанол	Вода – 1-пропанол	Вода – 1-бутанол
1	518.15	528.15	543.15	558.15
0.8	523.15	533.15	548.15	563.15
0.5	533.15	543.15	558.15	573.15
0.2	548.15	558.15	573.15	588.15

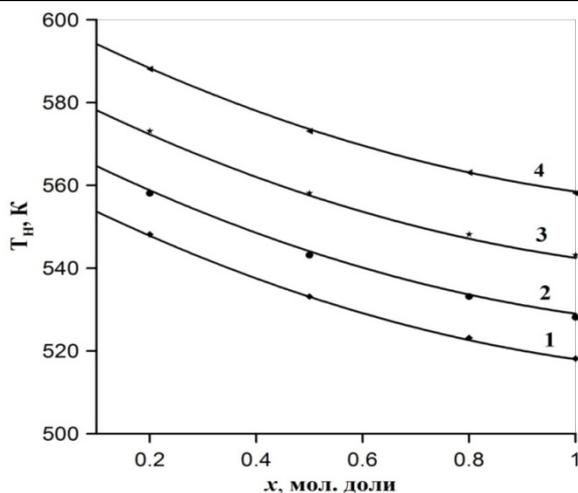


Рис. 1. Зависимость температуры начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах от концентрации спирта  $x$ :

1 – вода – метанол, 2 – вода – этанол,  
3 – вода – 1-пропанол, 4 – вода – 1-бутанол.

Коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  уравнения (1), определенные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, коэффициенты  $a$  и  $b$  постоянны для всех смесей, т.е. не зависят от числа атомов углерода в молекуле спирта, а коэффициент  $c$  растет в гомологическом ряду. Эта зависимость может быть описана полиномом вида:

$$c(N) = 6.378N^2 + 28.826N + 544.258, \quad (2)$$

где  $c$  – коэффициент уравнения (1),  $N$  – число атомов углерода.

Следовательно, зависимость температур начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах от концентрации и числа атомов углерода может быть рассчитана следующим полиномом:

$$T(x, N) = 23.622x^2 - 65.617x + 6.378 \cdot 10^{-3} N^2 + 28.826 \cdot 10^{-2} N + 544.258. \quad (3)$$

Таблица 2. Значения коэффициентов  $a, b, c$  уравнения (1)

Коэффициенты	Вода – метанол	Вода – этанол	Вода – 1-пропанол	Вода – 1-бутанол
$a, K$	23.622	23.622	23.622	23.622
$b, K$	-65.617	-65.617	-65.617	-65.617
$c, K$	560.263	570.263	585.263	600.263

Так как реакции термического разложения спиртов относятся к реакциям первого порядка [9–11], то для вычисления константы скорости  $k$  термического разложения спиртов использовалось выражение [11–13]:

$$\frac{dp}{d\tau} = k \cdot p, \quad k = \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{d\tau}. \quad (4)$$

где  $k$  – константа скорости,  $p$  – начальное давление в системе,  $dp/d\tau$  – изменение давления в единицу времени (скорость реакции).

Характер зависимости изотермического роста давления во времени в чистом и растворенном в воде этаноле демонстрируют рис. 2 и 3. Значения  $dp/d\tau$  приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения роста давления системы во времени при термическом разложении молекул чистого и растворенного в воде этанола

Время $\tau$ , мин	Температура				
	583.15 K	603.15 K	623.15 K	643.15 K	663.15 K
Этанол					
0	13.465	15.972	18.25	21.055	24.011
60	13.51	16.087	18.55	21.825	25.997
120	13.555	16.202	18.85	22.595	27.983
180	13.6	16.317	19.15	23.365	29.969
240	13.645	16.432	19.45	24.135	31.955
300	13.69	16.547	19.75	24.905	33.941
Вода – этанол, $x = 0.5$					
0	15.112	18.554	21.648	24.851	27.664
60	15.138	18.622	21.823	25.286	28.836
120	15.164	18.69	21.997	25.721	30.008
180	15.19	18.758	22.172	26.156	31.18
240	15.216	18.826	22.346	26.591	32.352
300	15.242	18.894	22.521	27.026	33.524

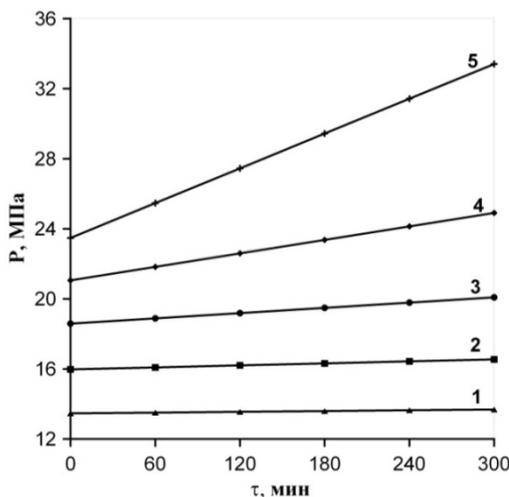


Рис. 2. Зависимость роста давления в системе во времени в процессе деструкции этанола при температурах: 1 – 583.15 K; 2 – 603.15 K; 3 – 623.15 K; 4 – 643.15 K; 5 – 663.15 K.

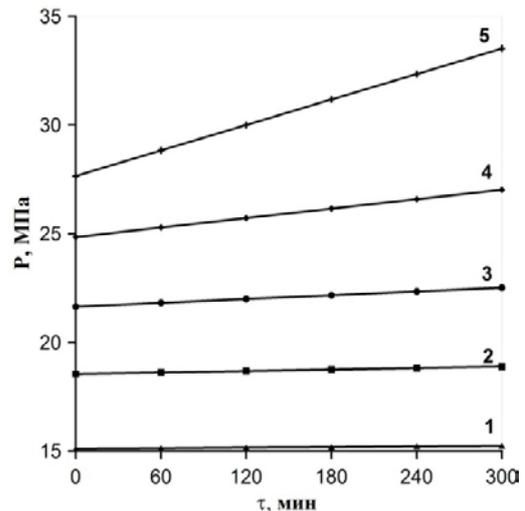


Рис. 3. Зависимость роста давления в системе во времени в процессе деструкции этанола в его водном растворе ( $x = 0.5$ ) при температурах: 1 – 583.15 K; 2 – 603.15 K; 3 – 623.15 K; 4 – 643.15 K; 5 – 663.15 K.

Используя данные табл. 3, можно оценить значения энергии активации спиртов по известному соотношению Аррениуса [14, 15] (табл.4):

$$k = A \cdot e^{-E/RT}, \quad \ln k = \ln A - E/RT, \quad (5)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $R = 8.314$  Дж/К·моль;  $E$  – наименьшее количество энергии, которое требуется сообщить системе, чтобы произошла реакция (энергия активации).

Таблица 4. Значения  $k$ ,  $E$  и  $A$  для термического разложения чистого и растворенного в воде этанола

T, K	$P \cdot 10^6$ , Па	$dP/dt$ , Па/с	$k$ , $c^{-1}$	$1/T \cdot 10^{-3}$ , 1/K	$\ln k$ , $c^{-1}$	$E$ , кДж/моль	$A$ , $\cdot 10^5 c^{-1}$
Этанол							
583.15	18.241	25.83	$1.42 \cdot 10^{-6}$	1.715	-13.468		
603.15	21.315	58.33	$2.74 \cdot 10^{-6}$	1.658	-12.809		
623.15	24.302	133.33	$5.49 \cdot 10^{-6}$	1.605	-12.113	119	0.577
643.15	27.875	344.44	$1.24 \cdot 10^{-5}$	1.555	-11.301		
663.15	31.044	843.88	$2.72 \cdot 10^{-5}$	1.508	-10.513		
Вода – этанол							
583.15	15.112	7.22	$4.78 \cdot 10^{-7}$	1.715	-14.554		
603.15	18.554	18.89	$1.02 \cdot 10^{-6}$	1.658	-13.798		
623.15	21.648	48.61	$2.24 \cdot 10^{-6}$	1.605	-13.009	127.9	1.269
643.15	24.851	120.83	$4.86 \cdot 10^{-6}$	1.555	-12.234		
663.15	27.664	325.54	$1.18 \cdot 10^{-5}$	1.508	-11.35		

На рис. 4 приведены зависимости  $\ln k$  от  $1/T$ .

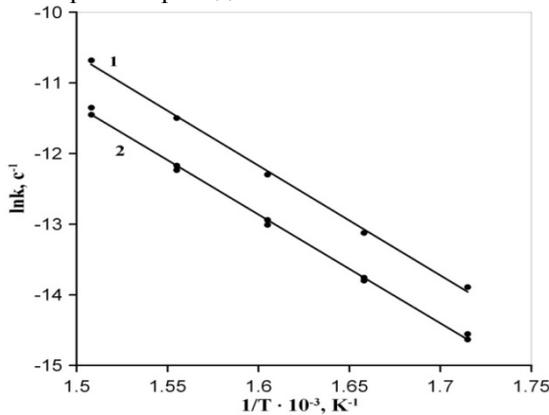


Рис. 4. Зависимость значений  $\ln k$  чистого (1) и растворенного в воде этанола (2) от значений  $1/T$ : точки – эксперимент; линии – расчет по (5).

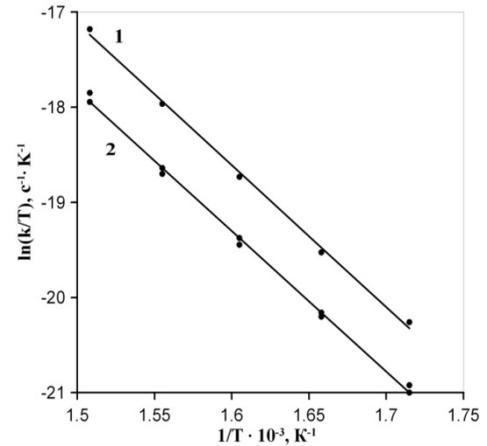


Рис. 5. Зависимость значений  $\ln(k/T)$  чистого (1) и растворенного в воде этанола (2) от значений  $1/T$ : точки – эксперимент; линии – расчет по (6).

По найденным значениям констант скоростей разложения спиртов для различных температур из уравнения Эйринга [15] определены их энтропия  $\Delta S^\ddagger$  и внутренняя энергия активации  $\Delta U^\ddagger$  (рис. 5, табл. 5):

$$\ln(k/T) = \ln(k_b/h) + \Delta S^\ddagger/R - \Delta U^\ddagger/RT, \quad (6)$$

где  $k_b$  – постоянная Больцмана ( $1.38065 \cdot 10^{-23}$  Дж/К),  $h$  – постоянная Планка ( $6.626 \cdot 10^{-34}$

Дж·с),  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8.314$  Дж/К·моль).

По значениям  $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta U^\ddagger$  (табл. 5) и термодинамическому соотношению [16]

$$\Delta F^\ddagger = \Delta U^\ddagger - T\Delta S^\ddagger. \quad (7)$$

рассчитано изменение энергии Гельмгольца активации (табл. 5).

Таблица 5. Значения  $S$ ,  $U$  и  $F$  для термического разложения чистого и растворенного в воде этанола

T, K	$1/T \cdot 10^{-3}$ , 1/K	$\ln(k/T)$	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К	$\Delta U^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta F^\ddagger$ , кДж/моль
Этанол					
583.15	1.715	-20.258	-187.398		233.281
603.15	1.658	-19.525	-188.347		237.601
623.15	1.605	-18.732	-188.352	124	241.372
643.15	1.555	-17.964	-188.154		245.011
663.15	1.508	-17.178	-187.437		248.299
Вода – этанол					
583.15	1.715	-20.922	-195.04		236.438
603.15	1.658	-20.2	-196.013		240.925
623.15	1.605	-19.444	-196.263	122.7	245.001
643.15	1.555	-18.7	-196.204		248.889
663.15	1.508	-17.847	-194.865		251.925

Поскольку качественный и количественный анализ продуктов термического разложения по техническим причинам нами не проведен, в работе оценено протекание химических реакций и образование возможных продуктов, связанных с термическим распадом молекул спирта, по изменению энергии Гиббса [15,16]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (8)$$

где  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  – стандартные энтальпия и энтропия реакции [17].

При значении давления  $p$ , отличном от стандартного ( $p_0 = 1$  атм) изменение энергии Гиббса при давлении  $p$  и температуре  $T$  согласно (8) может быть представлено в виде [16]

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + RT \ln(p / p_0) = \Delta G^0 + RT \ln p. \quad (9)$$

Таблица 6. Возможные реакции, включающие процессы термического распада чистого и растворенного в воде этанола при  $T = 623.15$  К и соответствующем давлении

Реакции	$\Delta H_r^0$	$\Delta S_r^0$	$\Delta G^0$	$\Delta G_T$
Этанол ( $p = 18.25$ МПа)				
$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$	69.3	112.82	-1	28.9
$C_2H_5OH + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$	-23.41	-31.39	-3.85	23.07
$C_2H_5OH = CH_4 + CO + H_2$	50.01	232.42	-94.83	-67.91
$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$	45.8	126.82	-33.28	-6.36
$CH_4 + CO = CH_3CHO$	19.3	119.3	-54.27	-28.13
$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	-136.9	-120.01	-62.1	38.13
$C_2H_4 + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5$	-69.2	-6.83	-64.95	-38.03
Вода – этанол ( $p = 21.64$ МПа)				
$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2$	69.3	112.82	-1	26.84
$C_2H_5OH + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5$	-23.41	-31.39	-3.85	23.07
$C_2H_5OH = CH_4 + CO + H_2$	50.01	232.42	-94.83	-66.91
$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$	45.8	126.82	-33.28	-5.36
$CH_4 + CO = CH_3CHO$	19.3	119.3	-54.27	-27.13
$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	-136.9	-120.01	-62.1	-37.13
$C_2H_4 + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5$	-69.2	-6.83	-64.95	-37.03
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-71.2	-42.5	-44.71	-17.56
$C_2H_5OH + H_2O = CH_4 + CO_2 + H_2$	8.81	189.9	-109.5	-81.58

Как видно, при термическом разложении этанола для реакций дегидрирования и внутримолекулярной дегидратации величина энергии Гиббса  $\Delta G$  отрицательна при нормальном давлении (1 атм), что говорит о возможности протекания данных процессов. Но при высоких давлениях  $\Delta G$  повышается и меняет знак на положительный, что означает отсутствие этих реакций при данной температуре. Образование ацетальдегида ( $CH_3CHO$ ), водорода ( $H_2$ ) и диэтилового эфира ( $C_2H_5OC_2H_5$ ) происходит через промежуточные стадии. Также возможно образование продуктов реакций: метан, угарный газ, этилен, этан, вода.

По определению изменение энтальпии  $\Delta H_r^0$  и энтропии  $\Delta S_r^0$  реакции есть [16]

$$\Delta H_r^0 = \sum n_{\text{прод}} \Delta H_f^0(\text{прод}) - \sum n_{\text{реаг}} \Delta H_f^0(\text{реаг}), \quad (10)$$

$$\Delta S_r^0 = \sum n_{\text{прод}} \Delta S_f^0(\text{прод}) - \sum n_{\text{реаг}} \Delta S_f^0(\text{реаг}), \quad (11)$$

где  $n$  – стехиометрический коэффициент вещества,  $\Delta H_f^0$ ,  $\Delta S_f^0$  – стандартные значения энтальпии и энтропии образования 1 моль вещества [17].

В табл. 6 приведены значения  $\Delta H_r^0$ ,  $\Delta S_r^0$ ,  $\Delta G^0$  и  $\Delta G_T$  и ряд возможных реакций, которыми может сопровождаться термический распад молекул чистого и растворенного в воде этанола при температуре  $T = 623.15$  К и соответствующих ей значениях давления.

## Выводы

Из анализа результатов исследования термического разложения алифатических спиртов в их водных растворах можно сказать следующее:

1. Индивидуальные алифатические спирты менее стабильны по сравнению с растворенными в воде при одинаковых условиях. Температуры начала термического разложения  $T_n$  чистых спиртов ниже, чем в их водных растворах.

2. Температура начала термического разложения молекул спиртов, растворенных в воде, зависит от их концентрации и числа атомов углерода. С ростом концентрации спиртов  $T_n$  уменьшается.  $T_n$  исследованных спиртов возрастает с ростом числа атомов углерода.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Никитин Д.Е. Критические свойства термонестабильных веществ: Методы измерений. Некоторые результаты. Корреляции // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 2. С. 322–337.
2. Калафати Д.Д., Рассказов Д.С., Петров Е.К. Экспериментальное исследование рvт-зависимости этилового спирта // Теплоэнергетика. 1967. Т. 14. С. 77–84.
3. Straty G. C., Palavra A.M., Bruno T.J. PVT properties of methanol at temperatures to 300°C // Int. J. Thermophysics. 1986. № 5. P. 1077–1089.
4. Walter H., David A., Steven J. Methanol and ethanol decomposition in supercritical water // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 2005. V. 219. № 3. P. 367–378.
5. Aronowitz D., Naegeli D.W., Glassman I. Kinetics of the pyrolysis of methanol // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 25. P. 2555–2559.
6. Juan Li., Kazakov A., Dryer F.L. Ethanol pyrolysis experiments in a variable pressure flow reactor // Int. J. Chem. Kinetics. 2001. V. 33. № 12. P. 859–867.
7. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А. Экспериментальное исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов // Теплофизика высоких температур. 2009. Т. 47. № 2. С. 215–220.
8. Джаппаров Т.А., Базаев А.Р. Исследование термической стабильности водных растворов алифатических спиртов // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19. № 6. С. 793–798.
9. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. 384 с.
10. Fletcher C.J.M. The thermal decomposition of methyl alcohol // Proc. R. Soc. Lond. Ser. A. 1934. № 147. P. 119–128.
11. Barnard J.A., Hughes H.W.D. The pyrolysis of ethanol // Trans. Faraday Soc. 1960. № 56. P. 55–63.
12. Waring C.E., Fekete A.J. The kinetics of the thermal decomposition of 1,1,1-trifluoroacetone // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 5. P. 1007–1015.
13. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. – М.: Наука, 1974. 558 с.
14. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
15. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. – М.: МГУ, 1995. 351 с.
16. Герасимов Я.И. Курс физической химии: в 2-х т. – М.: Химия, 1973. Т. 2. 624 с.
17. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. 471 с.

## RESEARCH OF THERMAL DESTRUCTION OF ALCOHOLS IN PURE STATE AND DISSOLVED IN WATER

**T.A. Dzhapparov<sup>®</sup>, A.R. Bazaev**

*Institute of Problems of Geothermy, Daghestan Scientific Center RAS, Makhachkala, 367003  
Republic of Daghestan, Russian Federation*

<sup>®</sup> Corresponding author e-mail: Timur507@mail.ru

*By the method of isothermal pressure increasing in a closed system starting temperatures ( $T_s$ ) of thermal decomposition of aliphatic alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol) in their water solutions depending on composition are obtained. Values of  $T_s$  depending on composition ( $x$ ) and number of carbon atom ( $C$ ) are described by the polynomial equation:*

$$T(x, N) = 23.622x^2 - 65.617x + 6.378 \cdot 10^{-3} N^2 + 28.826 \cdot 10^{-2} N + 544.258 .$$

*It is shown that the rate of alcohol decomposition depends on temperature and concentration (in water-alcohol solution). To estimate rate of thermal decomposition of alcohols we used change of pressure of system in a unit of time at constant temperature and volume (closed system). Reaction rate constant was calculated by formula:*

$$k = \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{d\tau}, \text{ where } k - \text{reaction rate constant; } p - \text{pressure; } \tau - \text{time; } dp/d\tau - \text{rate of reaction.}$$

*Values of kinetic and activation parameters of alcohol decomposition in the range of temperatures 583.15–663.15 K are estimated.*

**Key words:** temperature, pressure, solutions, concentration, thermal destruction, kinetic parameters.

## ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ СМЕСЕЙ ВОДА – АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ

Б.К. Карабекова, научный сотрудник, А.Р. Базаев, главный научный сотрудник

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала, 367003 Россия

e-mail: Timur507@mail.ru

**В** работе для расчета парциальных молярных объемов использованы собственные экспериментальные  $p, V_m, T, x$ -зависимости ( $x$  – концентрация спирта в мольных долях) систем вода – алифатический спирт (метанол, этанол, *n*-пропанол) состава  $x$ : 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1 в сверхкритической области, описанные полиномиальным уравнением состояния вида

$$V_m(p, x)_T = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{m_i} a_{ij} p^i x^j \text{ со средней относительной погрешностью } 0.5\%.$$

**Ключевые слова:** концентрация, парциальный молярный объем, избыточный молярный объем, сверхкритическая область.

Знание термических свойств систем ( $p, \rho, T, x$ -свойств) растворитель (вода) + соразтворитель (спирт) при высоких температурах и давлениях необходимо для расчета высокоэффективных технологических процессов типа сверхкритического водного окисления (СКВО) и сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ). Вместе с тем, достоверные экспериментальные данные о  $p, \rho, T, x$ -зависимостях двойных систем вода – спирт в сверхкритическом состоянии являются важным инструментом для установления количественной связи между макроскопическими и микроскопическими свойствами их, позволяющим более глубокое понимание особенностей межмолекулярного взаимодействия смесей полярных компонентов, что способствует развитию молекулярной теории растворов.

Важными характеристиками растворов являются парциальные молярные объемы их компонентов. Парциальный молярный объем  $i$ -го компонента гомогенного раствора  $\bar{V}_{mi}(T, P, x_1, \dots, x_k)$  представляет собой отношение бесконечно малого приращения объема раствора ( $dV_m$ ) к бесконечно малому числу молей компонента  $i$  ( $dn_i$ ), прибавляемых к раствору в условиях постоянных давления, температуры и числа молей компонентов, кроме прибавляемого [1–5]:

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad j \neq i. \quad (1)$$

Величины парциальных молярных объемов компонентов гомогенных бинарных растворов  $\bar{V}_m$  определяются [6]:

$$\bar{V}_{m1} = V_m - x \left( \frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T, p} \quad \text{и} \quad (2)$$

$$\bar{V}_{m2} = V_m + (1-x) \left( \frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T, p},$$

где  $V_m$  – молярный объем раствора при  $T$  и  $p$ ;  $x$  – мольная доля второго компонента (спирта).

Как видно из (2), для определения величин парциальных молярных объемов компонентов раствора необходимо аналитическое выражение, т.е. точное уравнение состояния, описывающее зависимость молярного объема раствора от концентрации при постоянных температуре и давлении. Подобное уравнение состояния можно получить по прецизионным экспериментальным данным о  $p, V_m, T, x$ -зависимости [7–9].

В табл. 1 приведены значения температуры  $T$  и давления  $p$ , при которых алифатические спирты и их водные растворы находятся в сверхкритическом состоянии.

Таблица 1. Значения температур и давлений, для которых определялись парциальные молярные объемы

Раствор	$x$ , мол. доли спирта	$T$ , К	$p$ , МПа
вода – метанол	0, 0.2, 0.5, 0.8, 1	613.15	20–50
вода – этанол	0, 0.2, 0.5, 0.8, 1	653.15	20–40
вода– <i>n</i> -пропанол	0, 0.2, 0.5, 0.8, 1	653.15	25–50

Зависимость  $V_m$  от  $p$  и  $x$  определялась методом последовательной аппроксимации. Характер концентрационной зависимости  $V_m$  для различных значений  $p$ , описываемой полиномом 3-й степени, иллюстрирует рис. 1:

$$V_m(x)_{p, T} = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3 \quad (3)$$

Изотермы зависимости коэффициентов полинома (3) от давления приведены на рис. 2.

Таким образом, получено уравнение состояния, описывающее зависимость молярного объема от давления и концентрации при постоянной температуре:

$$V_m(p, x)_T = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{m_i} a_{ij} p^i x^j \quad (4)$$

Среднее относительное отклонение рассчитанных значений молярных объемов растворов по уравнению (4) от экспериментальных составляет 0.5% (рис. 3–5.).

Коэффициенты уравнения (4) приведены в табл. 2.

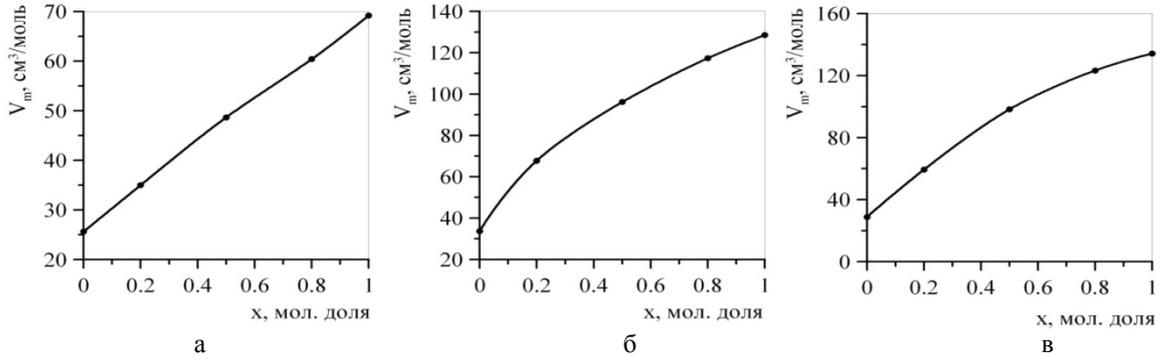


Рис. 1. Зависимость молярного объема растворов от концентрации для постоянных значений давления (точки – эксперимент; линии – расчет): а – вода – метанол,  $p = 45$  МПа; б – вода – этанол,  $p = 30$  МПа; в – вода – *n*-пропанол,  $p = 25$  МПа.

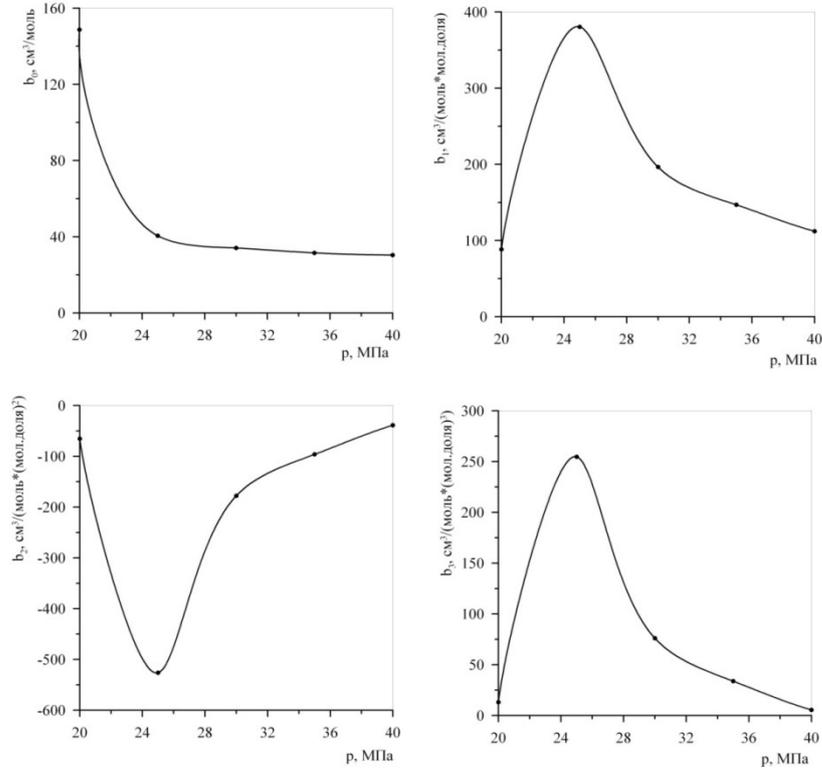


Рис. 2. Изотермы зависимости коэффициентов полинома (3) от давления для системы вода – этанол.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (4)

Вода – метанол					
$a_{00} =$	37.025992914794486	$a_{10} =$	-0.5823396432685207	$a_{20} =$	0.01009710405356022
$a_{01} =$	5303.265749552667	$a_{11} =$	-555.9108513898763	$a_{21} =$	21.824466077501746
$a_{02} =$	-7625.656555350903	$a_{12} =$	823.4408115994922	$a_{22} =$	-32.58550103716701
$a_{03} =$	3216.959443190004	$a_{13} =$	-350.00962776889475	$a_{23} =$	13.846894944030694
$a_{30} =$	-0.00006317346475387	$a_{40} =$	0.00238078952586673		
$a_{31} =$	-0.3752334193705199	$a_{41} =$	-0.00352946513927918		
$a_{32} =$	0.5598255863962799	$a_{42} =$	0.00147415235093127		
$a_{33} =$	-0.23642164022937673				

Таблица 2. Окончание

Вода – этанол					
$a_{00} =$	6898.280666299871	$a_{10} =$	-862.1661906412746	$a_{20} =$	40.29609988094396
$a_{01} =$	-43614.94742656297	$a_{11} =$	5876.062201479851	$a_{21} =$	-288.4683143462022
$a_{02} =$	77571.38157449232	$a_{12} =$	-10489.220164313683	$a_{22} =$	517.3679821094751
$a_{03} =$	-40053.9376044205	$a_{13} =$	5409.775471373145	$a_{23} =$	-266.6518829022839
$a_{30} =$	-0.8303025381338552	$a_{40} =$	0.00636106308063401		
$a_{31} =$	6.169973423892521	$a_{41} =$	-0.04868919721932954		
$a_{32} =$	-11.108735225339027	$a_{42} =$	0.08794094353896188		
$a_{33} =$	5.721965717261517	$a_{43} =$	-0.04527121749971368		
Вода – <i>n</i> -пропанол					
$a_{00} =$	-386.18805810085644	$a_{10} =$	63.5723844386169	$a_{20} =$	-3.838392315854323
$a_{01} =$	-6903.205807097262	$a_{11} =$	1030.9391900319292	$a_{21} =$	-58.43796882832776
$a_{02} =$	25432.518905355264	$a_{12} =$	-3579.7612235181305	$a_{22} =$	197.22249255705717
$a_{03} =$	-17609.09089617242	$a_{13} =$	2438.449176220999	$a_{23} =$	-132.7063725038433
$a_{30} =$	0.11430018078271201	$a_{40} =$	-0.00168194074919784	$a_{50} =$	0.00000978669568593
$a_{31} =$	1.6152715923440784	$a_{41} =$	-0.02192364219437495	$a_{41} =$	0.00011739151388014
$a_{32} =$	-5.3375362406184195	$a_{42} =$	0.07118060215532693	$a_{42} =$	-0.0003752087436818
$a_{33} =$	3.552518553591773	$a_{43} =$	-0.0468832599904425	$a_{43} =$	0.00024458374715342

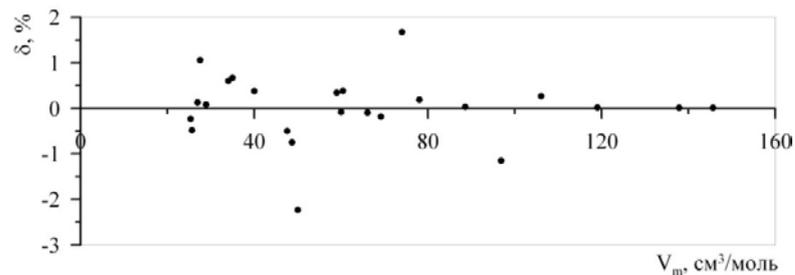


Рис. 3. Относительное отклонение рассчитанных значений молярного объема по уравнению (4) от экспериментальных для системы вода – метанол.

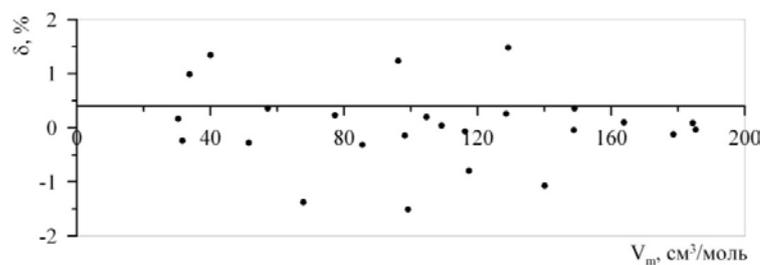


Рис. 4. Относительное отклонение рассчитанных значений молярного объема по уравнению (4) от экспериментальных для системы вода – *n*-пропанол.

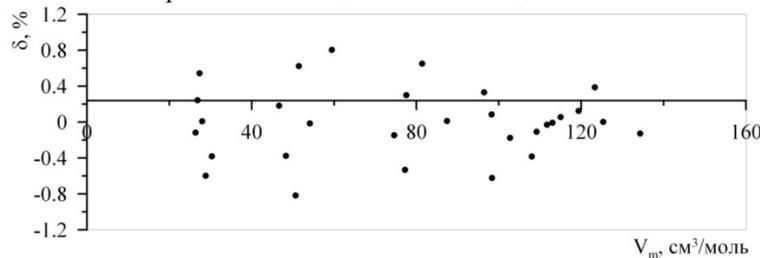


Рис. 5. Относительное отклонение рассчитанных значений молярного объема по уравнению (4) от экспериментальных для системы вода – этанол.

Зависимость молярного объема  $V_m$  от  $p$  и  $x$  при  $T = 613.15$  К для раствора вода – метанол иллюстрирует рис. 6. Используя уравнение (4) для нахождения

производных  $(\partial V_m / \partial x)_{T,p}$ , по (2) рассчитаны  $\bar{v}_{mi}$  растворов (табл. 3). Характер концентрационной зависимости  $\bar{v}_{mi}$  иллюстрируют рис. 7-9.

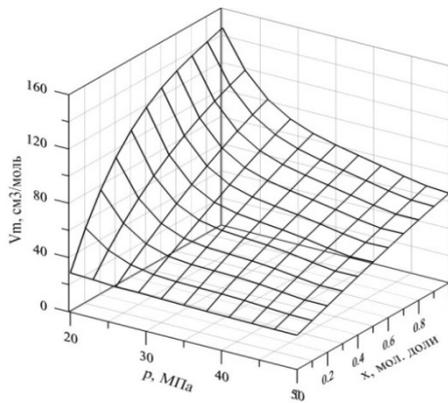


Рис. 6. Зависимость  $V_m$  смеси вода – метанол от  $p$  и  $x$  при температуре  $T = 613.15$  К.

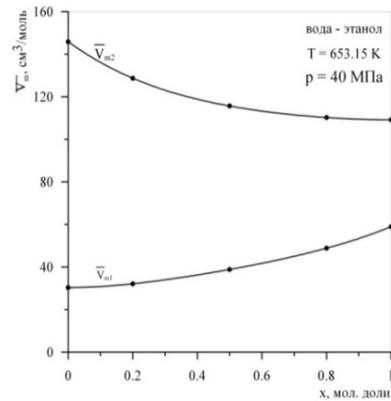


Рис. 7. Зависимость величины парциальных молярных объемов компонентов раствора вода – метанол от концентрации.

Таблица 3. Парциальные молярные объемы растворов вода – спирт

$x$ , м.д.	$p$ , МПа						
	20	25	30	35	40	45	50
Вода – метанол, $T = 613.15$ К							
$\bar{V}_{m1}$ , см <sup>3</sup> /моль							
0	28.91	27.79	26.94	26.30	25.85	25.51	25.26
0.1	31.48	28.16	26.89	26.46	26.13	25.65	25.25
0.2	38.40	29.23	26.82	26.88	26.87	26.01	25.28
0.3	48.46	30.97	26.87	27.53	27.89	26.49	25.40
0.4	60.46	33.36	27.15	28.33	29.02	27.01	25.70
0.5	73.20	36.35	27.79	29.23	30.09	27.47	26.22
0.6	85.48	39.91	28.92	30.19	30.91	27.80	27.05
0.7	96.11	44.01	30.65	31.13	31.33	27.89	28.23
0.8	103.87	48.62	33.13	32.02	31.16	27.65	29.86
0.9	107.58	53.70	36.46	32.78	30.22	27.00	31.97
1	106.03	59.23	40.79	33.37	28.36	25.85	34.66
$\bar{V}_{m2}$ , см <sup>3</sup> /моль							
0	322.81	140.55	92.03	92.20	91.70	76.91	69.90
0.1	272.95	133.60	93.08	89.22	86.14	74.20	70.06
0.2	233.43	127.52	93.48	86.80	81.90	72.16	69.93
0.3	203.06	122.28	93.37	84.87	78.80	70.70	69.56
0.4	180.64	117.85	92.86	83.37	76.68	69.72	69.02
0.5	164.95	114.19	92.09	82.26	75.37	69.14	68.39
0.6	154.81	111.28	91.18	81.48	74.68	68.87	67.72
0.7	149.01	109.06	90.25	80.96	74.44	68.82	67.08
0.8	146.36	107.53	89.44	80.66	74.49	68.89	66.54
0.9	145.64	106.63	88.85	80.53	74.65	69.00	66.17
1	145.67	106.33	88.63	80.49	74.74	69.06	66.04
Вода – этанол, $T = 653.15$ К							
$\bar{V}_{m1}$ , см <sup>3</sup> /моль							
0	148.75	40.50	34.08	31.54	30.35		
0.1	149.37	45.25	35.70	32.43	30.73		
0.2	151.14	57.47	39.97	34.84	31.82		
0.3	153.90	74.11	45.97	38.37	33.55		
0.4	157.49	92.09	52.78	42.60	35.86		
0.5	161.75	108.38	59.50	47.13	38.69		
0.6	166.52	119.91	65.22	51.56	41.95		
0.7	171.65	123.63	69.01	55.48	45.60		
0.8	176.98	116.48	69.98	58.48	49.55		
0.9	182.35	95.41	67.20	60.16	53.75		
1	187.61	57.36	59.76	60.11	58.13		

Таблица 3. Окончание

		$\bar{V}_{m2}, \text{ см}^3/\text{моль}$					
0	237.23	421.03	230.55	178.46	142.54		
0.1	225.22	328.18	198.91	161.13	135.31		
0.2	215.14	258.09	174.47	147.35	129.12		
0.3	206.84	207.68	156.33	136.71	123.91		
0.4	200.16	173.91	143.56	128.80	119.61		
0.5	194.94	153.72	135.26	123.22	116.15		
0.6	191.02	144.05	130.52	119.57	113.48		
0.7	188.25	141.86	128.42	117.44	111.51		
0.8	186.46	144.07	128.04	116.41	110.19		
0.9	185.51	147.64	128.49	116.10	109.44		
1	185.22	149.51	128.84	116.08	109.21		

x, м.д.	p, МПа						
	25	30	35	40	45	50	
Вода – n-пропанол, T = 653.15 K							
		$\bar{V}_{m1}, \text{ см}^3/\text{моль}$					
0	28.63	27.98	27.49	26.88	26.34	30.19	
0.1	29.20	28.34	27.53	26.95	26.51	30.79	
0.2	30.96	29.46	27.84	27.27	27.04	32.41	
0.3	33.99	31.41	28.69	28.04	27.98	34.75	
0.4	38.37	34.25	30.34	29.44	29.39	37.53	
0.5	44.18	38.04	33.08	31.68	31.32	40.44	
0.6	51.49	42.86	37.16	34.94	33.80	43.20	
0.7	60.38	48.76	42.88	39.40	36.90	45.52	
0.8	70.93	55.81	50.49	45.27	40.66	47.10	
0.9	83.22	64.08	60.26	52.74	45.13	47.66	
1	97.32	73.63	72.48	61.98	50.36	46.89	

		$\bar{V}_{m2}, \text{ см}^3/\text{моль}$					
0	196.27	165.58	141.87	134.24	131.54	150.05	
0.1	185.51	158.80	141.29	133.17	128.42	138.32	
0.2	175.55	152.47	139.62	131.40	125.43	129.07	
0.3	166.47	146.64	137.13	129.13	122.60	121.99	
0.4	158.35	141.38	134.08	126.54	119.98	116.81	
0.5	151.26	136.74	130.77	123.82	117.64	113.22	
0.6	145.29	132.81	127.44	121.17	115.61	110.94	
0.7	140.50	129.63	124.38	118.78	113.94	109.67	
0.8	136.99	127.29	121.86	116.83	112.69	109.13	
0.9	134.83	125.83	120.15	115.52	111.91	109.02	
1	134.09	125.33	119.52	115.04	111.63	109.04	

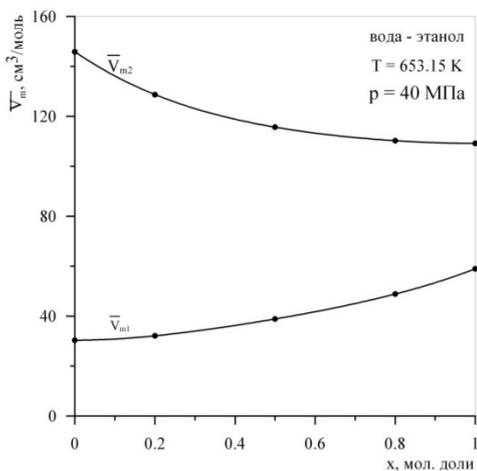


Рис. 8. Зависимость величины парциальных молярных объемов компонентов раствора вода – этанол от концентрации.

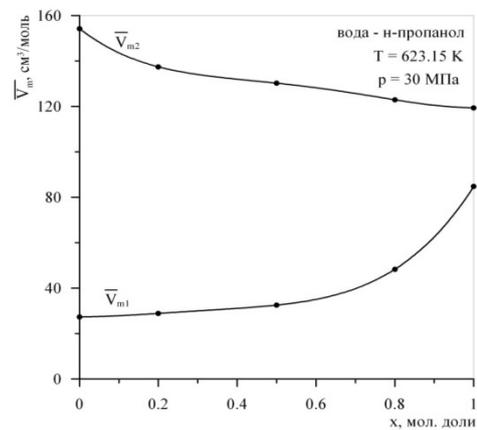


Рис. 9. Зависимость величины парциальных молярных объемов компонентов раствора вода – n-пропанол от концентрации.

На рис.10 приведена зависимость  $\bar{v}_{mi}$  от  $p$  и  $x$  для раствора вода –  $n$ -пропанол. Вблизи критической точки чистой воды (647.096 К, 22.064 МПа) величина парциального молярного

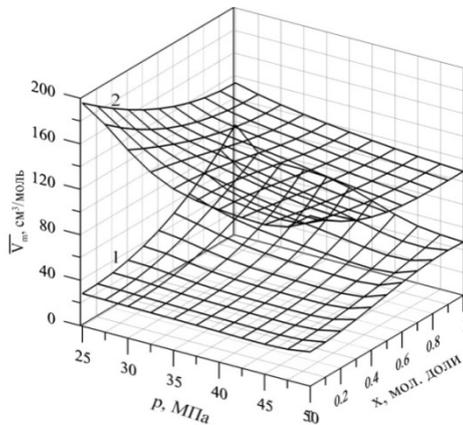


Рис. 10. Зависимость парциальных молярных объемов компонентов раствора вода –  $n$ -пропанол от давления и концентрации:  
1 – вода; 2 –  $n$ -пропанол.

объема спирта  $\bar{v}_{m2} = V_m + (1-x)(\partial V_m / \partial x)_{p,T}$  расходится и стремится к  $+\infty$  при  $x \rightarrow 0$ , что является экспериментальным подтверждением его неклассического поведения (рис. 11) [10].

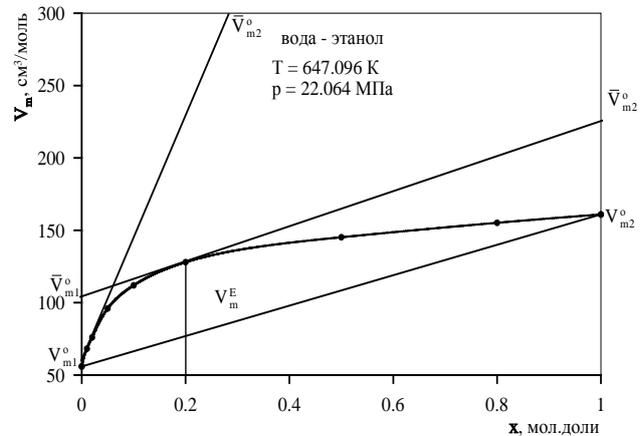


Рис. 11. Зависимость  $V_m$  от состава раствора вода – этанол при  $T_k$  и  $p_k$  воды и геометрическая интерпретация избыточного  $V_m^E$  и парциального  $\bar{v}_{mi}$  молярных объемов компонентов раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика: 3-е изд. – М.: Химия, 1975. 584 с.
2. Levelt Sengers J.M.H. Solubility near the solvent's critical point // J. Supercrit. Fluid. 1991. V. 4. P. 215–222.
3. Chang R.F., Morrison G., Levelt Sengers J.M.H. The critical dilemma of dilute mixtures // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 3389–3391.
4. Chang R.F., Levelt Sengers J.M.H. Behavior of dilute mixtures near the solvent's critical point // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P.5921–5927.
5. Rowlinson J., Swinton F.L. Liquids and Liquid Mixture: third ed. – London: Butterworths Scientific, 1982. 328 p.
6. Кириллин В.А., Шейдлин А.Е. Термодинамика растворов. – М.–Л.: Госэнергоиздат, 1956. 272 с.
7. Базаев А.Р., Базаев Э.А. Термодинамические свойства бинарных смесей технологически важных веществ в околкритическом и сверхкритическом состоянии // Сверхкрит. флюиды. Теория и практика. 2010. Т. 5. № 3. С. 15–30.
8. Bazaev A.R., Abdulagatov I.M., Bazaev E.A., Abdurashidova A.A. P-v-T-x measurements of  $(1-x)\text{H}_2\text{O} + x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  mixtures in the near-critical and supercritical regions // J. Chem. Therm. 2007. V. 39. P. 385–411.
9. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Абдурашидова А.А. Термические свойства системы вода-метанол состава 0.5 массовых долей при температурах 373.15–673.15 К и давлениях до 60 МПа // ТВТ. 2004. Т. 42. № 6. С. 885–889.
10. Грановский В.А., Сирая Т.Н. Методы обработки экспериментальных данных при измерениях. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. 288 с.

## PARTIAL MOLAR VOLUME OF COMPONENTS OF WATER – ALIPHATIC ALCOHOL MIXTURES

**B.K. Karabekova<sup>®</sup>, A.R. Bazaev**

*Institute of Problems of Geothermy, Daghestan Scientific Center RAS, Makhachkala, 367003  
Republic of Daghestan, Russian Federation.*

<sup>®</sup> *Corresponding author e-mail: badji@mail.ru*

*In this work we used results of  $p, V_m, T, x$ -measurements of water – alcohol mixtures (methanol, ethanol and 1-propanol) with  $x = 0.2, 0.5, 0.8$  in the range of temperatures 613.15–653.15 K and pressures 20–50 MPa for calculation of partial molar volumes. The dependence of molar volume on concentration  $V_m = f(p, x)_T$  is described by a polynomial equation with relative deviation 0.5%. A characteristic feature for all of three studied mixtures is that an insignificant growth of the partial molar volumes of water and a decrease of the partial molar volumes of the alcohols take place with increasing alcohol concentration. Water – hydrocarbon mixtures in the critical state have a similar character of the dependence of partial molar volume on concentration.*

**Key words:** *composition, partial molar volume, excess molar volume, supercritical state.*

## СРАВНЕНИЕ РЕЖИМОВ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ЗАДАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ

П.О. Мавлеткулова, аспирант, Л.А. Серафимов, профессор,  
Т.В. Архипова, магистр

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия  
e-mail: eleven-thirteen@mail.ru

**С** использованием современных методов математического моделирования рассчитаны значения минимального флегмового числа при ректификации трехкомпонентных зеотропных смесей в режимах первого и второго заданного разделения. Проведен сравнительный анализ указанных режимов на основании критерия величины парового потока. В концентрационном симплексе определены области энергетически более выгодного ведения процесса при том или ином заданном разделении в зависимости от состава исходной смеси.

**Ключевые слова:** минимальное флегмовое число, первое и второе заданное разделение, оптимизация, минимальные энергетические затраты.

### Введение

Долгое время не существовало строгого надежного метода расчета минимального флегмового числа для процесса ректификации многокомпонентных смесей, несмотря на многочисленные работы в этом направлении. Их подробный обзор изложен в [1, 2]. В связи с этим все коммерческие программные комплексы ориентированы на проверочный и проектно-проверочный варианты расчета. При этом используются или график Джилеленда, или другие полуэмпирические методы (например, метод наименьшего угла [3] или метод Андервуда [4]).

Недавно был предложен строгий научно-обоснованный метод расчета минимального флегмового числа для многокомпонентных смесей любой физико-химической природы при решении проектной задачи [2].

Режим минимальной флегмы является специальным предельным режимом [5], предполагающим бесконечную эффективность колонны. Он входит в группу так называемых виртуальных режимов, которые невозможно осуществить на практике. Первым приближением такого режима является допущение о постоянстве потоков пара и жидкости по высоте колонны [4]. В общем случае в силу теплового взаимодействия этих потоков, обусловленного различными теплотами испарения и разными температурами кипения компонентов, эти потоки не являются постоянными. Нужно иметь в виду, что, в отличие от режима обратимой ректификации, бесконечная эффективность колонны в данном случае адресна, то есть, условия фазового равновесия достигаются только в определенных сечениях колонны, называемых зонами постоянного состава (ЗПС). Режим минимальной флегмы представляет большой практический интерес.

Если при переходе к рабочему режиму принимается один и тот же коэффициент избытка флегмы для всех колонн технологической схемы, то появляется возможность сравнивать отдельные варианты схем, используя критерий энергетических затрат на ректификацию, паровой поток отдельной колонны или суммарный паровой поток технологической схемы в целом. Последнее оказывается полезным в связи с отсутствием данных по дифференциальной и интегральной теплотам испарения многих отдельных компонентов и смесей.

Для определения минимального флегмового числа удобно использовать режим четкого разделения, который подразумевает, что все компоненты распределяются между дистиллятом и кубовым продуктом колонны. Данный режим может быть организован в диапазоне флегмовых чисел от минимального до равного бесконечности [5].

Известно, что для случая многокомпонентных зеотропных смесей возможны различные последовательности выделения фракций и, следовательно, различные варианты технологической схемы разделения. Эти варианты, число которых резко возрастает с увеличением числа компонентов, отличаются последовательным использованием в колоннах так называемых первого, второго и промежуточного заданных разделений. В общем случае число вариантов является функцией числа возможных разделений, которыми может быть разделена  $n$ -компонентная смесь в двухсекционной ректификационной колонне.

При условии четкого разделения трехкомпонентной зеотропной смеси возможны две технологические схемы, которые отличаются тем, какой компонент выделяется в первой колонне – самый легколетучий или самый тяжелолетучий. Далее разделяются бинарные

смеси 23 или 12. Этим двум вариантам разделения в первой колонне соответствуют два вида технологических схем разделения трехкомпонентной зеотропной смеси (рис. 1).

Понятие «заданного разделения» впервые было введено С.В. Львовым [6]. В зарубежной литературе первое заданное разделение принято называть *direct*, а второе – *indirect*.

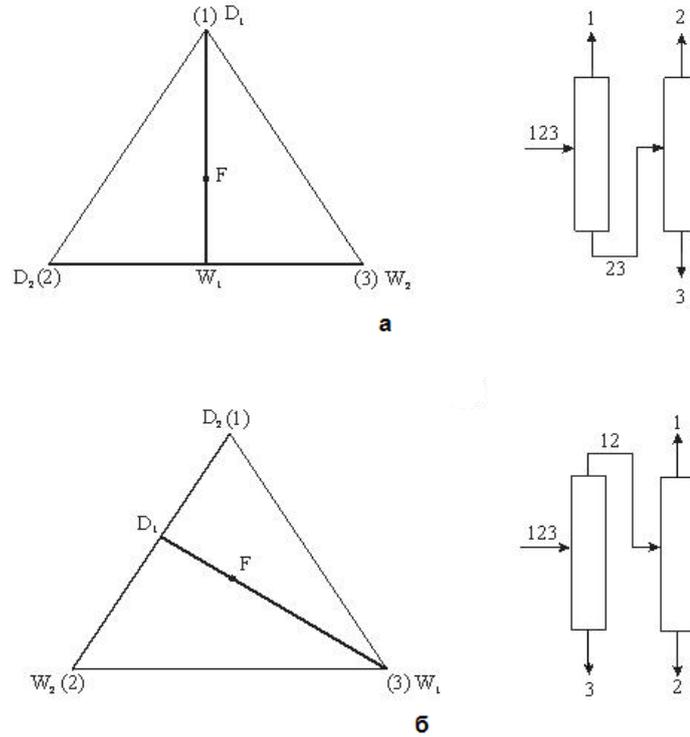


Рис. 1. Четкое разделение трехкомпонентной зеотропной смеси: (а) – первое заданное, (б) – второе заданное. D – дистиллат; F – исходная смесь; W – кубовый продукт.

Понятие четкой ректификации предусматривает, что составу дистиллата или кубового продукта соответствует зона постоянных концентраций. Эта продуктовая точка совпадает с одной из вершин концентрационного симплекса и является особой точкой типа узел. Если же в одном или в обоих продуктах отсутствует ряд компонентов исходной смеси, но продуктовая точка не является особой, то говорят о четком разделении.

В обоих случаях речь идет о четком разделении, так как в первом случае концентрация самого легколетучего компонента в кубовом продукте равна нулю, а во втором случае концентрация самого тяжелолетучего компонента в дистиллате равна нулю.

Таким образом, в случае первого заданного разделения трехкомпонентной зеотропной смеси четкая ректификация осуществляется относительно самого легколетучего компонента (состав, соответствующий особой точке, является дистиллатом). Сопряженный состав кубового продукта в данном случае может содержать все три компонента (нечеткое разделение относительно кубового продукта), два компонента с примесью легколетучего компонента (практически четкое разделение) или два компонента с концентрацией первого компонента, равной нулю (четкое разделение).

Целью настоящей работы является сравнение технологических схем ректификации трехкомпонентных зеотропных смесей в режиме первого и второго заданного разделения.

#### Критерий выбора оптимального варианта разделения

Аналогично, в случае второго заданного разделения о четкой ректификации можно говорить относительно самого тяжелолетучего компонента, выделяемого в кубе колонны с концентрацией, равной единице.

Как известно, в общем случае поток паровой фазы в ректификационной колонне изменяется по величине даже для идеальных смесей. Для неидеальных смесей это изменение составляет существенную величину. В связи с этим для сравнения энергетических затрат различных схем процесса ректификации все расчеты должны производиться на одном и том же уровне. Такими уровнями могут быть уровень конденсатора или уровень кипятыльника. В связи с этим при использовании уровня конденсатора в режиме минимального флегмового числа энергетические затраты на разделение в ректификационной колонне можно определить с помощью уравнения [7]:

$$Q^D = \lambda D(R_{\min} + 1), \quad (1)$$

где  $\lambda$  – удельная теплота полной конденсации парового потока,  $D$  – количество дистиллята,  $R_{\min}$  – минимальное флегмовое число.

Как уже указывалось, на сегодняшний день в справочной литературе данные о теплотах испарения (конденсации) смесей любой физико-химической природы, как правило, отсутствуют, и их определение является сложной задачей. Поэтому можно либо рассчитать по аддитивности теплоты испарения смесей, используя данные о теплотах испарения чистых компонентов для заданных составов, либо для сравнения в качестве критерия использовать величину парового потока. Проверка показала, что зависимости, полученные при расчетах по двум приведенным методикам, в концентрационном симплексе качественно идентичны. Поэтому в качестве критерия оптимизации в дальнейшем будем использовать величину парового потока на уровне конденсатора.

Рассматривая величина для отдельной колонны имеет вид:

$$V = D(R_{\min} + 1), \quad (2)$$

а для технологической схемы:

$$V^{\Sigma} = \sum_{i=1}^n D_i (R_{\min i} + 1), \quad (3)$$

где  $i = 1 - n$  – порядковый номер ректификационной колонны в схеме.

В случае трехкомпонентной смеси минимальное флегмовое число определяется соотношением [5]:

$$\begin{aligned} R_{\min} &= \frac{L}{D} = \frac{x_1^D - y_1^{III}}{y_1^{III} - x_1^{III}} = \\ &= \frac{x_2^D - y_2^{III}}{y_2^{III} - x_2^{III}} = \frac{x_3^D - y_3^{III}}{y_3^{III} - x_3^{III}}. \end{aligned} \quad (4)$$

В общем случае состав на тарелке питания не равен составу исходной смеси (исключение составляют режимы первого класса фракционирования и обратимой ректификации [5]). Следовательно, состав потока жидкости на тарелке питания  $x^{III}$  и равновесный ему состав пара  $y^{III}$  заранее неизвестны.

Строгий и научно-обоснованный метод определения минимального флегмового числа для смесей любой физико-химической природы, изложенный в [2], был воплощен в программе DistillDesigner. С ее помощью в настоящей работе были определены минимальные флегмовые числа ректификационных колонн, работающих при первом и втором заданном разделении, а также составы продуктовых потоков. Данный метод позволяет учесть тот факт, что в многокомпонентных неидеальных смесях коэффициенты относительной летучести не являются постоянными величинами. Причем потоки пара и жидкости по высоте колонны также непостоянны. Допущение постоянства величин

коэффициентов относительной летучести в концентрационном симплексе было применено Андервудом для подсчета минимального флегмового числа [8] и использовано в работе [9]. Но в [6] было показано, что это не соблюдается даже для идеальных смесей.

Минимальное флегмовое число в случае разделения бинарных смесей определяется по формуле:

$$R_{\min} = \frac{x_1^D - y_1^F}{y_1^F - x_1^F}. \quad (5)$$

В качестве объектов исследования были выбраны трехкомпонентные зеотропные смеси: 1) метанол – этанол – изобутанол; 2) бензол – толуол – этилбензол; 3) гексан – толуол – хлорбензол; 4) хлороформ – толуол – хлорбензол; 5) тетрагидрометан – толуол – анилин.

По методу секущих и сечений, аналогично тому, как это было сделано в работе [10], были определены составы исходных смесей. В качестве исходных данных для расчета давлений насыщенных паров компонентов были использованы коэффициенты уравнения Антуана [11]. Расчет коэффициентов активности компонентов проводился по уравнению NRTL. Математическое моделирование парожидкостного равновесия в тройных и бинарных смесях проводилось с учетом допущения об идеальности паровой фазы и неидеальности жидкой фазы.

## Результаты и их обсуждение

Минимальное флегмовое число является скалярной функцией состава исходной смеси, подаваемой в ректификационную колонну. Следовательно, возникает возможность построить поверхность минимальных флегмовых чисел над концентрационным треугольником Гиббса [10]. В качестве наглядной характеристики такой поверхности могут выступать линии постоянной величины минимального флегмового числа. На основании вычислительного эксперимента были построены изолинии  $R_{\min}$  для каждого из рассматриваемых вариантов разделения исследуемых трехкомпонентных смесей. На рис. 2 приведен пример такого построения для смеси бензол – толуол – этилбензол.

Скалярной функцией от состава исходной смеси является также величина парового потока, как отдельных колонн, так и суммарного парового потока аппаратов технологической схемы. При этом, если рассматривается суммарный паровой поток одного из вариантов разделения, то он является скалярной функцией состава исходной смеси, поступающей в первую колонну. Последнее связано с тем, что состав, поступающий во вторую колонну, зависит от варианта разделения.

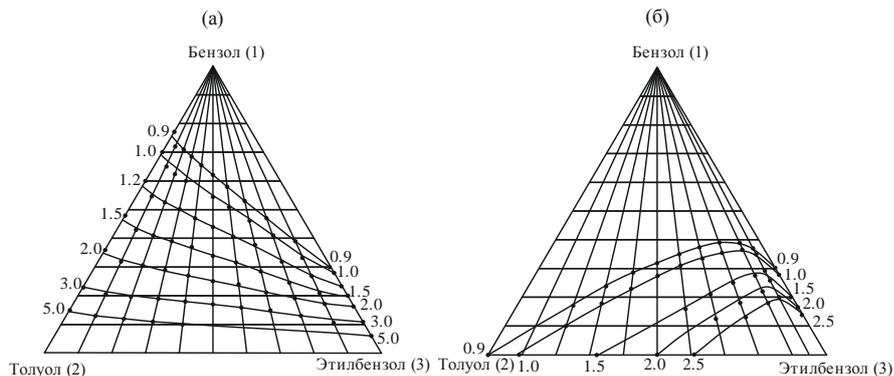


Рис. 2. Изолинии  $R_{\min}$  на примере разделения смеси бензол – толуол – этилбензол. (а) – первое заданное разделение; (б) – второе заданное разделение.

По уравнению (3) нами был подсчитан суммарный паровой поток для обоих вариантов технологической схемы разделения. Установлено, что вся область треугольника Гиббса распадается на две подобласти, в каждой из которых наименьшую величину суммарного парового потока имеет один из рассмотренных вариантов технологической схемы (рис. 3). К вершине, соответствующей компоненту 1, примыкает подобласть, в которой наименьшие значения суммарного парового потока соответствуют варианту, когда в первой колонне

используется первое заданное разделение (I). Область, примыкающая к стороне 23, соответствует наименьшему суммарному паровому потоку при организации процесса по второму варианту (II).

Вместе с тем, качественно ход кривых, разделяющих две рассматриваемые области, отличается от приведенного в [9]. Последнее понятно, так как в [9] принималось, что относительные летучести компонентов не зависят от состава и температуры.

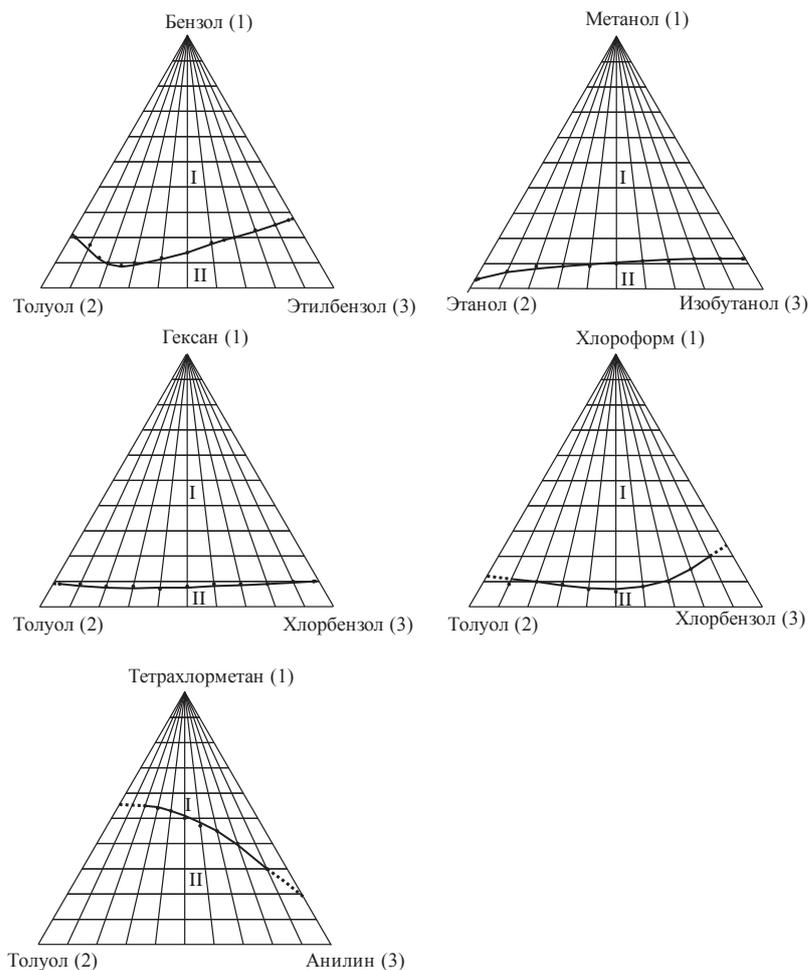


Рис. 3. Положение границ оптимального проведения процесса при первом и втором заданном разделении.

**Заключение**

Полученные закономерности позволяют сделать вывод о том, что при расчетах минимального флегмового числа, независимо от степени неидеальности зеотропной смеси, необхо-

димо учитывать изменение относительной летучести компонентов по высоте аппарата.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00222-а).*

**ОБОЗНАЧЕНИЯ:**

$D$  – количество дистиллата, моль/с;  $L$  – поток жидкости, моль/с;  $Q$  – количество теплоты, Дж/моль;  $R_{\min}$  – минимальное флегмовое число;  $V$  – паровой поток в колонне, моль/с;  $V^{\Sigma}$  – суммарный паровой поток технологической схемы, моль/с;  $x$  – концентрация компонента в жидкой фазе, мол. д.;  $y$  – концентрация компонента в паровой фазе, мол. д.;  $\lambda$  – удельная теплота полной конденсации парового потока, Дж/моль.  $D$  – дистиллат;  $F$  – исходная смесь;  $i = 1 - n$  – порядковый номер колонны;  $j = 1 - 3$  – номер компонента;  $\min$  – минимальное значение; ТП – тарелка питания.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Koehler J., Poellmann P., Blass E. A Review on minimum energy calculations for ideal and nonideal distillations // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 1003–1020.
2. Данилов Р.Ю., Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Режим минимальной флегмы в простых ректификационных колоннах // *Теор. основы хим. технологии.* 2007. Т. 41. № 4. С. 394–406.
3. Koehler J., Aguirre P., Blass E. minimum reflux calculations for nonideal mixtures using the reversible distillation model // *Chem. Eng. Sci.* 1991. V. 46. P. 3007–3021.
4. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. – М.: Химия, 1983. 304 с.
5. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Мавлеткулова П.О. Специальные режимы ректификации многокомпонентных смесей и их значение в химической технологии // *Теор. основы хим. технологии.* 2013. Т. 47. № 4. С. 370–378.
6. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: АН СССР, 1960. 166 с.
7. Серафимов Л.А., Хахин Л.А., Мавлеткулова П.О. Сравнительный анализ универсальных критериев оптимизации процесса ректификации // *Теор. основы хим. технологии.* 2011. Т. 45. № 6. С. 634–640.
8. Underwood A.J.V. Fractional distillation of multicomponent mixtures // *Chem. Eng. Progr.* 1948. V. 44. № 8. P. 603–614.
9. Береговых В.В., Корабельников М.М., Серафимов Л.А. Выбор оптимальной технологической схемы ректификации тройных зеотропных смесей // *Хим.-фарм. журн.* 1984. № 3. С. 350–355.
10. Тархов К.Ю., Серафимов Л.А., Андреева А.М. Изомногообразия минимального флегмового числа для случая ректификации смеси хлороформ-бензол-толуол в режиме первого класса фракционирования // *Вестник МИТХТ.* 2011. Т. 6. № 2. С. 126–137.
11. Рид Р., Шервуд Т., Праусниц Дж. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. 592 с.

## A COMPARISON OF DIRECT AND INDIRECT SPLITS BASED ON THE ENERGY COSTS

P.O. Mavletkulova<sup>@</sup>, L.A. Serafimov, T.V. Arkhipova

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

<sup>@</sup> *Corresponding author e-mail: eleven-thirteen@mail.ru*

*The values of minimum reflux ratio for distillation of zeotropic ternary mixtures were calculated in case of direct and indirect splits. A comparative analysis of these regimes was carried out using the vapor flow criterion. Depending on the feed composition the areas of more favorable process organization were determined in a concentration simplex. It was concluded that when calculating of minimum reflux it is necessary to consider that the relative volatilities of components are not constant along the apparatus even for ideal mixtures.*

**Key words:** *minimal reflux ratio, direct and indirect split, optimization, minimal energy costs.*

## МЕТОД РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Е.В. Рытова, магистр, Б.А. Арутюнов, профессор

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: eryltova@gmail.com

**П**олучены обобщенные зависимости поверхностного натяжения углеводородов, построенные на базе принципа минимума свободной энергии фазового перехода жидкость–пар.

**Ключевые слова:** поверхностное натяжение, плотность, безразмерная величина, углеводороды.

Одним из первых методов расчета поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) является метод, предложенный Сагденом, в котором поверхностное натяжение связано с разностью плотностей жидкости и ее пара. В качестве коэффициента пропорциональности был введен независимый от температуры параметр  $P_{cn}$ . Этот параметр связан со структурой молекулы. Для расчета параметра был предложен метод аддитивности вкладов структурных элементов молекулы.

$$\sigma^{1/4} = P_{cn}(\rho' - \rho'') \quad (1)$$

Поскольку  $P_{cn}$  является постоянной, то температурная зависимость  $\sigma$  будет определяться функцией  $\Delta\rho(T)$ . Тогда уравнение (1) можно представить в виде:

$$\sigma = c\Delta\rho^4, \quad (2)$$

где  $c$  – постоянная, но различная для разных веществ.

Аналогичный результат получен Бачинским [11]. Если уравнение (2) представить в безразмерной форме, то можно исключить коэффициент пропорциональности « $c$ ». Тогда уравнение (2) примет вид:

$$\frac{\sigma}{\sigma^*} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho^*}\right). \quad (3)$$

В работе [10] приводится безразмерная форма уравнения (3)

$$\frac{\sigma}{\sigma^*} = 0.0741(\omega' - \omega'')^4 \quad (4)$$

где  $\sigma^* = K^{1/3} P_k^{2/3} T_k^{1/3}$ ;  $K$  – постоянная Больцмана.

При низких давлениях, когда  $\rho'' \gg \rho'$ , формула (4) принимает вид:

$$\frac{\sigma}{\sigma^*} = \frac{0.0741}{\varphi_*^4}, \quad (5)$$

где  $\varphi_*$  – приведенный объем жидкости.

Если же переменную  $\Delta\rho$  в уравнении (4) заменить на приведенную температуру, воспользовавшись полученной связью между ними, [11], то выражение (1) преобразуется к виду:

$$\sigma = P_{cn} \rho_0^4 \left( \frac{1-\tau}{1-\tau_0} \right)^{4n} \quad (6)$$

где  $\rho_0$  – плотность насыщенной жидкости при нормальной температуре кипения;  $\tau_0$  – приведенная нормальная температура кипения;  $n$  – показатель степени, зависящий от класса веществ, который изменяется в диапазоне от 0.25 до 0.31.

Корреляция [10], основанная на принципе соответственных состояний для неполярных жидкостей, приводит к следующей температурной зависимости:

$$\frac{\sigma}{P_k^{2/3} T_k^{1/3}} = Q(1-\tau)^{1/9} \quad (7)$$

$$Q = 0.1207 \left( 1 + \frac{\tau_0 \ln P_k}{1-\tau_0} \right) - 0.281 \quad (8)$$

Формула (7) применима к полярным жидкостям и для соединений, содержащих водородные связи (спирты, кислоты), и квантовых жидкостей ( $H_2$ , He, Ne). С целью расширения области применения формулы (8) на полярные жидкости ввели фактор полярности Стила. Уравнение (7) после введения фактора полярности принимает вид:

$$\sigma = P_k^{2/3} T_k^{1/3} Q_p \left( \frac{1-\tau}{0.4} \right)^m, \quad (9)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение полярной жидкости;  $P_k$  – критическое давление, атм;

$$Q_p = 0.1574 + 0.369\omega - 1.769x - 13.69x^2 - 0.51\omega^2 + 1.298\omega \cdot x;$$

$$m = 0.21 + 0.585\omega - 14.61x - 32.07x^2 - 1.656\omega^2 + 22.03\omega \cdot x;$$

$x$  – фактор полярности Стила.

Для криогенных жидкостей в работе [8] приводят простую формулу расчета  $\sigma$ :

$$\sigma = \sigma_0 (1-\tau)^p, \quad (10)$$

где  $p$  и  $\sigma_0$  устанавливаются с помощью метода наименьших квадратов, значение  $p$  близко к  $11/9$ .

Авторы работы [4] приводят обобщенную температурную зависимость в безразмерных переменных вида:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{0,6}} = 1.1239\theta + 9.116\theta^2 - 29.0038\theta^3 + 51.1109\theta^4 - 35.105\theta^5, \quad (11) \quad \frac{\sigma}{\sigma_m} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right). \quad (13)$$

где  $\sigma_{0,6} = \sigma^* K^{1/3} P_{\kappa}^{2/3} T_{\kappa}^{1/3}$   
 $10^8 \sigma^* = 7.56938 - 2.57629A + 0.711868A^2 - 0.07567A^3,$  (12)

где  $A$  – критерий Филиппова.

Обобщенное уравнение для поверхностного натяжения можно записать в виде:

или 
$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = f\left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right). \quad (14)$$

Обработка экспериментальных данных [1–9] в виде (13) представлена на рис. 1, а в виде (14) – на рис. 2.

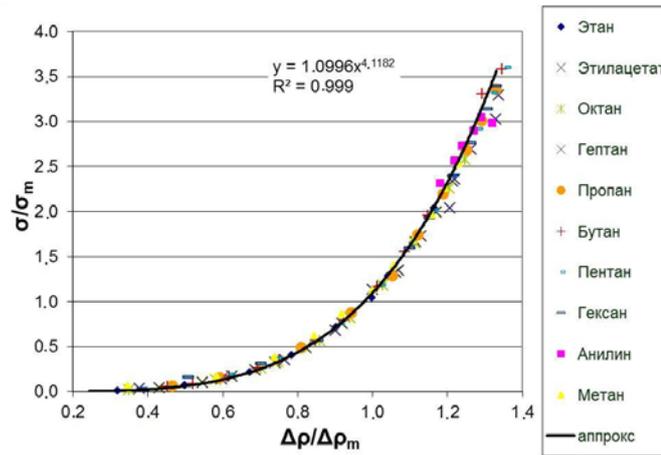


Рис. 1. Зависимость приведенного поверхностного натяжения от приведенной плотности чистых углеводородов на линии насыщения жидкости и пара.

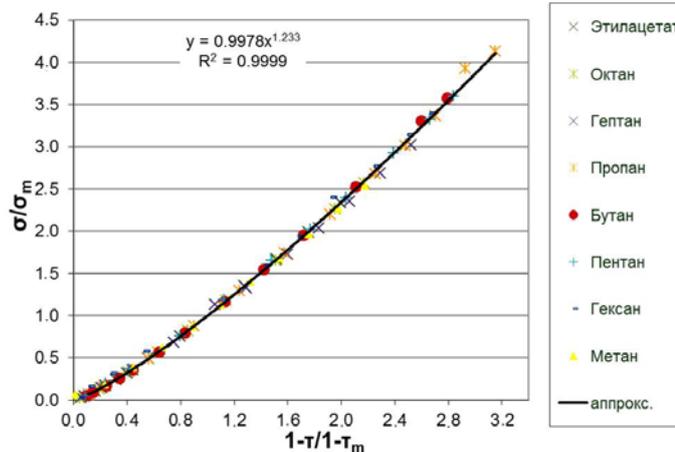


Рис. 2. Зависимость приведенного поверхностного натяжения от приведенной температуры чистых углеводородов на линии насыщения жидкости и пара.

Как видно из рисунков, наблюдается хорошее совпадение экспериментальных данных. Анализ показал, что зависимости (13) и (14) можно представить в виде простых степенных функций:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = K_1 \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right)^{n1} \quad (15)$$

и

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = K_2 \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right)^{n2} \quad (16)$$

При этом оказалось, что коэффициенты пропорциональности  $K_1$  и  $K_2$  отличны от единицы с погрешностью 0.1%.

Тогда для разного класса веществ можно записать:

– для чистых алканов и их изомеров, и для фреонов:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right)^{1.24-0.06\left|\frac{T-T_m}{T_K}\right|}. \quad (17)$$

– для бензольной группы, этилацетата, диэтилового эфира:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right)^{1.24-K\left|\frac{T-T_m}{T_K}\right|}, \quad (18)$$

где  $K = 0.06$  при  $T < T_m$ ;  $K = 0.09$  при  $T > T_m$ .

## Представление погрешности расчета для углеводородов

Вещество	T, К	$(1 - \tau)/(1 - \tau_m)$	$\sigma/\sigma_s$	$\sigma/\sigma_n$	$\Delta, \%$
Метан	90	2.20	2.63	2.65	0.49
	120	1.52	1.69	1.69	0.30
	140	1.10	1.13	1.10	2.68
	170	0.45	0.38	0.37	2.87
	180	0.23	0.17	0.16	5.78
н-Этан	90	2.95	3.74	3.78	1.07
	120	2.53	3.13	3.15	3.59
	160	1.98	2.30	2.33	1.48
	200	1.44	1.56	1.57	0.58
	250	0.76	0.71	0.71	0.28
	280	0.35	0.35	0.32	1.89
	290	0.21	0.14	0.15	6.18
н-Пропан	90	3.15	4.16	4.12	1.05
	120	2.82	3.57	3.59	0.50
	160	2.36	2.87	2.89	0.98
	200	1.91	2.22	2.23	0.72
	250	1.35	1.46	1.45	0.21
	290	0.90	0.88	0.88	0.57
	330	0.45	0.37	0.37	0.61
	350	0.22	0.16	0.16	0.57
	360	0.11	0.07	0.07	1.78
н-Бутан	140	2.80	3.66	3.56	2.73
	160	2.60	3.32	3.25	1.96
	180	2.41	2.98	2.96	0.77
	210	2.11	2.54	2.52	0.86
	230	1.92	2.24	2.23	0.22
	250	1.72	1.97	1.96	0.61
	300	1.23	1.29	1.29	0.26
	350	0.74	0.68	0.69	0.88
	390	0.35	0.26	0.27	3.04
	415	0.10	0.57	0.61	2.38
н-Пентан	150	2.84	3.60	3.62	0.47
	200	2.39	2.92	2.94	0.51
	250	1.95	2.27	2.28	0.44
	300	1.50	1.65	1.66	0.24
	350	1.06	1.08	1.07	0.19
	370	0.88	0.86	0.86	0.47
	390	0.70	0.65	0.65	0.77
	430	0.35	0.28	0.27	2.16
н-Гексан	273	1.93	2.24	2.25	0.58
	303	1.68	1.92	1.90	1.13
	343	1.35	1.46	1.45	0.39
	413	0.78	0.72	0.72	0.28
	433	0.61	0.53	0.55	0.37
	453	0.45	0.35	0.37	0.54
	473	0.29	0.19	0.21	3.82
	483	0.20	0.12	0.14	2.78
н-Гептан	493	0.12	0.06	0.07	2.78
	180	2.69	3.43	3.39	1.14
	230	2.28	2.67	2.77	3.55
	483	0.44	0.37	0.36	1.09
	493	0.36	0.29	0.29	1.04
н-Октан	503	0.29	0.21	0.21	0.00
	513	0.21	0.13	0.14	1.83
	313	1.75	1.99	2.00	0.40
	453	0.85	0.82	1.24	4.65
	483	0.63	0.57	1.24	4.69
	493	0.56	0.49	1.24	3.20
	503	0.49	0.42	1.24	3.18
	513	0.41	0.34	1.24	3.16

В таблице приводится сопоставление данных, рассчитанных по формуле (17) и (18), и экспериментальных. Результаты сопоставления

показали, что формулы (17) и (18) позволяют рассчитать  $\sigma(T)$  в диапазоне измерения  $\tau$  от 0.2 до 2.0 с погрешностью не более 3%.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Buecker D., Wagner W. A reference equation of state for the thermodynamic properties of ethane for temperatures from the melting line to 675 K and pressures up to 900 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35(1). P. 205–266.
2. Span R., Wagner W. Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids // Int. J. Thermophys. 2003. V. 24(1). P. 41–109.
3. Buecker D., Wagner W. Reference equations of state for the thermodynamic properties of fluid phase *n*-butane and isobutane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35(2). P. 929–1019.
4. Marx V., Pruss A., Wagner W. Neue Zustandsgleichungen fuer R 12, R 22, R 11 und R 113. Beschreibung des thermodynamischen Zustandsverhaltens bei Temperaturen bis 525 K und Druecken bis 200 MPa . – Duesseldorf: VDI Verlag. Series 19 (Waermetechneik/Kaelteuechneik). 1992. № 57.
5. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. An international standard formulation for the thermodynamic properties of 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a) for temperatures from 161 to 450 K and pressures to 50 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2000. V. 29(4). P. 521–552.
6. Penoncello S.G., Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Shan Z. A Fundamental equation for trifluoromethane (R-23) // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2003. V. 32(4). P. 1473–1499.
7. Lemmon E.W., McLinden M.O., Wagner W. Thermodynamic properties of propane. IV. A reference equation of state for the thermodynamic properties of propane for temperatures from the melting line to 650 K and pressures up to 1000 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007.
8. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. – М.: Энергоиздат, 1990. 352 с.
9. Youglove B.A., Ely J.F. Properties of fluids. 2. Methane, Ethane, propane, isobutene, and normal butane // J. Phys. chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 4. P. 577–797.
10. Рид Р. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. 592 с.
11. Вукалович М.П. Уравнение состояния реальных газов. – Л.: ГЭИ, 1948. 420 с.

## METHOD FOR CALCULATING THE SURFACE TENSION OF HYDROCARBONS

**E.V. Rytova<sup>@</sup>, B.A. Arutyunov**

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

<sup>@</sup> *Corresponding author e-mail: eleven-thirteen@mail.ru*

*A method of surface tension calculation used by Sugden is based on the difference in the densities of a liquid and its vapor. A similar result was obtained by Bachynskyi. To expand the field of application of the formula for polar liquids Steele polarity factor was introduced. The experimental data have an error of up to 3%. The generalized processing of the experimental data by the surface tension of hydrocarbons enables to obtain a calculation formula for determining the temperature dependence of the modified surface tension of hydrocarbons. Parameters (temperature and surface tension) corresponding to minimum of free energy for the liquid – vapor phase transition were used as modification scales when constructing the generalized dependencies. The developed method was used to summarize the experimental data by the surface tension of gas condensates of different areas.*

**Key words:** *surface tension, density, dimensionless number, hydrocarbons.*

## ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ И ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ВИСКОЗЫ И ПАН-ВОЛОКНА (УКН-5000)

\*В.А. Горина, научный сотрудник, \*Е.Г. Чеблакова, старший научный сотрудник, В.Б. Пешнева, студент

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

\*ОАО «НИИГрафит», Москва, 111524 Россия

e-mail: labchim76@yandex.ru; granat@gmail.com

**Показано, что при активации адсорбционная поверхность углеродных волокон может быть увеличена от 0.3 до 1900 м<sup>2</sup>/г. Существенное влияние на степень изменения адсорбционной поверхности и пористой структуры волокна оказывает его природа.**

**Ключевые слова:** углеродные волокна, активация, удельная поверхность, сорбционная емкость, пористая структура.

### Введение

Углеродные волокна (УВ) являются одними из наиболее важных и интересных материалов, которые применяются в различных отраслях, что обусловлено уникальным комплексом физико-химических характеристик, которыми они обладают.

Исключительно высокая теплостойкость УВ предопределяет возможность их применения при производстве тепловых экранов и теплоизоляционных материалов. Так, углеродные волокна используют для термозащиты космических кораблей, самолетов, ракет, изготовления их носовых частей, деталей двигателей. Высокая сорбционная способность и химическая стойкость УВ позволяют использовать их при фильтрации агрессивных сред, очистки газов, в системах улавливания вредных выбросов и защиты органов дыхания, выделения из технологических газов и жидкостей ценных компонентов. Высокая прочность при растяжении и высокий модуль упругости позволяют успешно применять УВ в качестве армирующих элементов композиционных материалов.

Углеродные материалы также активно используются в медицине. Это связано с тем, что они не токсичны и не канцерогенны, легко и быстро стерилизуются, не подвергаются коррозии и не выделяют экстрагируемых продуктов при контакте с живыми тканями. Углеродные материалы и композиции на основе углеродных волокон с успехом применяются при изготовлении эндопротезов, имплантатов и перевязочных материалов для ортопедии, в травматологии, офтальмо- и нейрохирургии, в челюстно-лицевой хирургии.

При использовании УВ в качестве сорбентов к ним предъявляется особое требование – высокая сорбционная способность, характеризующаяся такими величинами как удельная поверхность и сорбционная емкость.

В настоящее время практически всё производство УВ осуществляется контролируемой термообработкой органических волокон (вискозный корд, полиакрилонитрильное волокно (ПАН) или пек), с целью превращения их в карбонизованные и графитированные материалы [1–4]. Для получения материалов с более развитой поверхностью дополнительно проводят процесс активации – удаление части углеродсодержащего вещества в результате его травления реагентами. В нашем случае имела место химическая газофазная активация.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов для изучения изменения пористой структуры УВ в процессе их активации были выбраны два волокна – на основе гидратцеллюлозы (вискозы) производства Красноярского завода химических волокон и ПАН-волокно марки УКН-5000.

Активацию проводили в течение 45 мин при температуре 900°C в токе диоксида углерода, расход которого составлял 20 л/ч. Нагрев волокон до температуры опыта и их охлаждение осуществляли в токе аргона.

Удельную поверхность и пористость образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 фирмы «Micromeritics» США. Изотермы адсорбции-десорбции азота фиксировались в интервале относительных давлений  $p/p_s$  0.05–1 при 77 К.

Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу БЭТ, исходя из изотермы адсорбции в интервале относительных давлений 0.05–0.30.

Объем мезопор и их распределение по размерам рассчитывали по методу Баррета, Джойнера и Халенды (ВН) в интервале давлений 0.35–0.95  $p/p_s$ .

Объем микропор и их распределение по размерам рассчитывали методом Хорвата-Кавазое

[5] по изотерме адсорбции-десорбции азота в интервале относительных давлений  $p/p_s$  0.0–0.01.

### Результаты и их обсуждение

Характеристики неактивированных волокон представлены в табл. 1.

Неактивированные УВ на основе вискозы и на основе ПАН мало отличаются друг от друга

Таблица 1. Удельная поверхность и сорбционная емкость неактивированных углеродных волокон

Характеристика материала	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Сорбционная емкость, $\text{см}^3/\text{г}$
УВ на основе вискозы	0.32	0.07
УВ на основе ПАН	0.43	0.10

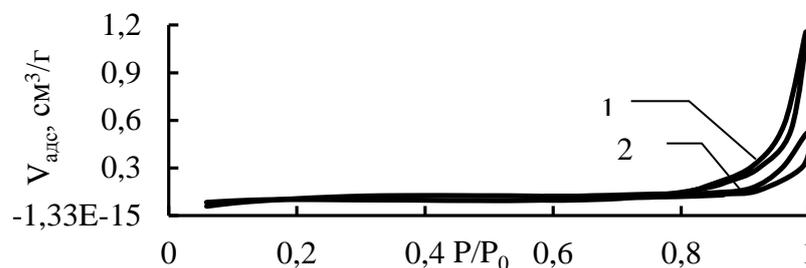


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции исходных неактивированных углеродных волокон: 1 – УВ на основе ПАН; 2 – УВ на основе вискозы.

Распределение мезопор по размерам для каждого из волокон показано на рис. 2.

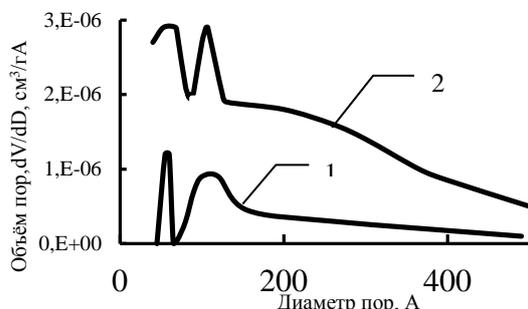


Рис. 2. Распределение относительного объема пор по диаметру для неактивированных углеродных волокон: 1 – УВ на основе ПАН; 2 – УВ на основе вискозы.

В обоих случаях можно отметить наличие нескольких максимумов, что свидетельствует о присутствии в образцах нескольких групп пор, различающихся по среднему значению диаметра. Важно отметить, что максимумы практически совпадают по значениям среднего диаметра, но общий объем мезопор УВ из вискозы ( $9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$ ) больше, чем у УВ на основе ПАН ( $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Условия проведения процесса активации УВ были подобраны таким образом, чтобы после активации УВ имело высокую удельную поверхность и сохраняло высокую механическую прочность. Ранее было установлено, что обработка углеродных волокон  $\text{CO}_2$  при  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  сопровождается недостаточным увеличением

по удельной поверхности и являются мало-пористыми веществами. Изотермы адсорбции-десорбции азота исходных волокон представлены на рис. 1. Эти изотермы относятся к 4-му типу изотерм по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДТ) [6]. На адсорбционных ветвях наблюдается медленный рост величин сорбции с увеличением относительного давления азота, а в области давлений, близких к давлению насыщения, адсорбция резко возрастает. Петля гистерезиса указывает на наличие значительного количества мезопор, в которых происходит необратимая капиллярная конденсация. В рассматриваемых изотермах петля гистерезиса соответствует типу В и характерна для материалов со щелевидной формой пор.

их удельной поверхности: от 0.5 до  $100\text{--}150 \text{ м}^2/\text{г}$  при угарах, не превышающих 50% вес. Повышение температуры активации до  $900^\circ\text{C}$  приводит к тому, что одновременно с окислением волокна протекает реакция его карбонизации. Совместное влияние двух процессов вызывает дальнейший рост удельной поверхности до  $1400\text{--}1800 \text{ м}^2/\text{г}$ , однако при этом снижается механическая прочность волокон.

Время активации было подобрано таким образом, чтобы угар составлял не более 50% от первоначальной массы образца, что необходимо для сохранения механической прочности. Влияние режимов активации на удельную поверхность УВ подробно освещено в [7, 8]. Процессы, происходящие при окислении волокон, подробно описаны в работах [1, 9–11].

По разнице веса образцов до и после активации рассчитывали скорость их окисления. При этом предполагается, что наблюдаемая скорость химической реакции соответствует истинной, а сама реакция протекает в кинетической области и не усложняется процессами массопереноса [12].

Установлено, что в выбранных условиях скорость окисления ПАН волокна ( $2.38 \cdot 10^{-5} \text{ г/г}\cdot\text{с}$ ) значительно ниже скорости окисления вискозного волокна ( $1.72 \cdot 10^{-4} \text{ г/г}\cdot\text{с}$ ). Как следствие, угар ПАН волокна составил 6.5%, а вискозного волокна – 48%.

В результате активации волокон существенно изменились значения удельной поверхности и сорбционной емкости (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики углеродных волокон после активации

Характеристика материала	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Сорбционная емкость, см <sup>3</sup> /г
УВ на основе вискозы	1879	432
УВ на основе ПАН	5.02	1.10

Причина существенного различия в значениях удельной поверхности активированных волокон на основе вискозы и на основе ПАН заключается в том, что при окислении исход-

ных волокон образуются поры с различными характеристиками. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции активированных УВ.

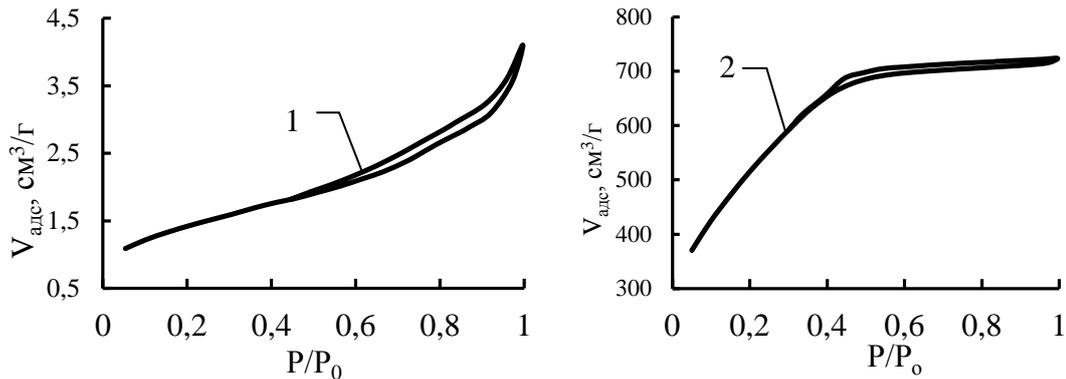


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота на активированных углеродных волокнах: 1 – УВ на основе ПАН; 2 – УВ на основе вискозы.

На изотерме адсорбции азота на активированном вискозном волокне наблюдается крутой подъем при низких относительных давлениях (менее 0.03) и наличие почти горизонтального плато, свидетельствующего о заполнении микропор адсорбатом (азотом). Такой тип изотерм характерен для физической адсорбции микропористыми телами и относится к

1-му типу по классификации БДДТ.

Внешний вид изотермы адсорбции азота на ПАН волокне в результате активации не изменился, что свидетельствует о преобладании в волокне мезопор.

В результате активации изменился характер распределения мезопор по размерам (рис. 4).

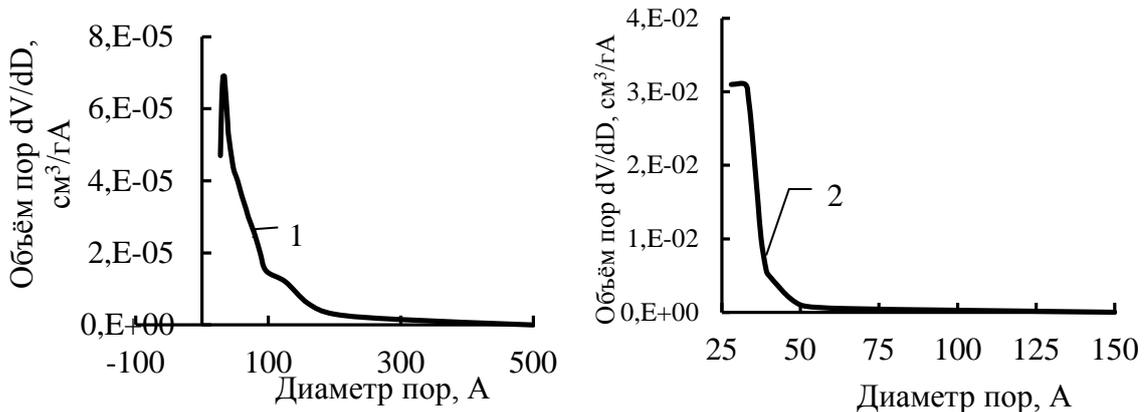


Рис. 4. Распределение относительного объема пор по диаметру для активированных углеродных волокон: 1 – УВ на основе ПАН марки УКН-5000; 2 – УВ на основе вискозы.

В табл. 3 приведена сводная информация о характере пористой структуры волокон до и после их активации.

Можно отметить, что в результате активации произошло смещение максимума распределения мезопор по диаметру в область меньших значений. Это свидетельствует о том, что при активации происходит образование новых

пор, а не развитие старых. Такой вывод подтверждается и тем, что после активации в волокнах были зафиксированы микропоры, ранее практически отсутствовавшие. Особенно это заметно для вискозного волокна.

Распределение микропор по размерам в активированных волокнах показано на рис. 5 (делалось допущение о щелевидной форме микропор).

Таблица 3. Характеристики пористой структуры углеродных волокон до и после активации

Показатель	ПАН-волокно		Вискозное волокно	
	до активации	после активации	до активации	после активации
Общий объем пор размером менее 480 Å, см <sup>3</sup> /г	3·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	9·10 <sup>-4</sup>	1.12
Средний диаметр пор, Å	352	76	248	35
Общий объем пор размером менее 20Å, см <sup>3</sup> /г	1.4·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-5</sup>	0.7
Средний диаметр пор, Å	–	5.3	–	3.7

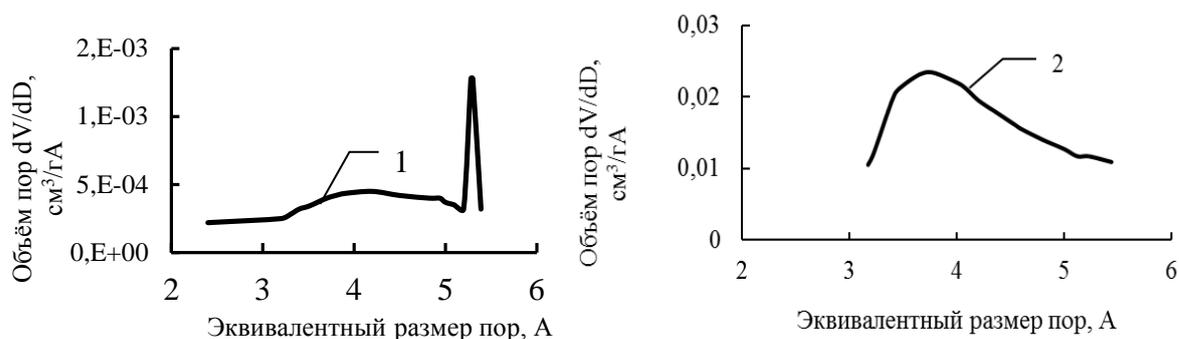


Рис. 5. Распределение относительного объема микропор по их эквивалентному размеру для активированных углеродных волокон. 1 – УВ на основе ПАН; 2 – УВ на основе вискозы.

Видно, что распределение пор по размерам для ПАН-волокна имеет четко выраженный максимум. Это говорит о том, что ПАН-волокно обладает более однородной структурой по сравнению с волокном на основе вискозы. Устойчивость этого волокна к окислению и однородность его структуры связаны с более высокой температурой графитации, чем у УВ на основе вискозы. С повышением температуры графитации число пор и доля аморфного углерода между фибриллами уменьшаются, происходит увеличение степени ориентации базисных плоскостей кристаллитов вдоль оси волокна [1]. Поэтому, в случае применения материала на основе ПАН-волокна в качестве адсорбента, устойчивость его структуры является скорее недостатком, чем достоинством, так как требует более продолжительной по времени активации при прочих равных условиях. Следует также добавить, что практически нереально

достичь у ПАН-волокон таких же значений удельной поверхности, как на УВ на основе вискозы без потери прочности.

### Выводы

В результате исследований влияния активации углеродных волокон на основе ПАН и вискозы в токе диоксида углерода на их удельную поверхность и пористую структуру установлено:

1. В процессе активации волокон изменяется их пористая структура. Образуются микропоры, а среднее значение диаметров мезопор смещается в область более низких значений.

2. Природа волокна оказывает существенное влияние на изменение удельной поверхности и пористую структуру УВ. Активированные УВ на основе вискозы имеют существенно большее значение удельной поверхности и большую долю микропор в структуре волокон.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Фиалков А.С. Углеродные материалы. – М.: Энергия, 1979. 320 с.
2. Беляева О.А., Кривцов Д.И., Габерлинг А.В. [и др.] Исследование процесса окисления полиакрилонитридных волокон // Хим. волокна. 2012. № 5. С. 7.
3. Получение и свойства углеродных волокон на основе различных видов сырья. – М.: НИИТЭХИМ, 1978. 27 с.
4. Костиков В.И. Углерод-углеродные композиционные материалы // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 5. С. 492–501.
5. Грэг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. 306 с.
6. Дубинин М.М. Основные проблемы теории физической адсорбции. – М.: Наука, 1970.
7. Горина В.А., Чеблакова Е.Г., Золкин П.И. Влияние режимов термической обработки на удельную поверхность и пористую структуру углеродных волокон на основе вискозы // Порошковая металлургия. 2012. № 4. С. 62.

8. Степашкин А.А., Чуков Д.И., Чердынцев В.В. [и др.] Поверхностная обработка углеродных волокон-наполнителей для полимерных матриц // *Материаловедение*. 2013. № 2. С. 55.
9. Фридман Л.И. // *Хим. волокна*. 2010. № 5. С. 30.
10. Бутырин Г.М. *Высокопористые углеродные материалы*. – М: Химия, 1976.
11. Shibagaki K., Motojima S. Surface properties of carbon micro-coils oxidized by a low concentration of oxygen gas // *Carbon*. 2000. V. 38. P. 2087–2093.
12. Киперман С.А. *Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций*. – М.: Наука, 1964.

## **THE INFLUENCE OF ACTIVATION ON THE SURFACE AREA AND POROUS STRUCTURE OF CARBON FIBERS BASED ON VISCOSE AND PAN (UKN-5000)**

**V.A. Gorina\*, E.G. Cheblakova\*, V.B. Peshneva**

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*\*«НИИГрафит», Moscow, 111524 Russia*

*© Corresponding author e-mail: labchim76@yandex.ru; granat@gmail.com*

*The results of a research on the influence of activation of carbon fibers in CO<sub>2</sub> current on the change in their specific adsorptive surface and porous structure are presented. The fibers under study were produced from viscose and polyacrylonitrile. It is shown that as a result of activation the specific surface of carbon fibers can be increased from 0.3 to 1900 m<sup>2</sup>/g, and the volume of porous space, from 0.1 to 400 cm<sup>3</sup>/g. It is established that the nature of the initial fiber has an essential influence on the extent of change in specific surface and porous structure. After activation fibers based on viscose have significantly greater values of specific surface and a bigger fraction of micropores in their structure than fibers based on polyacrylonitrile.*

**Key words:** *activation, surface area, sorption capacity, pore volume, pore size.*

## ВЫБОР ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ЛАТЕКСНОЙ АГГЛЮТИНАЦИИ В ПЛАШЕЧНОМ ФОРМАТЕ

**Е.В. Волкова**, аспирант, **А.Д. Лукашевич**, аспирант, **\*И.С. Левачева**,  
научный сотрудник, **\*С.М. Левачев**, доцент, **\*\*С.А. Гусев**, заведующий  
лабораторией, **И.А. Грицкова**, профессор

*кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

*\*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия*

*\*\*лаборатория Морфологии НИИ физико-химической медицины ФМБА России, Москва, 119435  
e-mail: ekaterina.vl.volkova@gmail.com*

**Показано, что при создании латексного диагностикума для проведения полуколичественного анализа в плашечном формате требуются знания о седиментационной неустойчивости дисперсных систем в гравитационном поле. Создана теоретическая модель движения полимерного носителя внутри лунки, которая продемонстрировала, что формирование сетки зацепления из полимерных микросфер при протекании реакции латексной агглютинации в V-образных лунках происходит не в объеме, а на поверхности дна лунки.**

**Ключевые слова:** реакция пассивной гемагглютинации (РПГА), реакция латексной агглютинации (РЛА), полимерные микросферы.

При проведении серологических исследований для идентификации различного рода заболеваний широко используются диагностические тест-системы, работающие по принципу реакции агглютинации [1, 2]. Работа таких диагностикумов основана на иммунохимической реакции между фиксированными на поверхность носителя антигенами (антителами) и специфичными к ним антителами (антигенами), содержащимися в исследуемых образцах. Первоначально в качестве носителей биологандов в таких диагностикумах использовали эритроциты различных видов млекопитающих и птиц [3–5]. Реакция агглютинации, в которой в качестве носителя биологанда используют эритроциты, получила название реакции гемагглютинации.

В 50-х годах прошлого столетия Д. Зингер и Ш. Плотц предложили вместо эритроцитов использовать частицы полистирольных латексов, и такая реакция стала называться реакцией латексной агглютинации [6, 7]. С тех пор было получено большое количество экспресс-диагностикумов, использующих в качестве носителей биологандов полимерные частицы, отличающиеся природой, размерами и свойствами поверхности [1, 2, 8, 9]. Несомненными достоинствами латексных экспресс-тестов является короткое время постановки реакции (от 2 до 10 минут) и отсутствие необходимости в специальном оборудовании. Недостатком является их использование только для проведения качественного анализа.

Несмотря на большое количество проведенных исследований, во многих странах до сих пор продолжают применять диагностические тест-системы, использующие в качестве носителей биологандов эритроциты различных

видов. Это, в основном, относится к серологическим исследованиям, проводимым в плашечном формате. В России производят гемагглютинационные тесты (на основе реакции пассивной гемагглютинации, или РПГА-тесты) для диагностики таких заболеваний, как дифтерия, столбняк, сифилис, дизентерия, коклюш, бруцеллез, брюшной тиф и др.

Производство РПГА-тест-систем и обеспечение их устойчивости во время хранения сопряжено с рядом трудностей, вызванных применением в качестве носителей биологандов эритроцитов. Эритроциты получают из крови млекопитающих или птиц, содержание которых на специализированных фермах является трудоемким и дорогостоящим. Являясь биологическим материалом, эритроциты трудно поддаются стандартизации при изготовлении диагностикумов.

Современным решением всех проблем, связанных с использованием эритроцитов, является применение в качестве носителей биологандов полимерных микросфер.

Трудность замены эритроцитов на полимерные микросферы в таких диагностикумах определяется рядом причин, в первую очередь, особенностью регистрации результатов реакции в V-образных лунках иммунологического планшета. Учет результатов серологической реакции проводят по виду преципитата, формирующегося после осаждения частиц носителя биологанда на дно лунки. Поэтому разработка латексного диагностикума для постановки серологического исследования в иммунологическом планшете требует определения не только оптимального количества иммобилизуемого на поверхность полимерного носителя биологанда, но и нахождения оптимальных свойств и раз-

мера частиц самого носителя. Кроме того, необходимы знания о седиментационной неустойчивости дисперсных систем в гравитационном поле и создание теоретической модели движения полимерного носителя внутри лунки. Только такой комплексный подход позволит создать эффективные латексные диагностикумы для проведения полуколичественного анализа в планшетном формате.

В связи с этим целью данного исследования являлось определение оптимальных характеристик полимерных дисперсий (природы полимерного материала, размера полимерных микросфер, рабочей концентрации полимерной дисперсии, количества полимерного материала в одной пробе), определяющих возможность их применения в качестве носителей биоллигандов при проведении реакции латексной агглютинации в планшетном формате.

### Результаты и их обсуждение

Замена эритроцитов на полимерные носители при разработке диагностических тест-систем, работающих по принципу реакции агглютинации, требует оценки оптимального размера и плотности используемых полимерных частиц.

Выбор полимерного материала и размера полимерного носителя непосредственно зависит от требуемых скоростей оседания полимерных частиц, значения которых определяются способом постановки реакции латексной агглютинации. Эти скорости можно определить, изучая оседание эритроцитов, которые используются в качестве носителей биомолекул в РПГА-тестах. При постановке РПГА в планшетном формате время от момента постановки реакции до момента регистрации результатов проводимого анализа может колебаться от 1 до 3 ч в зависимости от используемых эритроцитов. Наибольшее применение при разработке РПГА-тестов нашли эритроциты барана, имеющие округлую форму и средний диаметр 4.3 мкм, и кур, имеющие овальную форму и средний размер 7.5×12.0 мкм. Из литературных данных известно, что плотность эритроцитов млекопитающих варьирует в диапазоне  $\rho = 1.11\text{--}1.13$  г/мл. Для теоретического расчета скорости оседания таких эритроцитов в воде (с плотностью  $\rho_0 = 1000$  г/л и вязкостью  $\eta = 0.001$  Па×с) может быть использована формула (1), согласно которой скорость оседания эритроцитов барана составляет 3.3 мм/ч, а эритроцитов кур – 7.9 мм/ч:

$$v = \frac{gd^2}{18\eta}(\rho - \rho_0) \quad (1)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения;  $d$  – диаметр частиц;  $\eta$  – вязкость среды;  $\rho$  – плотность частиц;  $\rho_0$  – плотность среды.

Таким образом, значения скоростей оседания полимерных частиц должны находиться в

пределах 3–8 мм/ч. Применение в качестве носителей биоллигандов полимерных частиц, седиментирующих со скоростью более 8 мм/ч, может повлиять на чувствительность диагностической тест-системы, так как при высокой скорости седиментации носителя не успевает протекать реакция аффинного связывания антиген–антитело. Если же полимерные частицы носителя биоллигандов будут седиментировать со скоростью менее 3 мм/ч, то это будет приводить к значительному увеличению времени от момента постановки реакции до момента считывания результатов.

На рис. 1 представлена область допустимых значений плотностей и соответствующих им размеров полимерных микросфер, удовлетворяющих данному требованию, которая показывает, что при замене эритроцитов млекопитающих, например, на полистирольные частицы с плотностью 1.050 г/мл их диаметр должен колебаться в интервале от  $d_1 = 5.5$  мкм до  $d_2 = 9.0$  мкм.

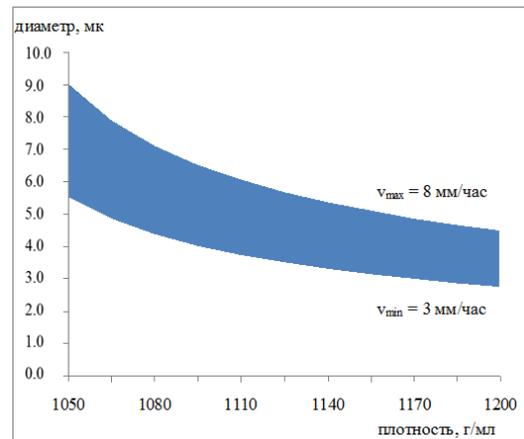


Рис. 1. Диапазон значений диаметров и плотностей полимерных частиц, обеспечивающий скорость седиментации от 3 до 8 мм/ч.

Для расчета максимальной концентрации суспензии, позволяющей избежать спонтанной агрегации частиц в объеме реакционной системы, заполняющей лунку планшета, то есть сохранять индивидуальность каждой из полимерных частиц в указанный период времени, можно использовать уравнение Смолуховского:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kN} \quad \left(k = \frac{4k_B T}{3\eta}\right), \quad (2)$$

где  $N$  – численная концентрация частиц;  $k_B$  – константа Больцмана;  $T$  – температура;  $\eta$  – вязкость раствора.

На рис. 2 представлена зависимость времени сохранения индивидуальности частиц от их количества в системе, рассчитанная по уравнению Смолуховского, для полистирольных частиц двух диаметров:  $d_1 = 5.5$  мкм и  $d_2 = 9.0$  мкм.

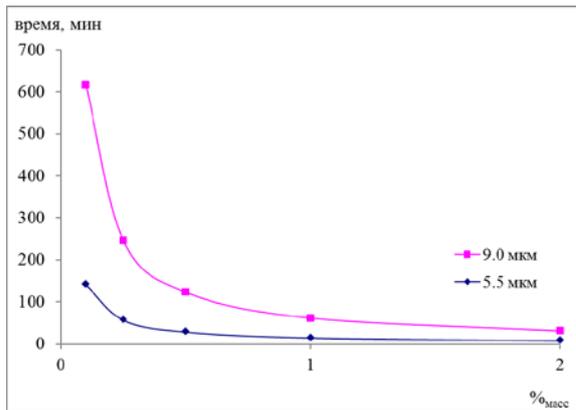


Рис. 2. Зависимость полупериода коагуляции полистирольных частиц диаметром  $d_1 = 5.5$  мкм и  $d_2 = 9.0$  мкм от их массовой концентрации в суспензии.

Расчетные данные показывают, что суспензия полистирольных частиц со средним диаметром  $d_2 = 9.0$  мкм сохраняет устойчивость в течение не менее 120 мин, если массовая доля частиц в единице объема суспензии не превышает 0.5% мас., а суспензия полистирольных частиц со средним диаметром  $d_1 = 5.5$  мкм – 0.1% мас.

Для определения объема полимерной суспензии с заданной концентрацией для внесения в лунку иммунологического планшета при проведении реакции латексной агглютинации следует рассмотреть процессы, протекающие в лунке от момента постановки реакции до момента считывания результатов. Постановку реакции агглютинации проводят в иммунологических планшетах с V-образными лунками. По заявляемым техническим характеристикам, соответствующим статистически достоверным проведенным измерениям используемых образцов планшетов, диаметр таких лунок равен 6 мм, угол наклона дна лунки  $45^\circ$ , объем лунки  $\sim 0.220$  мл. Движение частицы носителя в такой лунке можно разложить на две составляющие: седиментацию в объеме жидкости и движение по наклонной поверхности дна лунки.

Предположим, что частицы полимерного

носителя, сенсibilизированные молекулами антигена, вносят в образец, содержащий искомым антитела. Вследствие большого размера полимерные частицы будут поступательно перемещаться в объеме жидкости под действием силы тяжести. Данный процесс будет сопровождаться аффинным связыванием молекул антигена, расположенных на поверхности носителя, и молекул антитела, находящихся в исследуемом образце.

При соблюдении рассчитанного по уравнению Смолуховского предельного значения концентрации полимерной суспензии, полимерные частицы будут седиментировать в реакционном объеме одиночно, поэтому седиментацию полимерных частиц в гравитационном поле будет сопровождать только образование комплексов антиген–антитело на поверхности носителя.

Для обеспечения условий эффективного взаимодействия антигена с антителом, реакционная система должна подвергаться инкубированию в течение не менее 30 мин. Это время необходимо для диффузии антитела к поверхности полимерной микросферы, на которой иммобилизован антиген, ориентации антитела в пространстве для обеспечения иммунологической реакции и для самого взаимодействия антитела с антигеном.

Тогда образование сетки зацепления между частицами будет происходить во время движения таких частиц по дну лунки. Сформировавшийся таким образом слой агглютината, равномерно распределенный по дну лунки («зонтик» – рис. 3), свидетельствует о протекании реакции латексной агглютинации.

В том случае, если частицы полимерного носителя, сенсibilизированные молекулами антигена, вносят в образец, не содержащий специфичных антитела, формирование сетки зацепления между частицами не протекает, и в центре дна лунки формируется компактный осадок на чистом фоне («пуговка» – рис. 3).

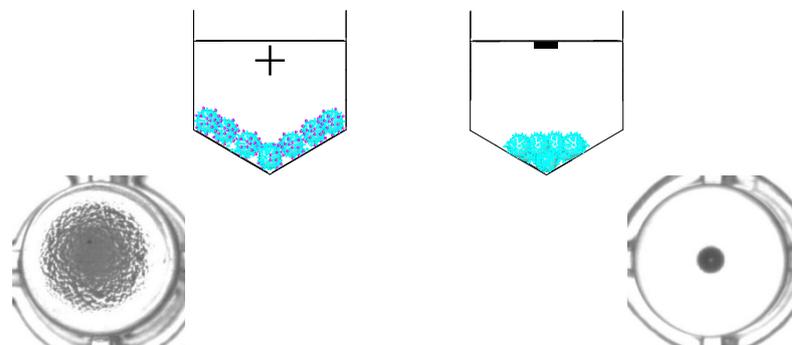


Рис. 3. Расположение полимерных микросфер при положительном (слева) и отрицательном (справа) результатах реакции латексной агглютинации.

Для удобства и однозначности регистрации «отрицательных» результатов реакции латексной агглютинации диаметр формирующейся пуговки не

должен быть меньше 1 мм. Таким образом, минимальное количество полимерного материала, находящегося в лунке при постановке реакции

латексной агглютинации, определяется минимальным размером визуально детектируемой «пуговки», формирующейся при отрицательной реакции латексной агглютинации.

Объем формирующейся пуговки диаметром 1 мм, рассчитанный по формуле объема конуса с диаметром основания 1 мм и высотой 0.5 мм, составляет  $V = 1.31 \cdot 10^8$  мкм<sup>3</sup>. С учетом того, что максимальная плотность упаковки шаров в пространстве не превышает 74%, то объем пуговки, занятый частицами, составит:  $V = 9.69 \cdot 10^7$  мкм<sup>3</sup>.

При плотности полистирола 1.050 г/мл, данный объем соответствует массе частиц  $m = 0.102$  мг.

При внесении данного количества полимерного материала в лунку иммунологического планшета с исследуемым образцом, содержащим искомым антителом, на дне лунки будет формироваться сетка зацепления из полимерных микросфер. Учитывая площадь дна лунки, можно определить количество формирующихся в данном случае слоев.

Площадь дна лунки, рассчитанная по формуле площади боковой поверхности конуса, составляет  $S = 4 \cdot 10^7$  мкм<sup>2</sup>. Площадь поверхности, занятой плотноупакованными частицами, составляет 90.69%, поэтому площадь дна V-образной лунки, на которой будут расположены частицы, составит:  $S = 3.63 \cdot 10^7$  мкм<sup>2</sup>.

Площадь, приходящаяся на одну частицу, можно вычислить как площадь круга:  $s_{(d1 = 5.5 \text{ мкм})} = 23.7$  мкм<sup>2</sup> и  $s_{(d2 = 9.0 \text{ мкм})} = 63.6$  мкм<sup>2</sup>. Рассчитанное минимальное количество частиц занимает площадь:  $s_{(d1 = 5.5 \text{ мкм})} = 2.34 \cdot 10^7$  мкм<sup>2</sup> и  $s_{(d2 = 9.0 \text{ мкм})} = 1.61 \cdot 10^7$  мкм<sup>2</sup>. Сравнение полученных площадей с площадью дна лунки показывает, что при данном количестве частиц в положительной реакции латексной агглютинации на дне лунки формируется монослой частиц.

Объединяя полученные расчеты, можно

сделать вывод, что объем полистирольной суспензии со средним диаметром частиц, например, 5.5 мкм в лунке иммунологического планшета должно составлять не менее 100 мкл 0.1% суспензии. При содержании в лунке иммунологического планшета полистирольных частиц в меньшем количестве будет затруднена интерпретация результатов реакции латексной агглютинации, так как уменьшение количества полимерного носителя приведет к уменьшению размеров «пуговки» и, как следствие, трудности различия невооруженным глазом результатов положительной реакции латексной агглютинации («зонтика») и отрицательной («пуговки»).

При внесении рассчитанного количества полимерного носителя, сенсibilизированного антигеном (антителом), в исследуемый образец, содержащий антитела (антигены), агглютинация полимерных частиц в объеме лунки будет исключена, а реакция латексной агглютинации будет протекать на поверхности дна лунки, сопровождаясь образованием на дне лунки монослойной сетки зацепления из полимерных микросфер.

При внесении рассчитанного количества полимерного материала в исследуемый образец, не содержащий искомого антитела (антигены), будет происходить образование легко регистрируемого осадка диаметром 1 мм, соответствующего отрицательному результату реакции латексной агглютинации.

Таким образом, в работе проведен поиск критериальных значений параметров реакционной системы, относящихся к характеристикам полимерного носителя биологандов. Данные рассуждения представлены на примере полистирольных микросфер известной плотности и могут быть использованы для полимерных микросфер другой природы при учете их плотности.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Walory J., Grzesiowski P., Hryniewicz W. Comparison of four serological methods for the detection of diphtheria anti-toxin antibody // J. Immunol. Methods. 2000. V. 245. P. 55–65.
2. Watkins-Riedel T., Stanek G., Daxboeck F. Comparison of SeroMP IgA with four other commercial assays for serodiagnosis of *Mycoplasma pneumonia* // Diagn. Microbiol. & Infect. Dis. 2001. V. 40. P. 21–25.
3. Hirst G.K. The quantitative determination of influenza virus and antibodies by means of red cell agglutination // J. Exp. Medicine. 1942. V. 75. P. 49–64.
4. Svartz N., Schlossmann K. The hemagglutination test with sensitized sheep cells in rheumatoid arthritis and some other disease // Acta Med. Scandinav. 1952. V. 142. P. 420–432.
5. Rathlev T. Haemagglutination test utilizing pathogenic *Treponema pallidum* for the serodiagnosis of syphilis // Brit. J. Vener. Dis. 1967. V. 43. P. 181–185.
6. Singer J.M., Plotz C.M. The latex fixation test: I. Application to the serologic diagnosis of rheumatoid arthritis // Am. J. Med. 1956. V. 21. P. 888–892.
7. Plotz C.M., Singer J.M. The latex fixation test: II. Results in rheumatoid arthritis // Am. J. Med. 1956. V. 21. P. 893–896.
8. Abdoel T.H., Smits H.L. Rapid latex agglutination test for the serodiagnosis of human brucellosis // Diagn. Microbiol. & Infect. Dis. 2007. V. 57. P. 123–128.

9. Станишевский Я.М., Грицкова И.А., Прокопов Н.А., Кравцов Э.Г., Волина Е.Г., Лобанов А.Н., Григорьевская И.И. Получение антительных диагностических тест-систем заданной специфичности // Биотехнология. 2003. № 3. С. 81–85.

## CHOOSING POLYMER MICROSPHERES FOR CARRYING OUT THE LATEX AGGLUTINATION REACTION IN PLATES

**E.V. Volkova<sup>®</sup>, A.D. Lukashevich, I.S. Levacheva\*, S.M. Levachev\*, S.A. Gusev\*\*, I.A. Gritskova**

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571, Russia*

*\*Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 11991 Russia*

*\*\*Laboratory of Morphology, Scientific Research Institute of Physical-Chemical Medicine, Moscow, 119435 Russia*

*<sup>®</sup>Corresponding author e-mail: [ekaterina.vl.volkova@gmail.com](mailto:ekaterina.vl.volkova@gmail.com)*

*Serological tests based on an agglutination reaction are commonly applied in clinical laboratories for the diagnosis of various infectious diseases. There is a wide selection of microsphere-based diagnostic agglutination tests (yes/no results) and assays (quantitative results) worldwide. However, due to rapidity and no need for special equipment passive hemagglutination tests are still the most frequently used routine tests in Russia. These hemagglutination tests are run in 96-well microplates with V-shaped bottoms. The substitution of red blood cells for polymer microspheres in such semi-quantitative tests is difficult due to a number of reasons. When choosing the appropriate microspheres for rapid passive latex agglutination tests, it is important to consider such variables as their size (and size distribution), density and colloidal stability.*

*In our study we showed the development of rapid (1-3 hours) passive latex agglutination tests based on the knowledge of sedimentation stability of polymer suspensions. We studied sedimentation rates of sheep and chicken erythrocytes used in passive hemagglutination tests and identified the required intervals of sedimentation rate for polymer microspheres. Based on these dates a theoretical model of polymer microsphere motion within a V-shaped well was proposed, which revealed that the formation of a lattice in the passive latex agglutination reaction takes place not in the volume of the well, but on the surface of the well bottom.*

**Key words:** *passive hemagglutination reaction, passive latex agglutination reaction, polymer microspheres.*

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-МЕТИЛАНИЛИНА

Я.О. Межуев, докторант, Ю.В. Коршак, профессор, И.С. Страхов, аспирант, М.И. Штильман, профессор, Т.А. Ваграмян, заведующий кафедрой

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Москва, 125047 Россия

e-mail: valsorja@mail.ru

**И**сследована кинетика окислительной полимеризации 2-метиланилина в солянокислом водном растворе в присутствии пероксидисульфата аммония в качестве окислителя. Показано наличие автокатализа, предложен механизм реакции. На основании механизма построена кинетическая модель окислительной полимеризации 2-метиланилина, находящаяся в удовлетворительном соответствии с результатами эксперимента.

**Ключевые слова:** полимеризация, 2-метиланилин, окисление, кинетика, механизм, константа скорости.

### Введение

Несмотря на существенный прогресс в области изучения механизма окислительной полимеризации анилина, в литературе не существует единой точки зрения на механизм этой реакции, а существующие концепции часто противоречивы [1–4]. Кроме того, кинетика и механизм окислительной полимеризации производных анилина изучена недостаточно. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики окислительной полимеризации структурного аналога анилина – 2-метиланилина под действием пероксидисульфата аммония в солянокислом водном растворе.

Известно, что полианилин и его производные нерастворимы в реакционной среде [1], что обуславливает необходимость учета гетерогенного течения процесса в кинетической модели в явном виде. Ранее было показано, что автокатализ в условиях окислительной полимеризации анилина связан с образованием хинондииминных фрагментов в его цепи, оказывающих каталитическое действие, что, как предполагают авторы, связано с образованием комплекса с переносом заряда между мономером и хинондииминными фрагментами на поверхности агрегатов олигомеров полианилина [2–4]. Аналогичный механизм предполагается справедливым и в отношении окислительной полимеризации 2-метиланилина, что впервые показано в настоящей работе.

### Экспериментальная часть

Кинетику окислительной полимеризации 2-метиланилина исследовали потенциометрически с помощью рН-метра «Экотест 2000».

В реакторе на 250 мл в 50 мл 0.2 М раствора соляной кислоты растворяли 1.07 г (0.01 моль) 2-метиланилина и продували полученную смесь аргоном. Готовили три таких раствора. Также готовили три раствора 4.56 г (0.02 моль) пероксидисульфата аммония в 50 мл дважды дистиллированной воды. Далее растворы термостатировали в течение 30 мин при температурах

30, 35 и 40°C, предварительно внося электрод рН-метра в раствор, содержащий солянокислый 2-метиланилин. По истечении 30 мин убеждались в установлении требуемой температуры растворов мономера и окислителя путем ее измерения термометром.

Далее раствор окислителя приливали к раствору мономера в реакторе и отмечали значения рН реакционной среды до установления постоянной величины.

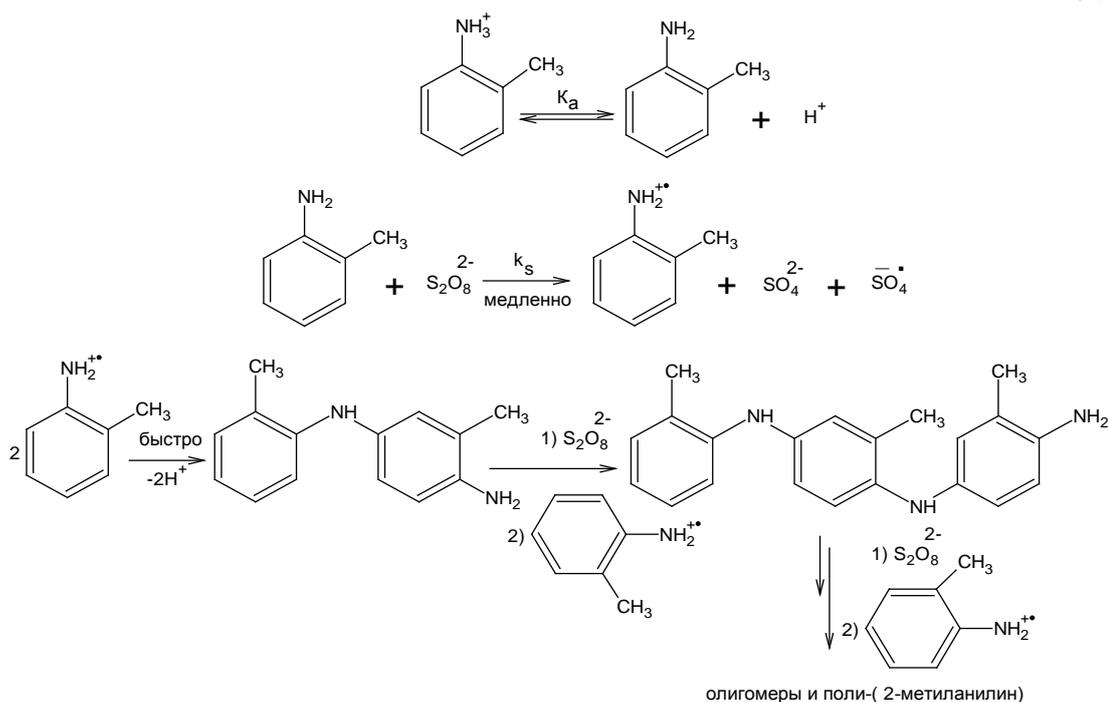
### Результаты и их обсуждение

Окислительная полимеризация 2-метиланилина начинается со стадии медленного одноэлектронного переноса с молекулы 2-метиланилина на пероксидисульфат-ион с образованием катион-радикала 2-метиланилина, который далее быстро рекомбинирует с образованием димера (схема 1). Димер далее вступает в акт одноэлектронного переноса с образованием соответствующего катион-радикала, который быстро рекомбинирует с катион-радикалом мономера с образованием тримера, и т. д. Рост цепи полианилина рекомбинацией катион-радикалов  $n$ -меров анилина с катион-радикалами анилина в настоящее время надежно установлен и представляется очевидным также для случая окислительной полимеризации 2-метиланилина [5–7].

Общеизвестно, что в одноэлектронном переносе участвует только непротонированная форма ароматических аминов, а скорость одноэлектронного переноса подчиняется уравнению (1) [5, 7, 8]:

$$W_s = k_s[MAN][Ox] = K_a k_s[MANH^+][Ox]/[H^+], \quad (1)$$

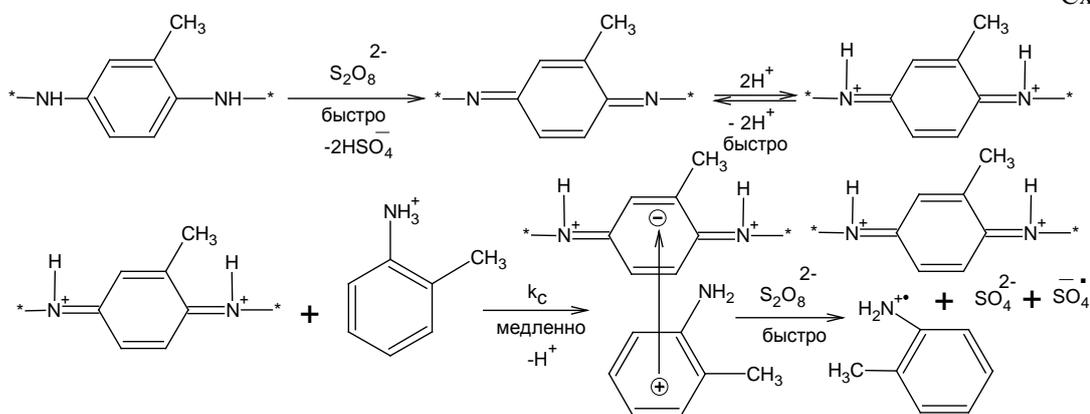
где:  $k_s$  – константа скорости одноэлектронного переноса с молекулы 2-метиланилина на пероксидисульфат-ион;  $[MAN]$  – текущая концентрация 2-метиланилина;  $[Ox]$  – текущая концентрация окислителя (пероксидисульфата аммония);  $[H^+]$  – текущая концентрация протонов;  $[MANH^+]$  – концентрация протонированной формы 2-метиланилина;  $K_a$  – константа кислотности катиона 2-метилфениламмония.



Далее, по аналогии с механизмом окислительной полимеризации анилина, предполагается, что аминокбензойные фрагменты олигомеров 2-метиланилина подвержены быстрому окислению до электронодефицитных хинондииминных фрагментов, которые, как ранее показали авторы, медленно образуют комплекс с переносом заряда (КПЗ) с электроноизбыточным мономером [2, 4]. Возникновение час-

тичного положительного заряда на бензойном кольце 2-метиланилина в КПЗ является причиной дальнейшего быстрого окисления КПЗ отрицательно заряженным пероксидисульфат-ионом с образованием катион-радикала 2-метиланилина и высвобождением хинондииминного фрагмента, что и объясняет наличие автокатализа (схема 2).

Схема 2



Так как олигомеры 2-метиланилина, начиная с тетрамера, нерастворимы в реакционной среде [1], то большая часть хинондииминных фрагментов, доступных для комплексообразования с мономером, находится на поверхности агрегатов олигомеров 2-метиланилина. Допуская, что адсорбционное равновесие устанавливается быстро, а скорость десорбции продуктов окисления КПЗ высока, принимая лимитирующей стадией взаимодействие с образованием КПЗ в адсорбционном слое, наблюдаемая скорость комплексообразования подчиняется уравнению (2):

$$W_c = k\theta_{равн}S/V = k\theta_{равн}N4\pi r^2/V, \quad (2)$$

где:  $k$  – константа скорости взаимодействия адсорбированного мономера с электронодефицитными фрагментами цепей, расположенными на поверхности агрегатов олигомеров 2-метиланилина;  $\theta_{равн}$  – равновесная степень заполнения поверхности мономером;  $S$  – суммарная поверхность агрегатов олигомеров в системе;  $N$  – число частиц дисперсной фазы (агрегатов олигомеров 2-метиланилина);  $r$  – средний эквивалентный радиус одного агрегата.

Степень заполнения поверхности ( $\theta_{\text{равн}}$ ) рассчитывается по уравнению Лэнгмюра (3), а число частиц (агрегатов олигомеров 2-метиланилина) очевидно пропорционально количеству прореагировавшего мономера и подчиняется уравнению (4):

$$\theta_m = K[MANH^+]/(1 + K[MANH^+]), \quad (3)$$

$$N = m/m_p = 3([MANH^+]_0 - [MANH^+])VM/(4\pi\rho r^3), \quad (4)$$

где:  $K$  – константа адсорбционного равновесия;  $m$  – суммарная масса всех частиц  $n$ -меров 2-метиланилина;  $m_p$  – средняя масса одного агрегата;  $\rho$  – плотность поли(2-метиланилина);  $M$  – молекулярная масса мономера.

Подставляя уравнения (3) и (4) в уравнение (2) и вводя константу скорости комплексообразования ( $k_c = 3KkM/(\rho r)$ ), получим уравнение (5) для расчета скорости комплексообразования ( $W_c$ ):

$$W_c = k_c([MANH^+]_0[MANH^+][MANH^+]/(1 + K[MANH^+])). \quad (5)$$

При выводе уравнения (5) допускаем, что в процессе окислительной полимеризации 2-метиланилина средний размер агрегатов, активных в полимеризации (агрегаты малых размеров), сохраняется почти постоянным значительное время, а увеличивается лишь их концентрация.

Общая скорость окислительной полимеризации 2-метиланилина ( $W$ ) является суммой скоростей медленных стадий одноэлектронного переноса ( $W_s$ ) и комплексообразования ( $W_c$ ) и подчиняется уравнению (6):

$$W = K_s k_s [MANH^+][Ox]/[H^+] + k_c([MANH^+]_0 - [MANH^+])[MANH^+]/(1 + K[MANH^+]). \quad (6)$$

Скорость одноэлектронного переноса ( $W_s$ ), согласно уравнению (1), быстро убывает с увеличением конверсии мономера за счет увеличения кислотности среды и значительна лишь в начальный момент времени. Последнее позволяет принять ее величиной практически постоянной в начальный момент времени и пренебрежимо малой уже при невысоких конверсиях мономера (менее 1%). С учетом этого допущения уравнение (6) можно трансформировать в более простое уравнение (7), которое может быть проинтегрировано аналитически:

$$W = -d[MANH^+]/dt = W_s + k_c([MANH^+]_0 - [MANH^+])[MANH^+]/(1 + K[MANH^+]). \quad (7)$$

С целью проверки адекватности уравнения (7) экспериментальным данным была проведена окислительная полимеризация 2-метиланилина под действием пероксидисульфата аммония в солянокислом водном растворе при трех различных температурах. Экспериментальные зависимости рН реакционной среды от времени приведены на рис. 1.

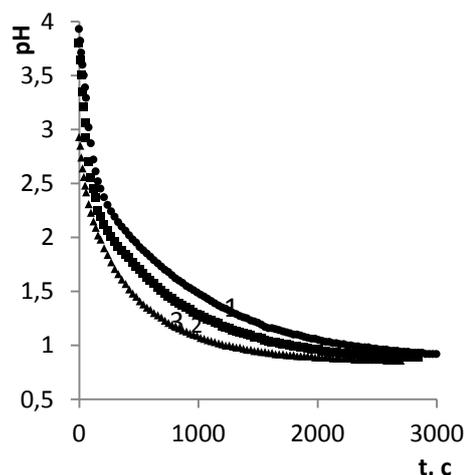


Рис. 1. Экспериментальные зависимости рН реакционной среды от времени в процессе окислительной полимеризации 2-метиланилина при различных температурах: 1 – 30°C; 2 – 35°C; 3 – 40°C.

Текущие концентрации 2-метиланилина в любой момент времени могут быть рассчитаны, исходя из рН реакционной системы по уравнению (8):

$$[MANH^+] = [MANH^+]_0 - (10^{pH} - [H^+]_0)/g, \quad (8)$$

где:  $[MANH^+]_0$ ,  $[MANH^+]$  – начальная и текущая концентрации солянокислого 2-метиланилина;  $g = ([H^+]_k - [H^+]_0)/[MANH^+]_0$  – количество протонов, выделяющихся на один моль вступившего в реакцию солянокислого 2-метиланилина;  $[H^+]_0$ ,  $[H^+]_k$  – начальная и конечная концентрации протонов в реакционной системе.

Если адсорбция 2-метиланилина на поверхности частиц олигомеров 2-метиланилина протекает с высокой константой адсорбционного равновесия ( $K$ ), так что выполняется условие  $1 \ll K[MANH^+]$ , то уравнение (7) можно упростить и, вводя обозначение  $k_{CI} = k_c/K$ , записать уравнение (9), описывающее кинетику окислительной полимеризации 2-метиланилина как автокаталитического гетерогенного процесса первого порядка:

$$-d[MANH^+]/dt = W_s + k_{CI}([MANH^+]_0 - [MANH^+]), \quad (9)$$

где  $k_{CI}$  – константа скорости комплексообразования первого порядка.

Показано, что кинетика окислительной полимеризации анилина подчиняется уравнению (9), однако его применение по отношению к окислительной полимеризации 2-метиланилина не приводит к удовлетворительному согласию с результатами эксперимента. Однако если допустить справедливость неравенства (10),

$$K[MANH^+] \ll 1 \quad (10)$$

то экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с уравнением (7).

С учетом неравенства (10) кинетическое уравнение (7) приобретает вид (11):

$$-d[MANH^+]/dt = W_s + k_{c2}([MANH^+]_0 - [MANH^+])[MANH^+], \quad (11)$$

где  $k_{c2}$  – константа скорости комплексообразования второго порядка.

Справедливость неравенства (10) свидетельствует о меньшей константе адсорбционного равновесия 2-метиланилина по сравнению с анилином на поверхности агрегатов олигомеров и выражается в изменении порядка скорости комплексообразования с первого для анилина [4] на второй для 2-метиланилина. Уменьшение константы адсорбционного равновесия для 2-метиланилина, вероятно, связано с возникновением стерического барьера адсорбции благодаря наличию метильной группы, как в составе мономера, так и его олигомеров.

Интегрируя дифференциальное уравнение (11) в пределах от  $[MANH^+]_0$  до  $[MANH^+]$  и от 0 до  $t$ , с учетом неравенства

$$W_s \ll k_{c2}([MANH^+]_0 - [MANH^+])[MANH^+] \text{ при } t > 0, \text{ получаем расчетное уравнение (12):}$$

$$\ln\left(\frac{[MANH^+]_0 - [MANH^+]}{[MANH^+]}\right) = a + k_{c2}[MANH^+]_0 t, \quad (12)$$

где:

$$a = \ln\left(\frac{([MANH^+]_0^2 + 4W_s/k_{c2})^{1/2} - [MANH^+]_0}{([MANH^+]_0^2 + 4W_s/k_{c2})^{1/2} + [MANH^+]_0}\right). \quad (13)$$

Значения констант скоростей комплексообразования ( $k_{c2}$ ) были определены по тангенсу угла наклона прямых в координатах « $\ln\left(\frac{[MANH^+]_0 - [MANH^+]}{[MANH^+]}\right) - t$ » (рис. 2), а значения скоростей одноэлектронного переноса ( $W_s$ ) могут быть рассчитаны из величины отрезка ( $a$ ), отсекаемого на оси ординат, по уравнению (14):

$$W_s = (k_{c2}[MANH^+]_0^2/4)((1 + e^a)^2/(1 - e^a)^2 - 1). \quad (14)$$

Константы скорости одноэлектронного переноса ( $k_s$ ) были рассчитаны по уравнению (15), которое получено комбинацией уравнений (14) и (1). При вычислении констант скоростей одноэлектронного переноса, значения  $pK_a$  катиона 2-метилфениламмония при температурах 30, 35 и 40°C были приняты равными 4.36, 4.27 и 4.19 соответственно [9]:

$$k_s = (k_{c2}[MANH^+]_0[H^+]_0/(4K_a[Ox]_0)) \times ((1 + e^a)^2/(1 - e^a)^2 - 1). \quad (15)$$

Экспериментальные данные по текущей концентрации 2-метиланилина в процессе его окислительной полимеризации в водном растворе обнаруживают линейность в координатах « $\ln\left(\frac{[MANH^+]_0 - [MANH^+]}{[MANH^+]}\right) - t$ » в соответствии с уравнением (12), как показано на рис. 2.

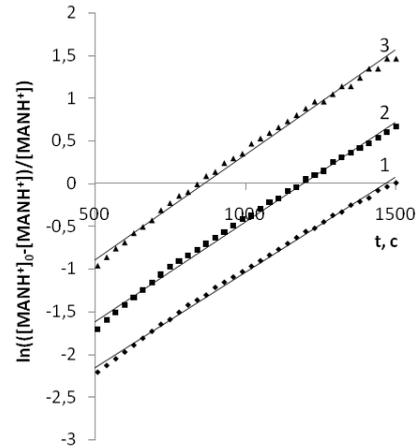


Рис. 2. Экспериментальные данные по текущей концентрации 2-метиланилина в координатах « $\ln\left(\frac{[MANH^+]_0 - [MANH^+]}{[MANH^+]}\right) - t$ » при различных температурах: 1 – 30°C; 2 – 35°C; 3 – 40°C.

Константы скорости комплексообразования в условиях окислительной полимеризации 2-метиланилина в водном растворе составляют  $2.23 \cdot 10^{-2}$ ,  $2.32 \cdot 10^{-2}$  и  $2.44 \cdot 10^{-2}$  л/(моль·с) при температурах 30, 35 и 40°C соответственно, энергия активации комплексообразования составляет  $7 \pm 2$  кДж/моль. Константы скорости одноэлектронного переноса ( $k_s$ ) составляют  $8.8 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.7 \cdot 10^{-2}$  и  $4.1 \cdot 10^{-2}$  л/(моль·с) при температурах 30, 35 и 40°C соответственно. Энергия активации одноэлектронного переноса с молекулы 2-метиланилина на пероксидисульфат-ион в водном растворе весьма высока и составляет  $122 \pm 17$  кДж/моль, что, вероятно, связано с электростатическим отталкиванием электроноизбыточного 2-метоксианилина и отрицательно заряженного пероксидисульфат-иона в переходном состоянии, а также с дополнительными стерическими препятствиями, создаваемыми метоксигруппой, находящейся в *орто*-положении по отношению к реакционному центру.

Экспериментальные и теоретические кинетические кривые, полученные для случая окислительной полимеризации 2-метоксианилина в водном растворе, находятся в хорошем соответствии вплоть до высоких значений конверсии мономера и приведены на рис 3.

Соответствие экспериментальных и теоретических кинетических кривых, по крайней мере, не противоречит предложенному механизму. Справедливость предположения об образовании комплекса с переносом заряда между 2-метиланилином и хинондииминными фрагментами полимерной цепи также согласуется с малой энергией активации комплексообразования (7 кДж/моль) по сравнению с энергией активации одноэлектронного переноса (122 кДж/моль).

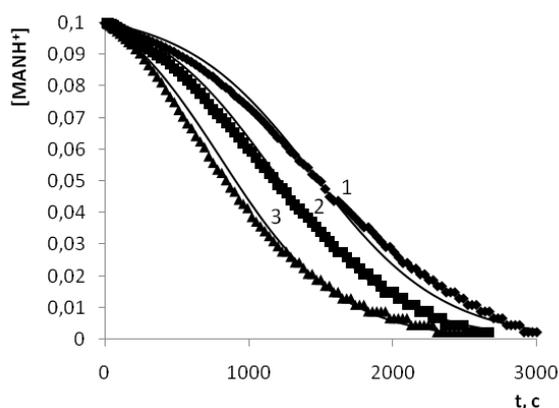


Рис. 3. Теоретические (ровные линии) и экспериментальные кинетические кривые в условиях окислительной полимеризации 2-метиланилина в 0.1 М водном растворе в присутствии 2-х-кратного мольного избытка пероксидисульфата аммония: 1 – 30°C; 2 – 35°C; 3 – 40°C.

### Выводы

Показано наличие автокатализа в условиях окислительной полимеризации 2-метиланилина в солянокислом водном растворе под действием пероксидисульфата аммония в качестве окислителя.

Предложен механизм окислительной полимеризации 2-метиланилина, включающий образование комплекса с переносом заряда между мономером и хинондииминными фрагментами полимерной цепи.

На основании предложенного механизма построена кинетическая модель окислительной полимеризации 2-метиланилина с учетом гетерогенного течения процесса, а также определены константы скорости и энергии активации одноэлектронного переноса с молекулы 2-метиланилина на пероксидисульфат-ион и комплексообразования.

Установлена справедливость предложенной кинетической модели вплоть до высоких значений конверсии 2-метиланилина.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Wei Y., Tang X., Sun Y. A study of the mechanism of aniline polymerization // J. Polymer. Sci. 1989. V. 27. P. 2385–2396.
2. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. Новые аспекты механизма окислительной полимеризации анилина // Пластические массы. 2011. № 3. С. 26–31.
3. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. Кинетика окисления аминокислотных фрагментов в условиях окислительной полимеризации // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 2. С. 83–86.
4. Mav I., Zigon M. <sup>1</sup>H NMR study of the kinetics of substituted aniline polymerization // J. Polymer. Sci. 2001. V. 39. P. 2471–2481.
6. Wei Y., Sun Y., Tang X. Auto-acceleration and kinetics of electrochemical polymerization of aniline // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4878–4881.
7. Gospodinova N., Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Poly-aniline // Prog. Polymers. Sci. 1998. V. 23. P. 1443–1483.
8. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. Кинетика и активационные параметры прямого одноэлектронного переноса в условиях окислительной полимеризации анилина // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 9. С. 78–80.
9. Bolton P.D., Hall F.M. Substituent effects on the thermodynamic functions of ionization of meta-substituted anilinium ions // Austral. Chem. 1967. V. 20. P. 1797–1781.

## KINETICS AND MECHANISM OF OXIDATIVE POLYMERIZATION OF 2-METHYLANILINE

Ya.O. Mezhev<sup>@</sup>, Yu.V. Korshak, I.S. Strakhov, M.I. Shtilman, T.A. Vagramyan

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

<sup>@</sup> Corresponding author e-mail: valsorja@mail.ru

The kinetics of oxidative polymerization of 2-methylaniline in hydrochloric acid aqueous solution in the presence of ammonium peroxydisulfate as the oxidant was studied. The presence of autocatalysis was demonstrated, and the reaction mechanism was suggested. On the basis of the mechanism a kinetic model of oxidative polymerization of 2-methylaniline was built. The model is in satisfactory agreement with the experimental results.

**Key words:** polymerization, 2-methylaniline, oxidation, kinetics, mechanism, rate constant.

## ВЫДЕЛЕНИЕ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНО-КИСЛЫХ СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

А.А. Соколова, аспирант, И.Л. Глазко, доцент, Е.А. Мартыненко, аспирант,  
С.В. Леванова, профессор, А.Б. Соколов, доцент

Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

e-mail: kinterm@samgtu.ru

**П**редставлены результаты исследований по выделению адипиновой кислоты из водных стоков производства капролактама. Показано, что при использовании двухстадийного окисления перекисью водорода можно выделить до 95% адипиновой кислоты, содержащейся в стоках.

**Ключевые слова:** адипиновая кислота, водно-кислый сток, концентрат дикарбоновых кислот, окисление, перекись водорода.

Важными задачами сегодняшнего дня в развитии нефтехимической промышленности являются не только обеспечение предприятий отрасли углеводородным сырьем, на базе которого производится до 80% продукции, но и в глубокой его переработке, максимальном использовании полупродуктов, а также рециклинге и утилизации отходов [1]. По мере развития современного производства с его масштабностью и темпами роста всё большую актуальность приобретают проблемы повышения экономической эффективности производства и переработки отходов. Их наличие, как правило, создает значительные проблемы для окружающей среды, острота которых будет возрастать из-за постоянного ужесточения экологических нормативов.

Одним из реальных выходов из создавшегося положения является углубленная переработка отходов производства с целью производства технических продуктов.

Как показывает зарубежный опыт [2], новые подходы и технологии для предупреждения или устранения экологического ущерба за счет углубленной переработки отходов уже сегодня востребованы на внутреннем рынке и могут стать предметом экспорта.

На предприятиях по производству капролактама в процессе окисления циклогексана кислородом воздуха образуется большое количество водных и органических отходов, практически не находящих применения. Ранее отходы производства капролактама подвергали термическому обезвреживанию. Органические отходы (образуются в количестве от 8 до 15 тыс. т/год) содержат сложную смесь моно- и дикарбоновых кислот. Последние на 60–80% представлены адипиновой кислотой [3, 4]. Большинство из известных на сегодня способов утилизации этих отходов являются дорогостоящими и сложными в исполнении [5–7].

В то же время адипиновая кислота (АК) является востребованным продуктом и находит применение в различных областях: машиностроении, медицине, текстильной, пищевой,

легкой промышленности, она является незаменимым материалом для производства полиэфиров – исходного сырья для получения пенополиуретанов; пластификаторов для поливинилхлоридных полимеров и полиамида. Перспективная потребность в адипиновой кислоте для России оценивается величиной в несколько десятков тысяч тонн в год [8]. Отечественного производства АК сегодня в РФ не существует.

Выделение АК из промышленных отходов и получение на ее основе продуктов с высокой добавленной стоимостью поможет решить одновременно и экономические, и экологические вопросы.

### Экспериментальная часть

В работе проведен качественный и количественный анализ составов водно-кислых стоков (ВКС), образующихся при окислении циклогексана в производстве капролактама.

Анализ состава ВКС проводили в два этапа:  
- химическая стадия

Перевод органических кислот, входящих в состав ВКС, в легко анализируемые соединения – сложные эфиры, так как непосредственное определение двухосновных органических кислот с помощью газо-жидкостной хроматографии практически невозможно из-за их малой летучести и высоких температур кипения.

- хроматографическая стадия

Анализ полученных эфиров проводили на хроматографическом комплексе «Кристалл-2000М» со следующими параметрами: колонка капиллярная, с привитой фазой OV 101×0.25 м; температура колонки 230–260°C; скорость нагрева – 2°C/мин; температура испарителя 350°C; температура детектора 300°C; газ-носитель – гелий; деление потока 1/40; продолжительность анализа – 60 мин.

Количественный состав компонентов определяли методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали дибутилфталат; качественный состав – методом подкола индивидуальных компонентов [9, 10].

Типичный вид хроматограммы сложных эфиров органических кислот, содержащихся в

ВКС, представлен на рис.1. Из полученных экспериментальных данных был рассчитан состав ВКС (табл. 1). Видно, что стоки содержат:

органических кислот – 28.6% мас. (при этом содержание адипиновой кислоты по отношению к сумме этих кислот составляет более 66%).

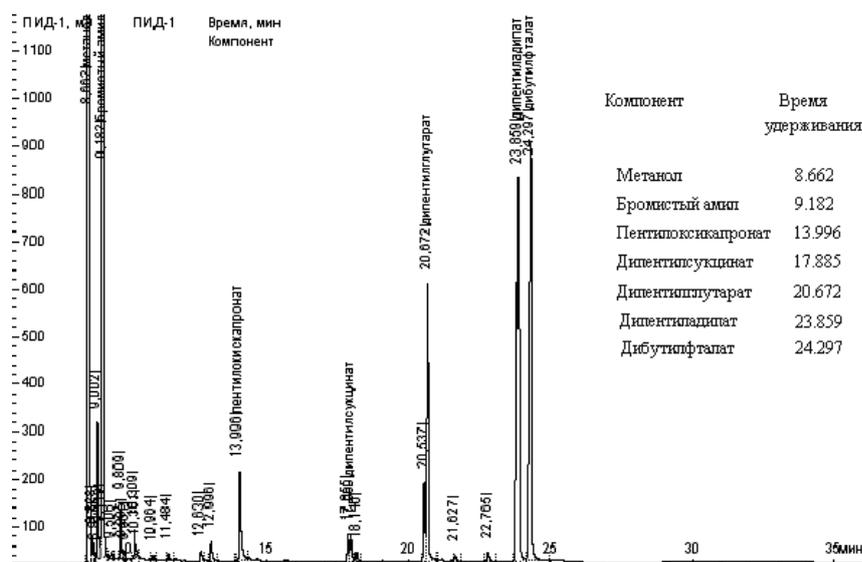


Рис. 1. Типичный вид хроматограммы сложных эфиров органических кислот, содержащихся в ВКС.

Таблица 1. Состав водно-кислого стока производства капролактама

Наименование компонента	Концентрация компонента в ВКС, % мас.
Смолы	44.42
Оксиапроновая кислота	6.06
Янтарная кислота	0.63
Глутаровая кислота	2.14
Адипиновая кислота	19.75
Вода	27.0
Итого:	100.0

Эксперименты по выделению концентрата дикарбоновых кислот (КДК) из ВКС проводили двумя способами: с помощью растворителя (бензол, толуол) и с помощью 30% водного раствора перекиси водорода.

**Выделение концентрата кислот из ВКС с помощью растворителя (бензола, толуола)** проводили в колбе, оснащенной насадкой Дина–Старка. Смесь ВКС и растворителя в равных массовых количествах нагревали до температуры кипения и выдерживали при этой температуре примерно 3 ч. Полученную таким образом массу охлаждали до 20–25°C при непрерывном перемешивании. Выпавшие кристаллы адипиновой кислоты отфильтровывали под вакуумом и сушили при комнатной температуре. Маточный раствор после фильтрации упаривали до полного удаления бензола.

При таком одностадийном выделении концентрата кислот цвет кристаллов кислоты был темно-коричневым. Для его осветления была добавлена **вторая стадия очистки – окисление**

**перекисью водорода.** Процесс проводили в термостатированном реакторе, снабженном обогреваемой рубашкой и обратным холодильником. Концентрат кислот с первой стадии вносили в реактор, растворяли в расчетном (минимальном) количестве воды, добавляли 30% раствор перекиси водорода (0.7–4.0 моль на моль адипиновой кислоты), нагревали до кипения и выдерживали при этой температуре до осветления реакционной массы. После завершения реакции массу медленно охлаждали при постоянном перемешивании до температуры 20°C. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали ледяной дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы.

**Выделение концентрата адипиновой кислоты из ВКС с помощью перекиси водорода.** Окисление проводили в термостатированном реакторе, снабженном обогреваемой рубашкой и обратным холодильником. ВКС вносили в реактор, растворяли в расчетном (минимальном) количестве воды, добавляли раствор перекиси водорода (0.7–4.0 моль на моль адипиновой кислоты), нагревали до кипения и выдерживали при этой температуре до прекращения изменения цвета реакционной массы. После завершения реакции реакционную массу медленно охлаждали при постоянном перемешивании до температуры 20°C. Выпавшие кристаллы адипиновой кислоты отфильтровывали и высушивали. Цвет кристаллов менялся от светло-желтого до светло-коричневого. Улучшение цветности было достигнуто введением **второй стадии окисления перекисью водорода**, проводившегося по приведенной выше методике.

В обоих случаях (выделение с применением растворителей и выделение с помощью окисления) выход двухосновных органических кислот составлял 60-62% от их общего

содержания в ВКС, определенного хроматографическим методом. Содержание АК в концентрате колебалось в пределах 93–99% (табл. 2).

Таблица 2. Состав концентрата дикарбоновых кислот, выделенных из ВКС, % мас.

Название компонента	Выделение КДК из ВКС с помощью бензола	Выделение КДК из ВКС с помощью пероксида водорода	Выделение КДК с помощью бензола с последующим доокислением пероксидом водорода	Двухстадийное окисление ВКС с помощью пероксида водорода
Оксикапроновая кислота	1.01	0.82	0	0.55
Янтарная кислота	0.47	0.13	0	0
Глутаровая кислота	0.7	0.47	0	0.22
<b>Адипиновая кислота</b>	<b>93.16</b>	<b>97.1</b>	<b>99</b>	<b>98.63</b>
Неидентифицированные продукты	4.66	1.48	1	0.6
Итого:	100	100	100	100

Лучшие результаты были достигнуты при двухстадийном окислении ВКС перекисью водорода. Кислота выделялась в виде белых сыпучих мелких кристаллов.

Были определены характеристики выделенного и очищенного продукта:

- 1) температуры плавления образцов капиллярным способом по ГОСТ 18995.4;
- 2) массовая доля воды по ГОСТ 14870;

3) массовая доля адипиновой кислоты и легких примесей в пересчете на щавелевую кислоту по ГОСТ 10558-80

Результаты анализов представлены в табл. 3.

По температуре плавления, содержанию влаги и чистоте образцы, полученные с помощью двухстадийного окисления перекисью водорода, близки к показателям ГОСТа на первый сорт адипиновой кислоты.

Таблица 3. Характеристики адипиновой кислоты, полученной в работе (усредненный образец)

Наименование показателя	Образец, полученный в работе	Первый сорт ГОСТ 105580-80
Температура плавления, °С	152.7	153
Массовая доля адипиновой кислоты, % не менее	98.63	99.7
Массовая доля воды, % не более	0.1	0.30
Массовая доля окисляемых веществ в пересчете на щавелевую кислоту, % не более	<0.117	<0.007

При выходе концентрата дикарбоновых кислот 85–95% от потенциала и при мощности по капролактаму 100–120 тыс. т/год из водно-кислого стока можно получить до 9–10 тыс. т/год товарной адипиновой кислоты.

По результатам проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема выделения адипиновой кислоты из водно-кислого стока производства капролактама (рис. 2).

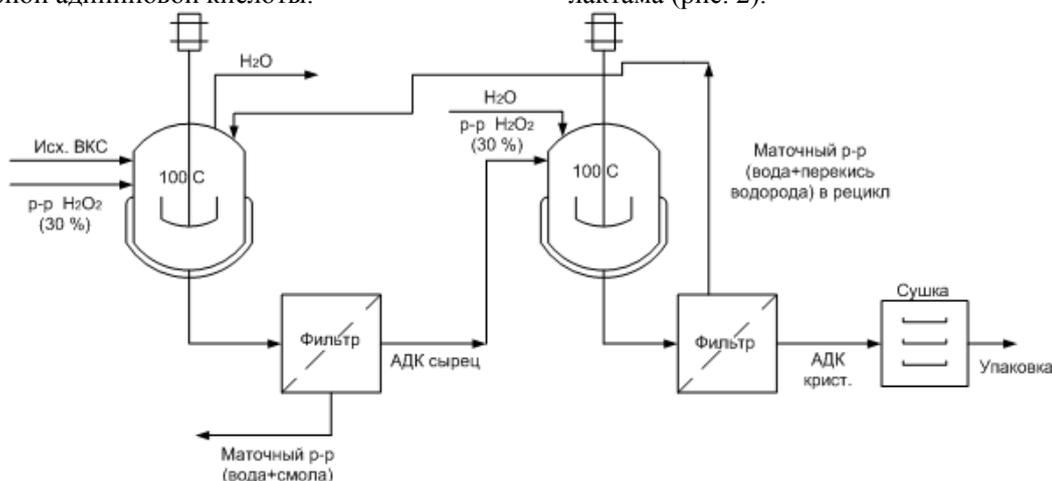


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема выделения адипиновой кислоты из ВКС.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Стратегия развития химической и нефтехимической отрасли России на период до 2015 года. Утверждена приказом Минпромэнерго России от 14 марта 2008 г. № 119.
2. Рыбакова М.В. Экологический бизнес как форма проявления социально-экологической практики // Наука и технологии в промышленности. 2006. № 3. С. 74–77.
3. Глазко И.Л., Дружинина Ю.А., Леванова С.В., Соколов А.Б. Способ получения адипиновой кислоты из отходов производства капролактама окислением циклогексана : пат. 2366645 Рос. Федерация. 2007143875/04; заявл. 26.11.2007; опубл. 10.09.2009.
4. Кисиль И.М., Преображенский В.А., Золин В.С., Городецкая Н.И., Давыдов Ю.И., Поликарпов А.В., Саломыков В.И. Способ утилизации водно-кислого стока – производства капролактама : пат. 2039740 Рос. Федерация. 93009600/04; заявл. 24.02.1993; опубл. 20.07.1995.
5. Пучков А.Ф., Огрель А.М., Быкадоров В.И. [и др.] Применение кубового остатка дистилляции капролактама в резиновых смесях // Промышленность синтетического каучука, шин и резиновых технических изделий. 1988. № 10. С. 25–27.
6. Усиченко В.М., Стуль М.И., Колнооченко В.И., Ивченко А.М., Туманов В.Ф., Липочкин С.В., Тарасенков Н.Н., Стуль Т.М., Андреева Е.А., Фаббри Л. Полирующий состав для лакокрасочных покрытий автомобилей : пат. 2048501 Рос. Федерация. 92008902/05; заявл. 27.11.1992; опубл. 20.11.1995.
7. Куличук Л.Р., Руденко А.И., Костенко Ю.Н. Способ получения модифицированной фенолформальдегидной резольной смолы : а.с. 376403 СССР. – заявл. 12.05.1969; опубл. 05.04.1973.
8. Дружинина Ю.А., Глазко И.Л., Леванова С.В. Переработка капролактамосодержащих стоков в адипиновую кислоту // Экология и промышленность России. 2008. Ноябрь. С. 7–9.
9. Глазко И.Л. Снижение пылегазовых выбросов в атмосферу путем переработки отходов производства капролактама в пластификатор : дис. ... канд. хим. наук. – Самара, 2002. 127 с.
10. Сумарченкова И.А. Изучение методов переработки отходов производства капролактама : дис. ... канд. хим. наук. – Самара, 2005. 114 с.

## **ISOLATION OF ADIPIC ACID FROM WATER-ACIDIC WASTE OF CAPROLACTAM PRODUCTION**

**A.A. Sokolova, I.L. Glazko, E.A. Martynenko, S.V. Levanova<sup>®</sup>,  
A.B. Sokolov**

*Samara State Technical University, Samara 443100 Russia*

<sup>®</sup> *Corresponding author e-mail: kinterm@samgtu.ru*

*The organic waste generated in the caprolactam production contains a complex mixture of mono- and dicarboxylic acids. It is shown that using two-step oxidation by aqueous hydrogen peroxide allows to isolate adipic acid of high quality. In case if the yield of acids is up to 95% of the nominal value the production of chemicals with high added value can be up to 10 kilotons per year. Retrieving adipic acid from industrial waste will help to solve both economic and environmental issues.*

**Key words:** *adipic acid, water-acidic waste, concentrate of dicarboxylic acids, oxidation, hydrogen peroxide.*

## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $Cd_xHg_{1-x}Te$ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МАТРИЧНЫХ ФОТОПРИЕМНЫХ УСТРОЙСТВ

В.В. Арбенина, доцент, \*А.С. Кашуба, ведущий инженер-технолог,

\*Е.В. Пермикина, ведущий инженер

кафедра Материалов микро- опто- и наноэлектроники

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

\*ОАО «НПО «Орион», Москва, 111123 Россия

e-mail: arbenina@mitht.ru

Установлена корреляция между фотоэлектрическими дефектами матричных фотоприемных устройств и дефектами гетероэпитаксиальных слоев твердых растворов  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией, на основе которых создаются фоточувствительные элементы для матричных устройств.

**Ключевые слова:** матричные фотоприемные устройства (МФПУ), матричные фоточувствительные элементы (МФЧЭ), гетероэпитаксиальные слои (ГЭС), твердые растворы  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (КРТ), вольтамперная характеристика (ВАХ), V-дефекты, высокоразрешающая электронная микроскопия.

### Введение

В начале XXI века началась разработка третьего поколения матричных фотоприемных устройств (МФПУ) на основе гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) теллурида кадмия-ртути ( $Cd_xHg_{1-x}Te$ , КРТ), работающих в инфракрасной спектральной области. В настоящее время продолжается промышленное освоение усовершенствованных фокальноплоских крупноформатных инфракрасных фотодиодных матриц: с числом  $1000 \times 8$  элементов – для сканируемых по длине линеек; с числом  $2000 \times 2000$  элементов – для больших смотрящих матриц. Узкозонный полупроводниковый твердый раствор КРТ занимает главное место среди материалов для производства современных МФПУ.

В связи с тем, что ширина запрещенной зоны изменяется непрерывно с изменением состава, КРТ используется для фотоприемников различных спектральных диапазонов инфракрасной области. Для  $Cd_xHg_{1-x}Te$  характерна прямозонная структура, обуславливающая высокие значения коэффициента поглощения оптического излучения. Малая эффективная масса и высокая подвижность электронов, большое время жизни носителей заряда обеспечивают быстрое действие приборов на основе КРТ, а относительно небольшая диэлектрическая проницаемость позволяет МФПУ функционировать в фотодиодном режиме при небольших напряжениях смещения [1].

Цель настоящей работы – установление влияния ростовых эффектов эпитаксиальных слоев твердых растворов  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , на основе которых создаются фоточувствительные элементы для матричных устройств, на фотоэлектрические дефекты МФПУ.

### Экспериментальная часть

МФПУ, исследуемые в данной работе, изготавливали из гетероэпитаксиальных структур

КРТ  $p$ -типа проводимости, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на оптически прозрачных подложках GaAs. Толщина рабочих эпитаксиальных слоев  $Cd_xHg_{1-x}Te$  составляла около 8 мкм при значении  $x = 0.22 \pm 0.002$ . С целью уменьшения рассогласования параметров кристаллических решеток подложки и рабочего слоя на подложках GaAs выращивали тонкий напряженный слой теллурида цинка толщиной 0.5 мкм, затем буферный слой из теллурида кадмия толщиной около 7 мкм и нижний варизонный слой  $Cd_xHg_{1-x}Te$  толщиной 2.5 мкм. Для защиты узкозонного рабочего слоя ГЭС на его поверхность наносили верхний варизонный слой  $Cd_xHg_{1-x}Te$  с увеличением значения  $x$  до 0.34 толщиной 0.35–0.4 мкм, затем пассивирующее покрытие CdTe. В пассивирующем слое CdTe протравливали окна размерами около 15 мкм (шаг 30 мкм), соответственно и в рабочем слое КРТ  $p$ -типа проводимости создавали  $n$ -области. Для контактирования каждого  $p$ – $n$ -перехода с каналом кремниевого мультиплексора формировали индиевый столбик высотой ~10 мкм и площадью  $25 \times 25$  мкм. Чтобы уменьшить отражение, на поверхность подложки GaAs наносили антиотражающее покрытие (рис. 1).

Установление корреляций между электрическими дефектами МФПУ и ростовыми дефектами гетероэпитаксиальных слоев КРТ, из которых изготавливали МФЧЭ, осуществляли путем измерения фотопараметров по всей площади матрицы ФЧЭ, вольтамперных характеристик (ВАХ) отдельных фоточувствительных элементов, исследования поверхности МФЧЭ и эпитаксиальных слоев КРТ с помощью селективного травления и электронно-ионной микроскопии высокого разрешения. Фотопараметры и ВАХ контролировали на стендах, разработанных в НПО «Орион».

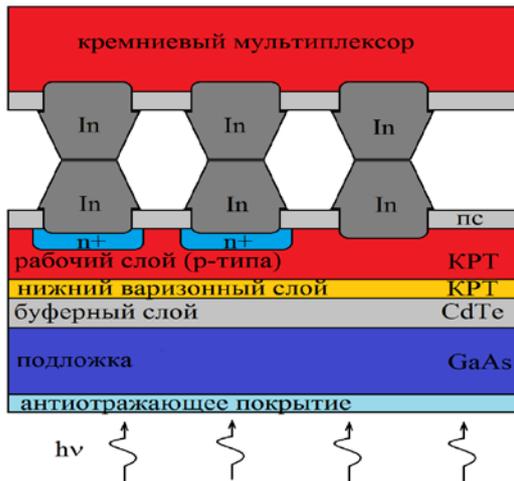


Рис. 1. Схематическое изображение МФЧЭ, состыкованной с кремниевым мультиплексором.

Эпитаксиальные слои  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs(310), исследовали методами атомно-силовой, растровой и электронно-ионной микроскопии высокого разрешения. Изображения ростовых дефектов получали на атомно-силовом микроскопе Integra Maximus, электронно-ионном микроскопе Quanta 3D FEG ( $\times 200000$ ) и дифференциальном интерференционно-контрастном микроскопе с призмой Номарского. Селективный раствор для выявления дислокаций травления готовили на основе  $CrO_3$  и  $HCl$ .

### Результаты и их обсуждение

МФПУ на основе  $Cd_xHg_{1-x}Te$  разрабатываются и изготавливаются из многоэлементных фотодиодных структур – матриц фоточувствительных элементов (МФЧЭ), объединенных общей базой. В матричной фотодиодной структуре в качестве общего контакта используется прозрачная для принимаемого излучения фоточувствительная область. Благодаря тому, что фотодиодные матрицы принимают оптическое излучение с обратной (тыльной) стороны, возможна стыковка МФЧЭ с малошумящими кремниевыми мультиплексорами с помощью индиевых столбчатых контактов.

Отдельный фоточувствительный элемент матрицы на основе КРТ для МФПУ представляет собой фотодиод, изготовленный на основе  $p-n$ -перехода, расположенного таким образом, что расстояние от области поглощения оптического излучения до области пространственного заряда меньше, чем диффузионная длина неосновных носителей заряда. При поглощении квантов оптического излучения фоточувствительной площадкой матрицы происходит генерация электроно-дырочных пар. Под действием встроенного электрического поля  $p-n$ -перехода носители заряда диффундируют от места их генерации к области пространствен-

ного заряда, причем диффузия носителей заряда требует большего времени, чем их дрейф через область пространственного заряда. Поэтому чем дальше от области пространственного заряда генерированы носители тока, тем большее время затрачивается на диффузию и тем больше вероятность их рассеивания и рекомбинации. Под действием встроенного электрического поля неосновные носители тока дрейфуют через область пространственного заряда, электроны из  $p$ -области поступают в  $n$ -область  $p-n$ -перехода, и во внешней цепи фотодиода появляется фототок  $I_\phi$ , совпадающий по направлению с обратным током через  $p-n$  переход фотодиодной структуры.

Качество работы каждого отдельного матричного фотодиодного элемента можно оценить с помощью вольтамперной характеристики (ВАХ) [2]. ВАХ фотодиода при произвольном оптическом облучении выражается уравнением:

$$I = I_d - I_\phi \quad (1)$$

где  $I_d$  – ток необлученного фотодиода («темновой» ток);  $I_\phi$  – фототок.

Если «темновой» ток и фототок представить соответствующими соотношениями, то выражение (1) преобразуется в уравнение (2):

$$I = I_s (\exp(qV_d/kT) - 1) - qA\eta\phi_\lambda \quad (2)$$

где  $I_s$  – ток насыщения при обратном смещении,  $q$  – заряд электрона;  $V_d$  – напряжение смещения диода (обратное смещение);  $A$  – площадь фоточувствительной площадки;  $\phi_\lambda$  – число фотонов, поглощаемых в фотодиоде за единицу времени;  $\eta$  – квантовая эффективность фотодиода – величина, показывающая, насколько эффективно преобразуются в фототок фотоны определенных длин волн – определяется из формулы:

$$\eta = (1 - R)[1 - \exp(-\alpha_\lambda t)]F, \quad (3)$$

где  $R$  – отражение от просветленной поверхности,  $t$  – толщина фотодиодной базы;  $\alpha_\lambda$  – коэффициент поглощения (для  $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$   $\alpha_\lambda = 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$ );  $F$  – геометрический фактор, определяемый количеством фотогенерированных носителей зарядов, достигающих  $p-n$ -перехода.

При эффективной работе фотоприемного устройства тепловая генерация выражена в меньшей степени, чем генерация фотонов в случае самого малого оптического потока:  $I_s \ll I_\phi$

Особенности внешнего вида ВАХ фотодиода определяются вкладом следующих величин: суммарного «темнового» тока, тока поверхностной утечки и тока оптического происхождения [3]. Суммарный «темновой ток» фотодиода  $I_d$  состоит из: тока тепловой диффузии, дрейфового тока, рекомбинационного тока в объединенной области, тока межзонного туннелирования, тока туннелирования через уровни ло-

вушек, фонового тока и тока шунтирующей утечки. Ток поверхностной утечки включает ток поверхностной генерации через поверхностные состояния; генерационный ток в индуцированной полем поверхностной области обеднения; вынужденное туннелирование вблизи поверхности; омическую (или неомическую) шунтирующую утечку; лавинное увеличение тока полем, вызванным поверхностной областью. Ток оптического происхождения складывается из двух составляющих: тока, вызванного сигналом, и тока, обусловленного инфракрасным фоновым излучением.

При хорошем качестве пассивации поверхности ГЭС и функционировании МФПУ в условиях минимального ИК-фоновое излучения основной вклад в ВАХ матричного фотодиода вносят основные составляющие суммарного «темнового» тока: диффузионный и дрейфовый токи и ток туннелирования (вольтамперные характеристики матричного фотодиодного элемента будут рассмотрены ниже).

Диффузионный ток является фундаментальным механизмом переноса заряда в фотодиодах на основе  $p-n$ -переходов. Появление в любом элементарном слое полупроводника избыточных диффундирующих носителей компенсируется их уменьшением вследствие рекомбинации [4]. Диффузионная составляющая «темнового» тока фотодиода в диапазоне  $\lambda = 8-12$  мкм существенно превалирует при  $T > 90$  К.

Дрейфовый (омический) ток в асимметричном  $n^+-p$ -переходе становится существенным в условиях повышенной инжекции  $V > (2kT/q) \ln(p_p/n_i)$ . При малых напряжениях смещения омическая составляющая «темнового» тока незначительна. В связи с фундаментальными особенностями КРТ (ширина запрещенной зоны  $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$  увеличивается с ростом температуры:  $E_g(77\text{ К}) = 0.075$  эВ,  $E_g(300\text{ К}) = 0.16$  эВ), генерационно-рекомбинационная составляющая вносит существенный вклад в «темновой» ток фотодиодов при низких температурах  $T \sim 70$  К.

Ток туннелирования через уровни ловушек, главным образом, преобладает при температурах  $T > 80$  К и напряжениях смещения  $V \cong 0.4$  В [4]. Для туннелирования через уровни ловушек характерно, что примеси и дефекты в области пространственного заряда выступают как промежуточное звено. Такое туннелирование является двухступенчатым процессом, при котором первый этап – тепловой переход между одной из зон и ловушкой, а второй этап – туннелирование между ловушкой и другой зоной (рис. 2). Туннельные механизмы «темнового» тока проявляются тем сильнее, чем больше напряжение смещения.

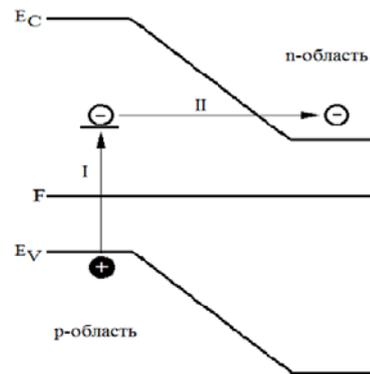


Рис. 2. Схема двухступенчатого туннелирования носителей заряда через  $p-n$ -переход.

При умеренных напряжениях смещения ( $V \approx -200$  мВ) к «темновому» току добавляются диффузионная и генерационно-рекомбинационная составляющие. При больших величинах напряжения обратного смещения возрастают туннельные составляющие «темнового» тока, которые непосредственно связаны с наклоном зон и возрастанием дрейфового тока. Чем меньше величина «темнового» тока и выше фототок при воздействии ИК-излучения, тем больше величина сигнала и тем эффективнее функционирует МФПУ.

Таким образом, физические процессы, происходящие в области  $p-n$ -перехода, определяют величину сигнала фотоотклика каждого отдельного фоточувствительного элемента матрицы и, следовательно, влияют на основные фотоэлектрические параметры МФПУ: фоточувствительность ( $S_\phi$ ) и обнаружительную способность ( $D^*_\lambda$ ). Чем больше величина фототока и меньше доля составляющих «темнового» тока, тем выше сигнал, меньше шум, тем более высокие значения принимают  $S_\phi$  и  $D^*_\lambda$  прибора.

Исследуемое матричное фотоприемное устройство длинноволнового диапазона (10–12 мкм) функционирует в фотодиодном режиме при малых напряжениях смещения и температурах 77–80 К. Поэтому основными составляющими «темнового» тока МФЧЭ при отсутствии ростовых и структурных дефектов являются: генерационно-рекомбинационный ток, ток межзонного туннелирования (при увеличении напряжения смещения) и незначительный ток туннелирования через ловушки. ВАХ такого МФЧЭ, в области  $p-n$ -перехода которого отсутствуют ростовые и структурные дефекты, представлена на рис. 3 а. Структурные и ростовые дефекты эпитаксиального материала, включая атомы примесей, скопления дислокаций, границы зерен и свободные поверхности, порождают в запрещенной зоне полупроводникового материала дискретные уровни, отщепившиеся от энергетических зон вследствие возмущения, вносимого нарушениями появлением ненасыщенных связей.

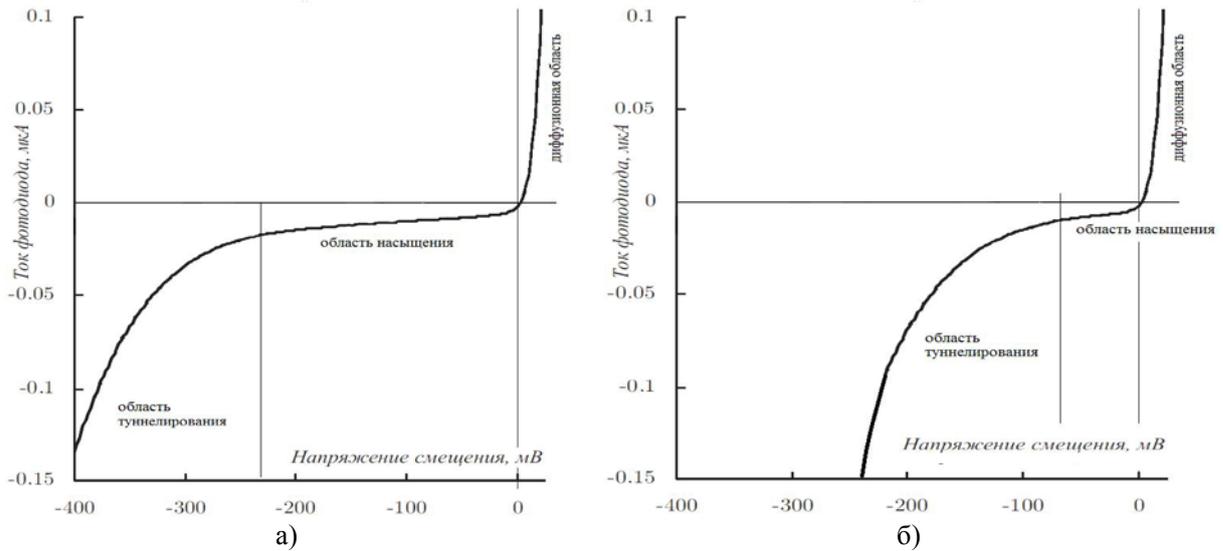


Рис. 3. ВАХ матричного фоточувствительного элемента при отсутствии ростовых и структурных дефектов в области  $p-n$ -перехода (а) и при наличии структурных дефектов в области  $p-n$ -перехода (б).

При этом механизм образования дискретных уровней – «ловушек» носителей заряда аналогичен для любых нарушений периодичности потенциала кристаллической решетки. Зарядовые состояния структурных дефектов, искажение дефектами регулярного распределения электрических зарядов кристаллической решетки в области  $p-n$ -перехода влияют на проводимость, порождая дополнительные «темновые» токи. Возрастание туннелирования через уровни «ловушек» способствует увеличению токов утечек и шумов. Таким образом, изменяется внешний вид ВАХ фоточувствительного элемента – при небольших напряжениях обратного смещения возрастают токи туннелирования (рис. 3 б).

Увеличение составляющей «темнового» тока по сравнению с фототоком ( $I_d \gg I_{\phi}$ ) и возрастание уровня шума приводят к уменьшению соотношения сигнал/шум. Тем самым понижается обнаружительная способность  $D^*$  и другие основные параметры фотоприемного устройства. На рис. 4 а,б приведены диаграммы распределения обнаружительной способности и «темновых» токов. На диаграммах наиболее темные пятна соответствуют низким, а светлые – высоким характеристикам. Хорошо видно (рис. 4 а,б), что области высоких значений «темновых» токов одновременно являются областями низкой обнаружительной способности ФЧЭ.

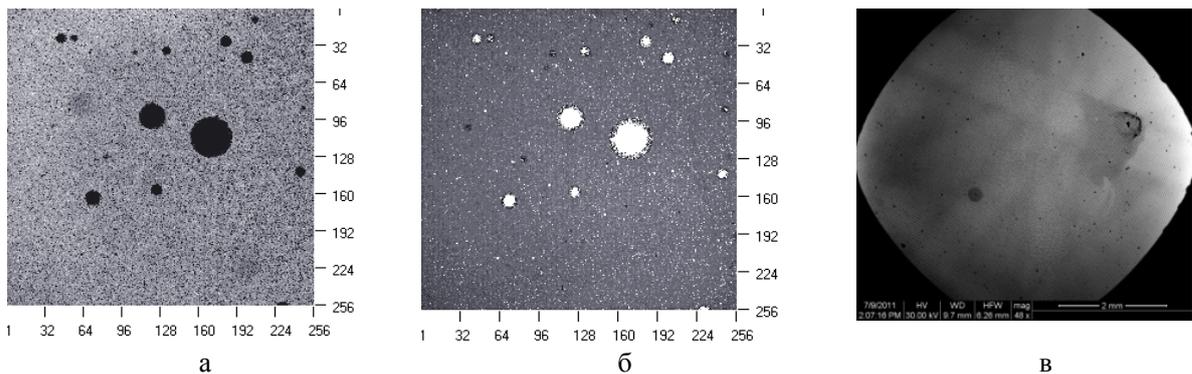


Рис. 4. Изображения МФЧЭ формата 256×256: а) диаграмма распределения обнаружительной способности; б) диаграмма распределения «темновых» токов; в) электронно-микроскопическое изображение поверхности МФЧЭ после селективного травления.

Причиной самых обширных областей дефектных пикселей тепловизионного изображения являются скопления крупных ростовых дефектов, выявленные методом высокоразрешающей электронной микроскопии после селективного травления поверхности МФЧЭ (рис. 4 в).

Размеры крупных конгломератов ростовых V-дефектов достигают нескольких десятков микрометров (рис. 5 а, б), и такие конгло-

мераты могут уничтожать десятки фоточувствительных элементов.

Глубина залегания каждого V-дефекта в глубину гетероструктуры составляет 5–10 мкм. Поэтому V-дефекты, находясь в месте расположения фоточувствительных элементов матрицы, как показано на рис. 6 а, не дают возможности для формирования полноценного  $p-n$ -перехода (рис. 6 б).



Рис. 5. Изображения конгломератов V-дефектов на исходной поверхности ГЭС КРТ, полученные: а) на дифференциальном интерференционно-контрастном микроскопе с призмой Номарского; б) на электронном микроскопе.

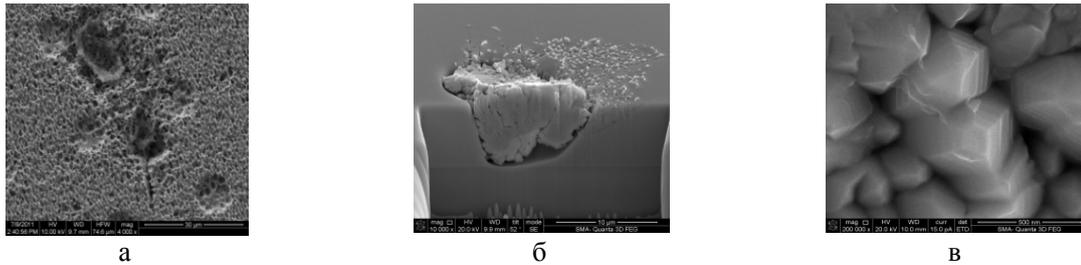


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения V-дефекта: а) расположенного в области фоточувствительного элемента; б) поперечного разреза, полученного травлением ионами галлия в глубину ГЭС КРТ; в) центра дефекта с высоким разрешением.

Как следует из [5], ростовой V-дефект представляет собой поликристаллическое образование, отделенное полостью от монокристалла КРТ вследствие механических напряжений, возникающих в процессе роста (рис. 5 а). Каждый поликристалл V-дефекта имеет огранку.

Грани поликристаллов представляют собой свободные поверхности (рис. 6 в). Очевидно, что любая поверхность является структурным дефектом, так как у поверхностных атомов частично оборваны связи. Поэтому в запрещенной зоне полупроводникового материала возникают дискретные уровни с плотностью поверхностных состояний, близкой к числу атомов на единице поверхности, т.е.  $\sim 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Взаимодействие между поверхностными уровнями может привести к размытию их в поверхностную зону, состоящую из близко расположенных уровней энергии, соответствующих различным возможным компонентам квазиимпульса электрона  $p_y$  и  $p_z$ , параллельным поверхности. Если какая-либо из поверхностных зон заполнена электронами лишь частично, то вдоль поверхности возможна электропроводность металлического типа [2].

Известно [6], что рост центральной области V-дефекта в эпитаксиальных слоях ГЭС КРТ происходит в направлении [111] под углом  $68.58^\circ$  к плоскости (310). Следовательно, приложение напряжения обратного смещения к МФЧЭ по нормали относительно плоскости (310) вызывает проводимость как через границы поликристаллов в направлении [310], так и по их поверхности в направлении [111] (рис. 7).

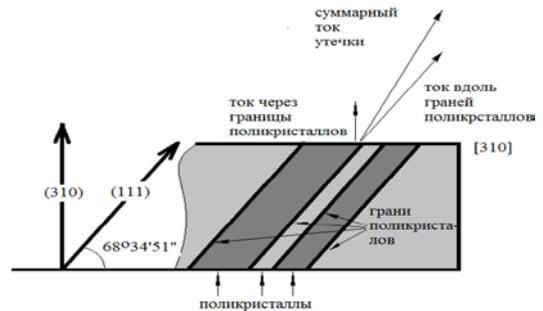


Рис. 7. Направление тока шунтирующей утечки в поликристаллической области V-дефекта.

Проводимость поликристаллических областей чрезвычайно высока. В связи с этим в областях V-дефектов и их конгломератов наблюдаются токи шунтирующей утечки. Доля «темнового» тока сильно возрастает (рис. 5 б). Таким образом, в МФЧЭ возникают резистивные области с низким сопротивлением и высокой проводимостью. Пример ВАХ такой области представлен на рис. 8.

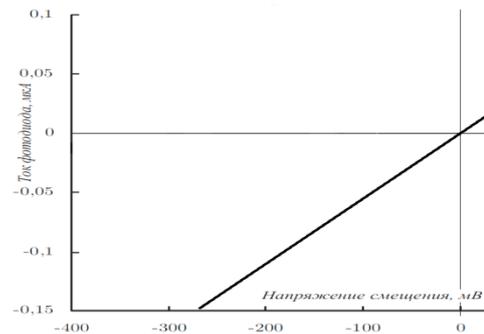


Рис. 8. ВАХ-области МФЧЭ с высоким током шунтирующей утечки.

Скопления поликристаллических V-дефектов и других ростовых дефектов создают обширные области дефектных пикселей телевизионного изображения.

#### Заключение

Несмотря на то, что твердый раствор  $Cd_xHg_{1-x}Te$  является наиболее чувствительным и эффективным полупроводниковым материалом для матричных фотоприемников, слабая межатомная связь Hg–Cd и высокая энергия диссоциации молекул  $Te_2$  приводят к образованию ростовых и структурных дефектов в процессе эпитаксиального выращивания слоев КРТ. Дефекты отрицательно влияют на работу МФПУ. Дефекты и структурные несовершенства эпитаксиальных слоев способствуют образованию в запрещенной зоне полупроводникового материала «ловушек», что существенно ухуд-

шает однородность распределения фоточувствительности элементов по площади матриц и понижает фотоэлектрические параметры МФПУ. Поэтому проблема дефектности КРТ стала основной при изготовлении крупноформатных фотодиодных матриц, в особенности, с малым (15–20 мкм) шагом элементов.

В работе проанализированы вольтамперные характеристики МФЧЭ, проведен анализ основных составляющих «темнового» тока и диаграммы фотоэлектрических параметров матричных фотодиодных элементов в зависимости от наличия структурных и крупных ростовых дефектов в области  $p-n$ -перехода. Показано влияние дефектов на «темновой» ток, вследствие возникновения дополнительных дискретных уровней в запрещенной зоне, которые способствуют увеличению токов утечек.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Любченко А.В., Сальков Е.А., Сизов Ф.Ф. Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники. – Киев: Наукова думка, 1984. С. 94–127.
2. Филачев А.М., Таубкин И.И., Трищенко М.А. Твердотельная фотоэлектроника. Фотодиоды. – М.: Физматкнига, 2011. С. 5–135.
3. Филиппов С.Н., Болтарь К.О. Исследование механизмов переноса заряда в фотодиодах на основе эпитаксиальных слоев  $CdHgTe$  // Труды МФТИ. 2010. Т. 2. № 1(5). С. 54–65.
4. Болтарь К.О., Яковлева Н.И. Моделирование вольт-амперных характеристик фотодиодов из КРТ // Прикладная физика. 2004. № 3. С. 82–88.
5. Permikina E.V., Kashuba A.S., Arbenina V.V. Defects in  $Cd_xHg_{1-x}Te$ -based heterostructures grown by molecular beam epitaxy on GaAs-substrates (310) // Inorgan. Materials. 2012. V. 48. № 7. P. 665–670.
6. Sabinina I.V., Gutakovskiy A.K., Sidorov Yu.G., Latyshev A.V. Nature of V-shaped defects in HgCdTe epilayers grown by molecular beam epitaxy // J. Crystal Growth. 2005. № 274. P. 339–346.

## INFLUENCE OF $Cd_xHg_{1-x}Te$ EPITAXIAL LAYERS DEFECTS ON PHOTO-ELECTRIC PARAMETERS OF MATRIX DETECTOR DEVICES

V.V. Arbenina<sup>®</sup>, A.S. Kashuba\*, E.V. Permikina\*

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*\*«RD&P Center «Orion», Moscow, 111123 Russia*

*<sup>®</sup> Corresponding author e-mail: arbenina@mitht.ru*

*In spite of the fact that solid solution  $Cd_xHg_{1-x}Te$  is the most sensitive and effective semiconductor material for matrix photodetectors, weak internuclear connection Hg–Cd and high energy dissociation molecules  $Te_2$  result in formation  $Cd_xHg_{1-x}Te$  epitaxial layers defects in process MBE epitaxial growth of layers which negatively influence on matrix detector device work. The defects and structural imperfections of epitaxial layers essentially worsens uniformity of distribution of photosensitivity of elements and lowers photo-electric parameters of matrix photodetectors. Therefore the problem of  $Cd_xHg_{1-x}Te$  epitaxial layers defectiveness became the basic at manufacturing of matrix photodetectors, in particular, with small (15-20 microns) step of photosensitive elements. Voltage-current characteristics matrix photosensitive elements were investigated. The analysis of the basic components the dark current and the diagram of photo-electric parameters matrix photodetectors were carried out depending on presence structural and large defects in area  $p-n$  transition. Influence of defects on the dark current of matrix detector devices was described. It was established correlations between photo-electric defects matrix detector devices and defects heteroepitaxial layers of the solid solutions  $Cd_xHg_{1-x}Te$  on the basis of which photosensitive elements for matrix devices are created.*

**Key words:** *matrix detector devices, matrix photosensitive elements, heteroepitaxial layers, solid solutions  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , voltage-current characteristic, V-defects, high-resolution electronic microscopy.*

## ЭКСТРАКЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ НЕЙТРАЛЬНЫМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ИЗ СМЕШАННЫХ НИТРАТНО-ХЛОРИДНЫХ СРЕД

\*Г.В. Костикова, старший научный сотрудник, О.А. Кутепова, аспирант,  
А.М. Резник, профессор, \*А.Ю. Цивадзе, директор,

\*Ю.С. Крылов, старший научный сотрудник,

\*Е.В. Сальникова, научный сотрудник

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

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

Москва, 119991 Россия

e-mail: qtepova@mail.ru

Представлены данные по систематическому изучению экстракции азотной и соляной кислот из смешанных нитратно-хлоридных сред нейтральными кислородсодержащими соединениями – триизоамилфосфатом и изоамилдиалкил (C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub>) фосфиноксидом (ФОР). Определен состав экстрагируемых соединений, получены изотермы экстракции кислот для растворов различного солевого состава. Показано, что из смешанных нитратно-хлоридных растворов различного состава при использовании в качестве экстрагентов нейтральных кислородсодержащих соединений в органическую фазу переходит преимущественно азотная кислота.

**Ключевые слова:** экстракция, триизоамилфосфат, изоамилдиалкил (C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub>) фосфиноксид (ФОР), минеральные кислоты, смешанные нитратно-хлоридные растворы.

### Введение

В настоящее время сбросные растворы, полученные в результате реализации многочисленных технологических схем, могут иметь самый различный солевой состав. В частности, это могут быть и смешанные, содержащие нитрат- и хлорид-ионы, несмотря на то, что в технологической практике использования смешанных сред стараются избегать. В то же время в ряде случаев именно при использовании смешанных сред могут быть найдены условия очистки редких элементов от различных примесей путем селективной экстракции. Так, нами найдены условия селективной экстракционной очистки скандия от примесей тория, циркония и железа из нитратно-хлоридных растворов с использованием нейтральных кислородсодержащих соединений [1], причем все эти примеси экстрагируются лучше, чем скандий, чего невозможно достичь при использовании чисто хлоридных или чисто нитратных растворов [2, 3].

Цель настоящей работы – установление закономерностей экстракции минеральных кислот из смешанных нитратно-хлоридных растворов нейтральными кислородсодержащими соединениями.

### Экспериментальная часть

В экспериментах использовали минеральные кислоты и соли марки «х.ч.» и «ч.».

Экстрагентами служили:

- изоамилдиалкил (C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub>) фосфиноксид (ФОР), плотность 0.8819 г/см<sup>3</sup>, молекулярная масса 345 г/моль, молярность 2.56 М;

- триизоамилфосфат технический (ТиАФ), который соответствовал требованиям ТУ 6–02–

13–20–83, с содержанием >98% основного компонента, 0.06% изоамилового спирта и менее 0.002% изоамилфосфорных кислот; плотность 0.952 г/см<sup>3</sup>.

Перед проведением экспериментов экстрагенты подвергали трехкратной промывке 5% раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с последующей промывкой дистиллированной водой до ее нейтральной реакции.

В качестве разбавителя использовали додекан и ди-2-этилгексильный спирт, оба реагента квалификации «ч.».

Концентрацию минеральных кислот в водной и органической фазах определяли титрованием щелочью (0.098 М) с индикатором бромтимоловым синим. Концентрацию хлорид-иона в водных растворах и реэкстрактах определяли методом обратного титрования [4].

Лабораторные эксперименты по распределению минеральных кислот проводили в делительных воронках с перемешиванием фаз вручную при температуре 22±1°C. Соотношение объемов фаз В:О=1:1. Время перемешивания фаз, установленное на основании предварительных опытов, 3 мин.

### Результаты и их обсуждение

Выполнено систематическое исследование закономерностей экстракции азотной и соляной кислот ТиАФ и ФОР из смешанных нитратно-хлоридных растворов.

Установлено, что при экстракции минеральных кислот фосфиноксидами возможно образование второй жидкой органической фазы. В целях предотвращения этого явления необходимо использовать полярные разбавители.

Поскольку в литературе отсутствуют данные по экстракции минеральных кислот ФОР, нами получены зависимости коэффициентов распределения минеральных кислот от концентрации этого экстрагента в органической фазе при экстракции из водных растворов, содержащих 1.5 М HCl и 1.5 М HNO<sub>3</sub>, соответственно (рис. 1). Из рис. 1 очевидно, что коэффициенты распределения минеральных кислот увеличи-

ваются по мере увеличения концентрации ФОР в органической фазе. Соляная кислота экстрагируется существенно хуже азотной, что не противоречит литературным данным [2, 5–8]. Для всех растворов ФОР наблюдалось образование второй жидкой органической фазы, которая исчезала после добавления 5–10% об. ди-2-этилгексилового спирта.

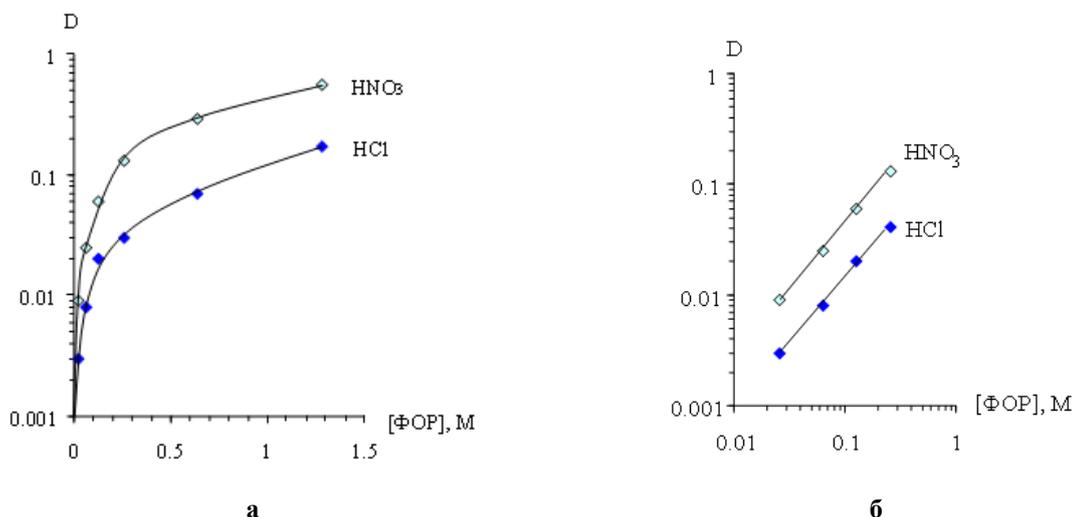


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения (D) HNO<sub>3</sub>, HCl от концентрации ФОР в додекане с добавкой 5% об. ди-2-этилгексилового спирта при экстракции из водных растворов, содержащих 1.5 М HNO<sub>3</sub> и 1.5 М HCl (а); начальный участок зависимости (в логарифмических координатах) (б).

При представлении начального участка полученных зависимостей в логарифмических координатах (рис. 1 б), тангенс угла наклона прямых HCl и HNO<sub>3</sub> близок к 1, что свидетельствует об образовании экстрагируемого соединения HAn · ФОР, где An – Cl<sup>-</sup> или NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Дальнейшие исследования проводили при концентрации ФОР 5–10% об. (0.128–0.256 М). Установлено, показали, что D<sub>HNO<sub>3</sub></sub> и D<sub>HCl</sub> не изменяются с увеличением содержания спирта в органической фазе. Таким образом, для предотвращения выделения второй органической фазы в раствор экстрагента необходимо вводить от 5 до 20% об. спирта.

Получены изотермы экстракции азотной и соляной кислот 10%-ным ФОР в ундекане с добавкой 5% об. ди-2-этилгексилового спирта. Экстракцию проводили из солянокислых и азотнокислых растворов в присутствии высаливателей в индивидуальных системах (HNO<sub>3</sub> + LiNO<sub>3</sub>, HCl + LiCl) и смешанных системах (HNO<sub>3</sub> + LiCl, HCl + LiNO<sub>3</sub>) (рис. 2).

Как видно из приведенных данных, HCl экстрагируется ФОР незначительно. Даже в присутствии 4 М LiCl соляная кислота экстрагируется хуже азотной. Три изотермы экстракции (HNO<sub>3</sub> + 4 М LiNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> + 4 М LiCl и

HCl + 4 М LiNO<sub>3</sub>), начиная с [H<sup>+</sup>]<sub>в.ф.</sub> > 1 М практически совпадают. Отсюда следует вывод, что при экстракции HNO<sub>3</sub> высаливающий эффект LiNO<sub>3</sub> и LiCl практически одинаков. Совпадение изотермы экстракции HCl в присутствии LiNO<sub>3</sub> с изотермами экстракции HNO<sub>3</sub> в присутствии LiCl и LiNO<sub>3</sub> позволяет предположить, что в органическую фазу переходит не соляная кислота (изотерма экстракции которой лежит существенно ниже), а азотная.

С целью подтверждения этого предположения нами получены зависимости коэффициентов распределения HCl и HNO<sub>3</sub> от концентрации высаливателя в водном растворе для индивидуальных нитратных и хлоридных и для смешанных систем (рис. 3).

Указанные зависимости, судя по рис. 3, также подтверждают предположение о переходе в органическую фазу HNO<sub>3</sub> из водной фазы, содержащей HCl и LiNO<sub>3</sub>. Анализ полученных органических фаз на содержание Cl<sup>-</sup>-иона показал, что содержание HCl в фазе экстрагента не превышает 7%. Следовательно, полученные нами данные (рис. 2, 3) действительно позволяют сделать вывод о том, что при экстракции ФОР из водного раствора, содержащего HCl и LiNO<sub>3</sub>, в органическую фазу переходит HNO<sub>3</sub>.

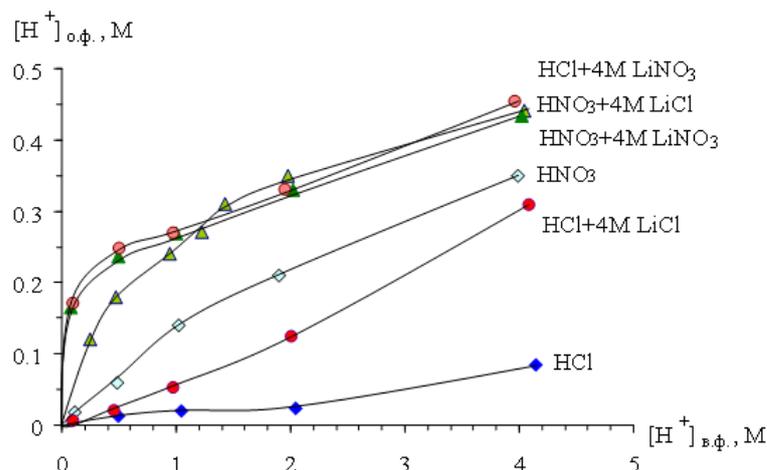


Рис. 2. Изотермы экстракции  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  в чистых системах и в присутствии высаливателей. Экстрагент – 10% (0.256 M) ФОР в ундекане с добавкой 5% об. ди-2-этилгексилового спирта.

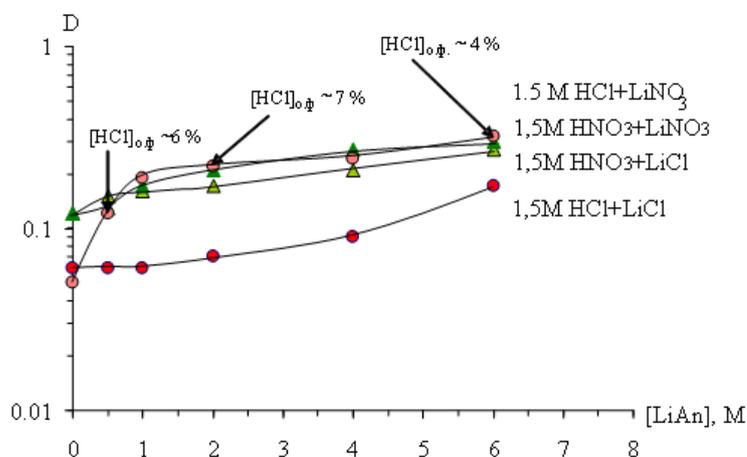


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения (D)  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  от концентрации высаливателей при экстракции из водных растворов, содержащих 1.5 M  $\text{HNO}_3$  или 1.5 M  $\text{HCl}$ . Экстрагент – 10% (0.256 M) ФОР в додекане с добавкой 10% об. ди-2-этилгексилового спирта.

Аналогичные данные получены и в случае использования в качестве экстрагента ТиАФ. Преимущественный переход в органическую фазу азотной кислоты, вероятнее всего, обусловлен ее меньшей энергией гидратации в водной фазе по сравнению с соляной кислотой.

Далее представляло интерес изучить взаимное влияние возможных компонентов смешанных нитратно-хлоридных растворов на экстракционное поведение и формы перехода в органическую фазу минеральных кислот.

Нами выбраны смешанные растворы, содержащие  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{LiCl}$  и  $\text{HCl} + \text{LiNO}_3$ . Получены зависимости коэффициентов распределения смеси минеральных кислот от относительного содержания  $[\text{NO}_3^-] - [\text{Cl}^-]$  при условии постоянства общей концентрации анионов  $[\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] = 4 \text{ M} = \text{const}$  в равновесной водной фазе (рис. 4).

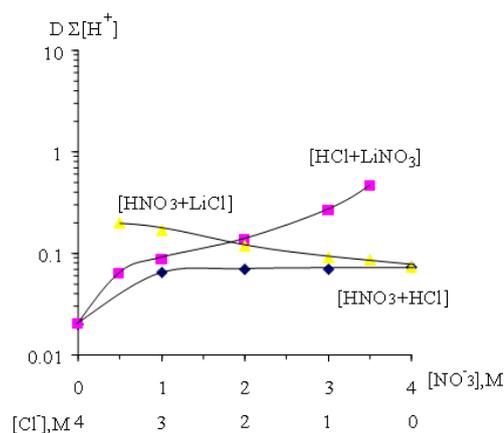


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения D суммы минеральных кислот  $\Sigma[\text{H}^+]$  от изменения относительных концентраций  $\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$  в равновесной водной фазе ( $\Sigma([\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-]) = 4 \text{ M} = \text{const}$ ). Экстрагент – 10% (0.256 M) ФОР в додекане с добавкой 10% об. ди-2-этилгексилового спирта.

В системе  $\text{HNO}_3 - \text{LiCl}$   $D_{\Sigma[\text{H}^+]}$  падают с уменьшением относительной концентрации высаливателя  $\text{LiCl}$  в равновесной водной фазе. В случае  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  при добавлении даже незначительного количества азотной кислоты  $D_{\Sigma[\text{H}^+]}$  резко возрастают и остаются постоянными, видимо, за счет преимущественной экстракции азотной кислоты. В системе  $\text{HCl} + \text{LiNO}_3$   $D_{\Sigma[\text{H}^+]}$  существенно возрастают с увеличением относительной концентрации  $\text{LiNO}_3$  в водной фазе, что связано, во-первых, с переходом в органическую фазу азотной кислоты и, во-вторых, с высаливающим действием  $\text{LiNO}_3$ .

Далее проведено более детальное изучение двух выбранных нитратно-хлоридных систем ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  и  $\text{HCl} + \text{LiNO}_3$ ). Так как при экстракции смесей кислот органическая фаза может содержать как азотную, так и соляную кислоту, то определение концентраций минеральных кислот проводилось следующим образом. В каждом случае определялась общая концентрация  $\Sigma[\text{H}^+]$  в органической и водной фазах, органическую фазу анализировали на содержание  $[\text{Cl}^-]$ , расчетным путем определяли концентрации  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  в органической фазе.

Для удобства представления полученных результатов нами введен **относительный коэффициент перехода  $f_R$  (relative factor of transition) экстрагируемой формы в органическую фазу**, равный отношению концентраций экстрагируемой формы в органической фазе к суммарной концентрации всех форм, присутствующих в водной фазе.

Если учесть, что в водном растворе присутствуют две экстрагируемые минеральные кислоты ( $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ ), то величина суммарного коэффициента распределения будет равна:

$$D = \frac{\sum [\text{H}^+]_{o.ф.}}{\sum [\text{H}^+]_{в.ф.}} = \frac{[\text{HCl} + \text{HNO}_3]_{o.ф.}}{[\text{HCl} + \text{HNO}_3]_{в.ф.}}$$

Относительный коэффициент перехода  $\text{HCl}$  в органическую фазу:

$$f_R(\text{HCl}) = \frac{[\text{HCl}]_{o.ф.}}{\sum [\text{H}^+]_{в.ф.}}$$

Относительный коэффициент перехода  $\text{HNO}_3$  в органическую фазу:

$$f_R(\text{HNO}_3) = \frac{[\text{HNO}_3]_{o.ф.}}{\sum [\text{H}^+]_{в.ф.}}$$

При этом:  $D = f_R(\text{HNO}_3) + f_R(\text{HCl})$ , а

$$\frac{f_R(\text{HNO}_3)}{f_R(\text{HCl})} = \frac{\%(\text{HNO}_3)_{o.ф.}}{\%(\text{HCl})_{o.ф.}},$$

то есть отношение величин относительных коэффициентов перехода, равно отношению процентного содержания экстрагируемых форм ( $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ ) в органической фазе.

Получены зависимости коэффициентов распределения, а также относительных коэффициентов перехода  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  в органическую фазу от относительного содержания  $\text{HCl-HNO}_3$  в равновесной водной фазе при использовании в качестве экстрагентов ТиАФ и ФОР (рис. 5, 6).

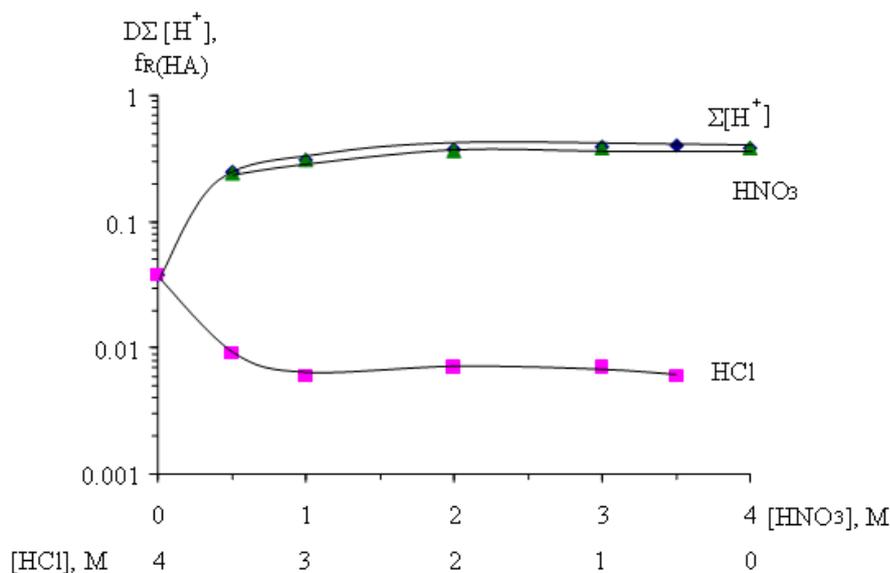


Рис 5. Зависимость коэффициентов распределения ( $D$ )  $\Sigma[\text{H}^+]$  и относительных коэффициентов перехода ( $f_R$ )  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  от изменения относительных концентраций  $\text{HNO}_3\text{-HCl}$  в равновесной водной фазе ( $\Sigma[\text{HNO}_3 + \text{HCl}] = 4 \text{ M} = \text{const}$ ). Экстрагент – 75% раствор ТиАФ в додекане.

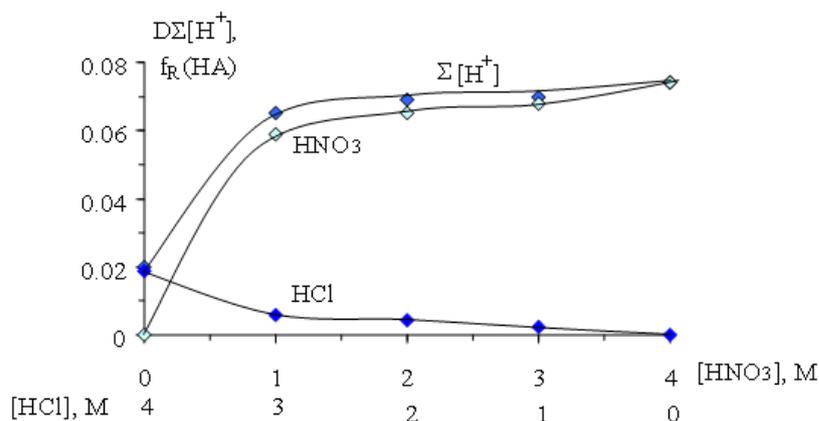


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения ( $D$ )  $\Sigma[H^+]$  и относительных коэффициентов перехода ( $f_R$ )  $HNO_3$  и  $HCl$  от изменения относительных концентраций  $HNO_3-HCl$  в равновесной водной фазе ( $\Sigma[HNO_3+HCl] = 4 \text{ M} = \text{const}$ ). Экстрагент – 10% (0.256 M) ФОР в додекане с добавкой 10% об. ди-2-этилгексилового спирта.

Для двух рассмотренных случаев в органическую фазу переходит преимущественно азотная кислота, что связано с худшей экстрагируемостью  $HCl$  при экстракции нейтраль-

ными кислородсодержащими соединениями. При использовании ФОР процент перехода азотной кислоты в органическую фазу несколько выше (табл.1).

Таблица 1. Процентное содержание минеральных кислот в органической фазе в зависимости от изменения относительного содержания  $HNO_3-HCl$  в равновесной водной фазе ( $\Sigma[HNO_3+HCl] = 4 \text{ M} = \text{const}$ )

[HNO <sub>3</sub> ], M	[HCl], M	75% ТиАФ в додекане		10% (0.256 M) ФОР в додекане	
		% HCl	% HNO <sub>3</sub>	% HCl	% HNO <sub>3</sub>
4.0	0	–	100	–	100
3.0	1.0	1.82	98.18	3.30	96.70
2.0	2.0	1.90	98.10	6.08	93.92
1.0	3.0	1.94	98.06	9.02	90.98
0	4.0	100	–	100	–

Далее детально рассмотрена представляющая наибольший интерес система  $HCl + LiNO_3$  (рис. 7, 8).

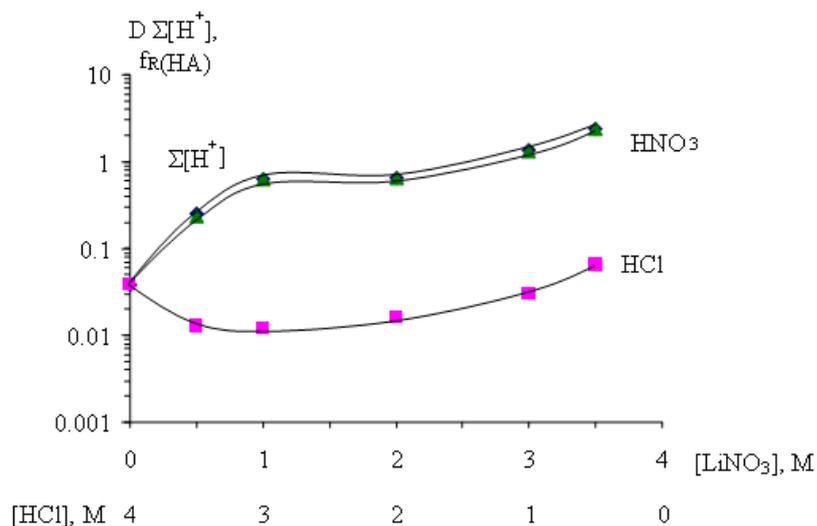


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения ( $D$ )  $\Sigma[H^+]$  и относительных коэффициентов перехода ( $f_R$ )  $HNO_3$  и  $HCl$  от изменения относительных концентраций  $LiNO_3-HCl$  в равновесной водной фазе ( $\Sigma[LiNO_3+HCl] = 4 \text{ M} = \text{const}$ ). Экстрагент – 75% ТиАФ в додекане.

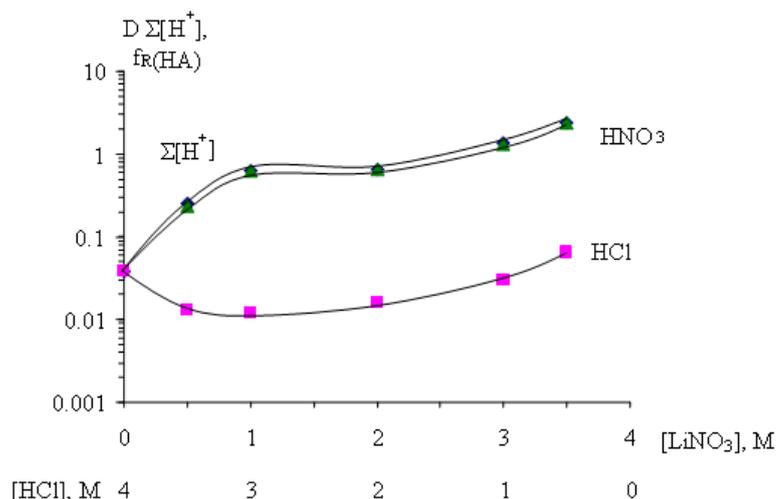


Рис. 8. Зависимость величин коэффициентов распределения ( $D$ )  $\Sigma[H^+]$  и величин относительных коэффициентов перехода ( $f_R$ )  $HNO_3$  и  $HCl$  от изменения относительных концентраций  $LiNO_3$ – $HCl$  в равновесной водной фазе ( $\Sigma[HNO_3+HCl] = 4 \text{ M} = \text{const}$ ). Экстрагент – 10% (0.256 М) ФОР в додекане с добавкой 10% об. ди-2-этилгексилового спирта.

Очевидно, что несмотря на отсутствие азотной кислоты в исходных водных растворах, в органическую фазу переходит  $HNO_3$ . При соотношении

в водной фазе  $HCl : LiNO_3 = 7$  в органической фазе соотношение  $HCl : HNO_3 = 0.083$  (%  $HCl_{\text{о.ф.}}$  не превышает 7.7%) (табл. 2).

Таблица 2. Процентное содержание минеральных кислот в органической фазе в зависимости от изменения относительного содержания  $LiNO_3$ – $HCl$  в равновесной водной фазе ( $\Sigma[LiNO_3+HCl] = 4 \text{ M} = \text{const}$ )

[LiNO <sub>3</sub> ], М	[HCl], М	75% ТиАФ в додекане		10% (0.256 М) ФОР в додекане	
		% HCl	% HNO <sub>3</sub>	% HCl	% HNO <sub>3</sub>
3.5	0.5	2.71	97.29	3.29	96.7
3.0	1.0	2.22	97.78	3.96	96.04
2.0	2.0	2.52	97.48	4.92	95.08
1.0	3.0	3.12	96.88	5.74	94.3
0.5	3.5	5.2	94.8	7.69	92.3

При использовании ТиАФ коэффициенты распределения  $HNO_3$  существенно выше, что связано со значительно более высокой концентрацией экстрагента (75%) в органической фазе. Даже в присутствии 0.5 М  $LiNO_3$  величина коэффициента разделения азотной и соляной кислот ( $\beta_{HNO_3/HCl}$ ) составляет более 18, что позволяет говорить о возможности использования подобных экстракционных систем в слу-

чаях, когда из водных растворов необходимо удалить нитрат-анион.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что при экстракции минеральных кислот из смешанных нитратно-хлоридных растворов различного состава нейтральными кислородсодержащими экстрагентами в органическую фазу переходит преимущественно азотная кислота.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Кутепова О.А. Изучение экстракции скандия, циркония, тория, железа и РЗЭ триизоамилфосфатом из смешанных хлоридно-нитратных сред : магистерская дис. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – М., 2011.
2. Костикова Г.В., Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Корпусов Г.В., Сальникова Е.В. Экстракция Sc триизоамилфосфатом из различных сред. 1. Экстракция Sc из азотнокислых растворов // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 2. С. 162–166.
3. Костикова Г.В., Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Корпусов Г.В., Сальникова Е.В. Экстракция Sc триизоамилфосфатом из различных сред. 2. Экстракция Sc из солянокислых растворов. // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 2. С. 164–167.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1966. 975 с.
5. Hesford E., McKay H. The extraction of mineral acids by tri-*n*-butyl phosphate (TBP) // J. Inorg. & Nucl. Chem. 1960. V. 13. P. 156–164.

6. Naito K., Suruki T. Extraction of proton acids by tri-*n*-butyl phosphate // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 6. P. 983–988.

7. Вдовенко В.М., Буляница Л.С., Савозкина Г.П., Светницкий Е.Н. О механизме распределения минеральных кислот между водными растворами и диизоамиловым эфиром метилфосфиновой кислоты (ДАМФ) // Радиохимия. 1970. Т. 12. № 4. С. 650–661.

8. Михайличенко А.И. Экстракция минеральных кислот три-*n*-октилфосфиноксидом // Радиохимия. 1970. Т.12. № 4. С. 594–600.

## EXTRACTION OF MINERAL ACIDS WITH NEUTRAL OXYGEN CONTAINING COMPOUNDS FROM MIXED NITRIC-CHLORIDE SOLUTIONS

**G.V. Kostikova\***, **O.A. Kutepova<sup>®</sup>**, **A.M. Reznik**, **A.Yu. Tsivadze\***,  
**Yu.S. Krylov\***, **E.V. Salnikova\***

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*\*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119991 Russia*

*<sup>®</sup>Corresponding author e-mail: qtepova@mail.ru*

*Data on a systematic research of the extraction of nitric and chloride acids from mixed nitric-chloride solutions with neutral oxygen containing compounds – triisoamyolphosphate and isoamyldyalkyl (C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub>) phosphine oxide are presented. The composition of the extracted compounds is determined, the isotherms of the extraction of acids for solutions with different salt composition are obtained. It is shown that from the nitric-chloride mixed solutions of different composition, when used as extractants neutral oxygen containing compounds, in organic phase goes mainly nitric acid.*

**Key words:** *extraction, triisoamyolphosphate, isoamyldyalkyl (C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub>) phosphine oxide, mineral acids, mixed nitric-chloride solutions.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ СОПОЛИМЕРНОГО ПОЛИАМИДА-6/66 В СПИРТОВОДНОЙ СМЕСИ

Н.А. Груздев, аспирант, И.Ю. Филатов, научный сотрудник

Ю.Н. Филатов, руководитель НТЦ аэрозолей

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,

Москва, 105064 Россия

e-mail: gruzdev@yandex.ru

**В** работе исследован процесс электроформования спиртоводных растворов сополимерного полиамида-6/66 и изучена структура получаемых волокнистых материалов.  
**Ключевые слова:** фильтрующий материал, электроформование, сополимерный полиамид-6/66.

Создание нетканых полимерных материалов, получаемых из растворов, является одним из перспективных направлений развития современной технологии переработки полимеров. Основными направлениями применения растворов полимеров в промышленности являются получение различного рода волокон, нетканых волокнистых материалов, адгезионных и лакокрасочных композиций, герметизирующих и армирующих материалов.

Среди других методов получения нетканых волокнистых материалов из раствора метод электроформования выделяется сочетанием высокой эффективности, аппаратурной простоты, относительно низкой затратности и высокой гибкости, позволяющей получать волокнистые материалы с широким диапазоном свойств и размеров единичного волокна – от микро- до нановолокон [1]. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ) является сухим бесфильтрерным методом, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется исключительно электрическими силами и в едином рабочем пространстве. Формование в ЭФВ-процессе ведется из раствора, что способствует гашению капиллярных волн в образующихся заряженных жидких нитях, их устойчивости и способности отвергаться при испарении растворителя в ультратонкие волокна.

Традиционно установка для электроформования включает в себя металлический капилляр, соединенный с источником высоковольтного напряжения, и приемный электрод (металлическая пластина или барабан), как правило, заземленный. Принцип метода заключается в том, что под действием источника высокого напряжения, заряженный отрицательно раствор полимера, находящийся в емкости под давлением, продавливается через капилляр в виде жидкой струи, которая в электростатическом поле вытягивается в волокно и оседает на заземленной пластине, формируя нетканый

материал волокнистой структуры. Во время дрейфа жидкой струи раствора полимера от капилляра до пластины происходит уменьшение ее диаметра, испарение растворителя и непосредственно формирование волокна [2].

Материалы, получаемые методом электроформования, широко востребованы в промышленности для высокоэффективной очистки воздуха и газов от аэрозолей – мельчайших взвешенных твердых и жидких частиц. Они себя хорошо зарекомендовали в производстве средств индивидуальной защиты органов дыхания, например, респираторов. Одним из наиболее перспективных и актуальных направлений их использования в настоящее время являются изделия медицинского назначения, что подразумевает использование нетоксичных и безопасных с точки зрения экологии полимеров и растворителей [3].

Перспективным с точки зрения создания волокнистых фильтров полимером является полиамидный сополимер ПА-6/66 (продукт поликонденсации капролактама и гексаметилендиаминдипата). Этот сополимер выгодно отличается от индивидуальных полиамидов тем, что ввиду особенностей молекулярного строения он способен растворяться в этаноле и спиртоводной смеси, что позволяет исключить использование в процессе получения нетканого волокнистого материала высокотоксичных кислот (в частности, муравьиной) и в перспективе – использовать материал для медицинских целей. При этом полимер обладает рядом характерных для класса полиамидов свойств – хорошими физико-механическими показателями, устойчивостью к действию углеводов и различных растворителей, технологичностью и относительной доступностью.

В настоящее время процесс электроформования растворов ПА-6/66 достаточно мало изучен (имеется лишь считанное число работ в РФ и за рубежом), отдельные работы посвящены формированию из спиртоводных растворов и муравьиной кислоты [4–7].

В работе [4] изучен процесс электроформования ПА-6/66 из 25% раствора в

муравьиной кислоте. Исследовано влияние расстояния между электродами (4–12 см) на морфологию и свойства волокнистого слоя при различных скоростях вращения приемного барабана. Также исследована степень кристалличности получаемых волокон. Получены волокнистые материалы со средним диаметром 218–260 нм, установлено, что последующая вытяжка несколько улучшает механические свойства волокон, повышая степень кристалличности материала с 42 до 50%.

В работе [5] представлены результаты оптимизации технологического процесса электроформования ПА-6/66 из раствора в муравьиной кислоте и исследования свойств полученных нетканых материалов. Для данного процесса определено оптимальное с точки зрения свойств волокнистого материала расстояние между электродами 9 см, напряжение 13 кВ и скорость вращения барабана 100 об./мин.

В работе [6] исследован процесс электроформования раствора тройного сополимера ПА-6/66/1010 в 2,2,2-трифторэтанол. Устойчивый процесс наблюдается для растворов концентрацией 6–14%, при расстоянии между электродами 6–18 см получены волокна диаметром 150–600 нм. Помимо этого, в работе также изучены свойства пленок сополимера.

В работе [7] рассмотрен процесс электроформования ПА-6/66 из смеси растворителей этанол/вода (80:20), исследованы реологические свойства растворов и получены волокна диаметром 200–4500 нм в диапазоне концентраций раствора 10–25% мас.

В данной работе исследован процесс получения волокнистых материалов на основе ПА-6/66 производства ООО «Анид». Исследованный диапазон концентраций полимера в растворе – 17–26% мас. Для получения формовочных растворов использовалась смесь растворителей – спирт этиловый медицинский (содержание этанола 96.4–96.7%) и вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72) в объемном соотношении 90:10.

Волокнистые материалы были получены методом электроформования на лабораторной однокапиллярной установке. Динамическая вязкость растворов смесей полимеров измерялась с помощью вискозиметра Гепплера. Измерение пористости материалов проводилось пузырьковым методом на приборе Coulter porometer II. Оценка диаметра волокон проводилась с помощью электронного сканирующего микроскопа Hitachi TM-1000.

Было замечено, что растворы полиамида-6/66 в спирте через некоторое время после приготовления проявляют склонность к желатинизации, что с технологической точки зрения является крайне нежелательным фактором.

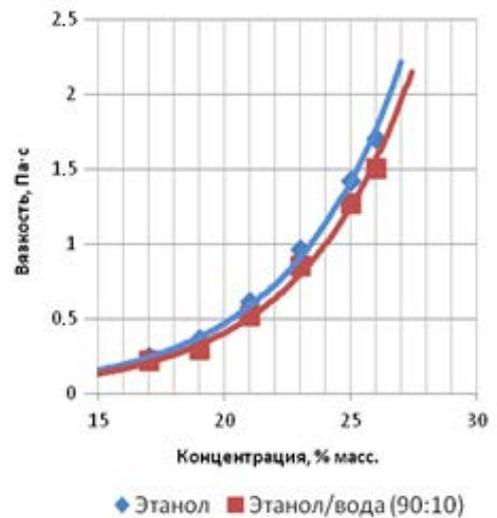


Рис. 1. Кривые вязкости растворов полиамида-6/66.

Обнаружено, что добавление в раствор небольших количеств воды (являющейся для данного полимера осадителем) приводит к стабилизации раствора. По времени начала желатинизации раствора при различном содержании воды было экспериментально определено оптимальное соотношение растворителей этанол/вода 90:10.

Было исследовано влияние воды, как технологической добавки в формовочный раствор, на его вязкость.

Как видно из графика, вязкость растворов ПА-6/66 в этаноле при добавлении воды незначительно снижается. Данный эффект является обычным для добавления в раствор незначительных количеств осадителя и объясняется следующим образом. При добавлении осадителя находящиеся в растворе макромолекулярные клубки полимера сжимаются, вследствие чего уменьшается число зацеплений между полимерными цепями в растворе, что и приводит к снижению его вязкости [8]. Следует отметить, что снижение вязкости раствора при постоянной концентрации в общем случае может быть полезным с технологической точки зрения [2].

Была исследована зависимость диаметра волокон полученного материала от параметров раствора и процесса электроформования. Как известно [2], конечный диаметр полученного в процессе электроформования волокна для конкретной системы полимер–растворитель определяется вязкостью и электропроводностью раствора, его объемным расходом, а также напряжением, подаваемым на капилляр (или напряженностью поля). Результаты для широкого спектра концентраций полимера (17–26% мас.) представлены на рис. 2.

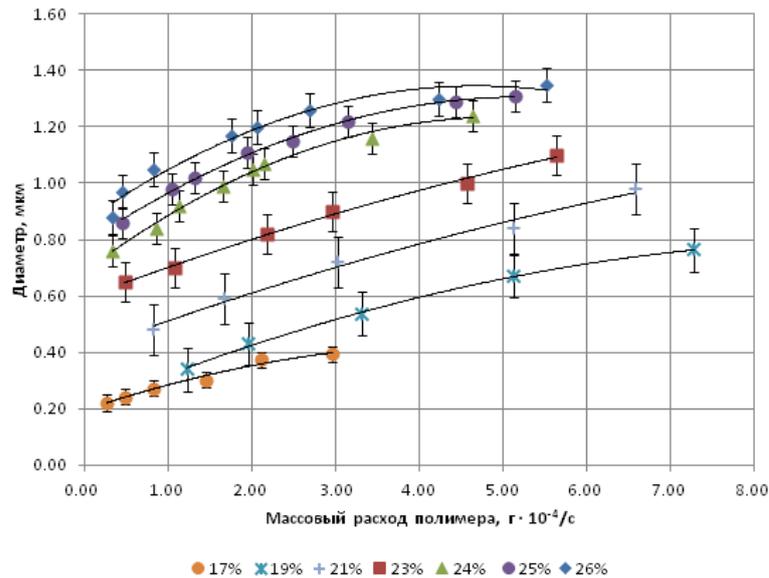


Рис. 2. Зависимость диаметра волокон от концентрации раствора и массового расхода полимера.

Из графика видно, что в исследованном диапазоне концентраций и массовых расходов полимера возможно получение волокон диаметром 0.2-1.35 мкм. При этом на минимальных значениях концентраций раствор обладает достаточно низкой вязкостью, процесс электроформования становится менее стабильным, что приводит к образованию значительного числа микродефектов материала – характерных утолщений на волокнах, так называемых «груш».

Электронные микрофотографии образцов волокнистого материала на основе полиамида-6/66 представлены на рис. 3, 4.

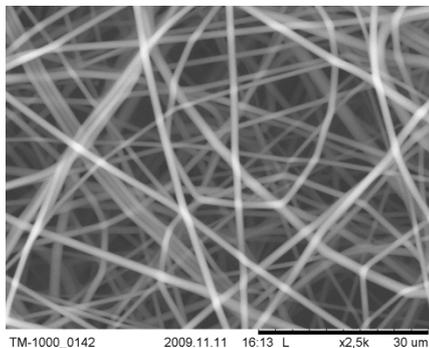


Рис. 3. Микрофотография волоконистого материала из ПА-6/66, средний диаметр волокон около 1.1 мкм.

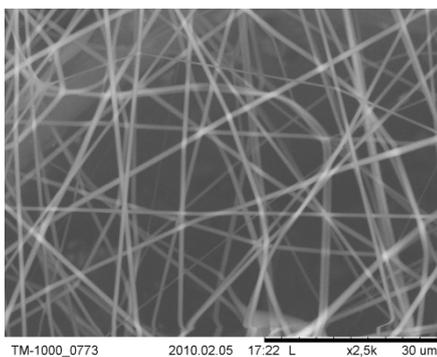


Рис. 4. Микрофотография волоконистого материала из ПА-6/66, средний диаметр волокон около 0.8 мкм.

Изображения, полученные с помощью электронного микроскопа, использовались для измерения оптического диаметра волокон. Измерение проводилось при помощи программы Adobe Photoshop CS3. При этом было определено распределение волокон по диаметрам в пределах одного эксперимента (рис. 5). Из графика видно, что распределение волокон по размерам для полиамида-6/66 является одно-модальным.

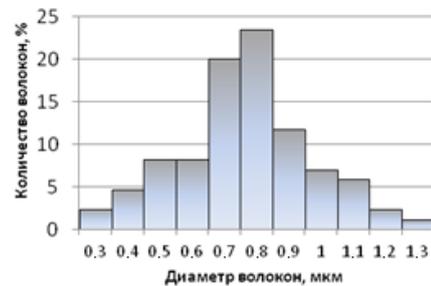


Рис. 5. Распределение волокон по размерам по результатам электронной микроскопии волокон. Средний диаметр волокон 0.77 мкм.

Результаты электронной микроскопии показывают хорошую сходимость среднего оптического и гидродинамического диаметра волокон, что показывает применимость использования методики расчёта гидродинамического диаметра волокон при исследовании волокон малого размера.

Было также проведено исследование плотности упаковки волокнистых материалов. Изучено влияния диаметра волокон на плотность упаковки волокнистых материалов для неподжатого слоя материала. Известно [2], что плотность упаковки волокнистого материала определяется большим количеством факторов, таких, как: температура кипения растворителя, расстояние между электродами, природа полимера и диаметр волокон. Поэтому исследования

проводились в одной системе растворителей при неизменном расстоянии между электродами. Результаты исследований представлены на рис. 6.

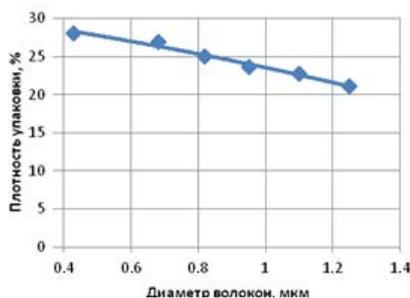


Рис. 6. Зависимость плотности упаковки материала от диаметра волокон.

Как видно из графика, уменьшение диаметра волокна приводит к увеличению плотности упаковки волокон. Это связано с тем, что тонкие волокна обладают большей гибкостью, они более склонны к плотной укладке. Нужно отметить, что волокнистые материалы на основе многих других поли-

меров, что обусловлено достаточно высокой усадкой полимера.

В результате проделанной работы была показана принципиальная возможность получения волокнистых материалов из формовочных спиртоводных растворов полиамида-6/66 методом электроформования.

Определено оптимальное соотношение растворителей формовочного раствора — этанол/вода 90:10.

Показано, что в исследованном диапазоне концентраций возможно получение волокон диаметром 0.2–1.35 мкм. При этом стабильный процесс электроформования с образованием устойчивого конуса Тейлора наблюдается при концентрациях полимера 19–26% мас.

Кроме того, проведено исследование плотности упаковки волокнистых материалов и показано, что уменьшение диаметра волокна приводит к увеличению плотности упаковки волокон. Плотность упаковки волокон полиамида-6/66 относительно высока и в отдельных случаях может достигать 20–25%.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Andradý A.L. Science and technology of polymer nanofibers. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. 403 p.
2. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Нефть и газ, 1997. 231 с.
3. Jenkins M. Biomedical polymers. – Woodhead Publishing, 2007. 224 p.
4. Pan Z.J., Liu H.B., Wan Q.H. Morphology and mechanical property of electrospun PA 6/66 copolymer filament constructed of nanofibers // J. Fiber Bioeng. & Informatics. 2008. V. 1. № 1. P. 47–54.
5. Liu H.B. Preparation for polyamide 6/66 filaments of nanofibers by electrospinning and analysis of the structures and properties : Thesis ... Master of Sci. Degree. – Suzhou University, 2008.
6. Li Y., Huang Zh., Lu Y. Electrospinning of nylon-6,66,1010 terpolymer // Eur. Polymer J. 2006. V. 42. № 7. P. 1696–1704.
7. Добровольская И.П., Попрядухин П.В., Юдин В.Е., Balik K., Weishauptova Z., Zaloudkova M. Нановолокна на основе алифатического сополиамида, полученные методом электроформования // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 10. С. 1713–1716.
8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. 576 с.

## INVESTIGATION OF COPOLYMERIC POLYAMIDE-6/66 ELECTROSPINNING PROCESS IN ETHANOL-WATER MIXTURE

N.A. Gruzdev<sup>®</sup>, I.Yu. Filatov, Yu.N. Filatov

L.Ya.Karpov Scientific Research Physico-Chemical Institute, Moscow, 105064 Russia

<sup>®</sup> Corresponding author e-mail: n-gruzdev@yandex.ru

*In this work the electrospinning of copolymeric polyamide-6/66 in ethanol-water solution is studied and the properties of the obtained fibrous materials are investigated. The principal possibility of obtaining fibrous materials in ethanol-water spinning solutions via electrospinning is shown. The optimal ratio of these solvents in spinning solution is determined. The investigated properties of the obtained fibrous materials include fiber diameters, fiber size distribution and packing density.*

**Key words:** filter media, electrospinning, polyamide 6/66 copolymer.

## ОСОБЕННОСТИ ВСПЕНИВАНИЯ ЖЕСТКИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ АЗОДИКАРБОНАМИДОМ

А.В. Марков, профессор, \*Тахсин А. Саки, аспирант,

А.Ю. Угличева, студент

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

\*кафедра Химии, Басра Университет, Басра, Ирак

e-mail: markovan@bk.ru

**И**сследован процесс вспенивания жестких ПВХ-композиций с использованием азодикарбонамида. Установлено влияние на этот процесс термодеструкции поливинилхлорида и проанализировано влияние азодикарбонамида на структурирование ПВХ при различных температурах.

**Ключевые слова:** поливинилхлорид, жесткие композиции, порофор, азодикарбонамид, вспенивание, термостабильность.

## Введение

Широкое использование поливинилхлоридных (ПВХ) материалов обусловлено рядом факторов, в том числе: доступностью исходного сырья, хорошими физико-механическими свойствами, огромными возможностями по его применению в технике, строительстве, сельском хозяйстве и быту [1]. Экструзионные пеноматериалы на основе ПВХ – сравнительно новое направление технологии ПВХ. В зависимости от используемых компонентов в рецептуре, можно получать жесткие [1–3] и эластичные [1, 4] пеноматериалы. Вспенивание ПВХ в процессе экструзии может осуществляться с использованием как химических (порофоров) [5], так и физических порообразователей [6]. Правильный выбор порообразователя очень важен как с технологической точки зрения, так и при формировании комплекса свойств этих материалов. В последнее время наблюдается быстрое развитие производства вспененных древопластов на основе жестких ПВХ-композиций, для вспенивания которых обычно используют порофор – азодикарбонамид [2, 3, 5, 7]. Обладая многочисленными преимуществами по сравнению с деревом и монолитным ПВХ, жесткий вспененный ПВХ находит применение в строительстве. Однако высокая вязкость, интенсивный саморазогрев расплава и невысокая термостабильность жестких ПВХ-композиций [8] затрудняет их вспенивание и может сделать этот сложный технологический процесс нестабильным.

Целью исследования являлось выявление технологических особенностей вспенивания жестких поливинилхлоридных композиций.

## Объекты и методы исследования

В работе исследовались вспенивающиеся композиции на основе ПВХ С-6359. Для сравнения параллельно в качестве «инертной» полимерной матрицы использовали порошкообразный полиэтилен ПЭВП LUPOLEN 5261ZQ456. Это позволило выявить основные факторы, влия-

ющие на технологические особенности вспенивания ПВХ-композиций. В качестве порофора использовали азодикарбонамид (АДКА) в количествах от 0.5 до 2.5 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ. Дополнительно экструзионные ПВХ-композиции содержали от 4 мас.ч. термостабилизатора трехосновного сульфата свинца (ТОСС). Смесь пластицировали и гомогенизировали в пластографе «Брабендер» при 170°C в течение 3 мин.

Термостабильность расплавов ПВХ-композиций оценивали по изменению показателя текучести расплава с грузом 21.6 кг (ПТР) при температурах ( $T$ ) от 190 до 220°C на приборе для определения индекса расплава термопластов (ИИРТ) в соответствии с ГОСТ 11645-73. За время термостабильности расплава ( $\tau$ ) принимали время до снижения ПТР на 15% от исходного значения. Процесс вспенивания при различных температурах исследовали, фиксируя увеличение объемов предварительно изготовленных таблеток из композиций в приборе ИИРТ. Для удобства сопоставления результатов экспериментов, полученных при различных температурах ( $T$ ) и давлениях ( $P$ ), кратность вспенивания материала ( $K_{всп.}$ ) рассчитывали с учетом приведения объема выделившихся газов к нормальным условиям (0.1 МПа и 298 К) [9]:

$$K_{всп.} = \frac{V_0 + v_0}{V_0} = 1 + \frac{hT_0M}{HTSP_0}, \quad (1)$$

где  $V_0$  – начальный объем таблетки ( $m^3$ ),  $v_0$  – абсолютное увеличение объема таблетки за счет выделения газа при разложении порофора, приведенное к нормальным условиям ( $m^3$ ),  $H$  – исходная высота таблетки (м),  $S$  – поперечное сечение таблетки (и сечение рабочей цилиндрической камеры прибора ИИРТ) ( $m^2$ ),  $h$  – измеренное приращение высоты таблетки за счет выделения газа при разложении порофора при условиях проведения опыта (м),  $M$  – масса таблетки (кг),  $P_0$  – давление (0.1 МПа),  $T_0$  – температура (298 К). Давление в камере равно  $P_0 + M/S$ . Предельные расчетные значения крат-

ностей вспенивания  $K_{пред.}$  вспенивающихся композиций рассчитывали с учетом газового числа [9]:

$$K_{пред.} \approx 1 + \Gamma \varphi \rho, \quad (2)$$

где  $\Gamma$  – газовое число АДКА ( $0.2 \text{ м}^3/\text{кг}$ ),  $\varphi$  – массовая доля АДКА в композиции ( $\text{кг}/\text{кг}$ ),  $\rho$  – плотность материала ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ).

### Результаты и их обсуждение

Как указывалось выше, для жестких ПВХ-композиций характерны высокие вязкости и невысокая термостабильность расплавов. Малые времена термостабильности расплава ограничивают технологические параметры процесса вспенивания низкими температурами и малыми временами [8]. В свою очередь, низкие температуры и высокие вязкости расплавов могут замедлять процесс вспенивания (роста пузырьков и разложение порофора) [10]. На рис. 1 представлены кинетические кривые вспенивания композиций с 1.0 мас.ч. АДКА при различных температурах. На этой стадии исследований было выявлено отличие характера кинетических зависимостей изменения кратностей вспенивания ПВХ-композиций от обычно описываемых зависимостей, в том числе, для вспенивающихся ПЭ-композиций. Кривые вспенивания «инертного» ПЭ (тонкие линии на рис. 1) имеют обычный вид: с индукционным периодом, время которого уменьшается при повышении температуры вспенивания, ростом объема вследствие вспенивания, замедление и завершение вспенивания. При одинаковых содержаниях порофора максимальные кратности вспенивания мало зависят от температуры. Вспенивание жестких ПВХ-композиций протекает в две стадии. Это делает необходимым выделение двух индукционных периодов и двух максимальных кратностей вспенивания. По индукционному периоду первая стадия аналогична вспениванию ПЭ-композиций, то есть она определяется кинетикой разложения АДКА. Но уровень кратности вспенивания на этой (первой) стадии  $K_{1всп.}$  ниже, чем у ПЭ, из-за высокой вязкости расплава ПВХ-композиций, медленного роста пузырьков. С увеличением температуры вспенивания не только имеет место сокращение времен этого индукционного периода (аналогично наблюдаемому для ПЭ), но и, в отличие от менее вязкого ПЭ, возрастают максимальные  $K_{1всп.}$  (вследствие быстрого падения вязкости расплавов). Однако их значения не успевают достичь значений максимальных  $K_{всп.}$  ПЭ-композиций.

Начало второй стадии вспенивания происходит до достижения предельных кратностей вспенивания ( $K_{пред.}$ ). При этом максимальные  $K_{2всп.}$  при высоких температурах не только приближаются к значениям характерным для ПЭ, но

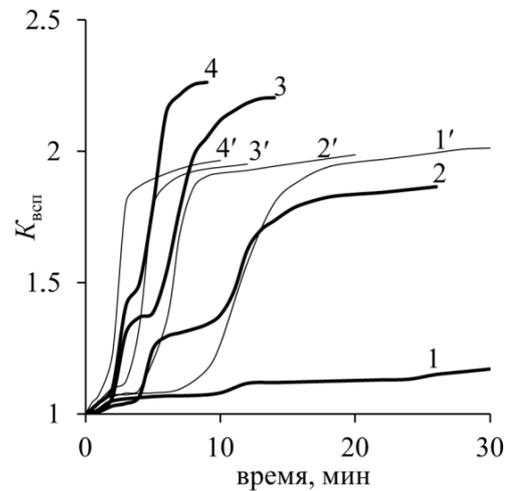


Рис. 1. Кинетика вспенивания полимерных композиций с 1 мас.ч. АДКА.

Обозначения: 1, 2, 3, 4 – ПВХ; 1', 2', 3', 4' – ПЭ.  
1, 1' – 190°C; 2, 2' – 200°C; 3, 3' – 210°C; 4, 4' – 220°C.

и могут превысить их при температурах выше 200°C. Это свидетельствует о выделении дополнительного количества газов при разложении АДКА в расплаве ПВХ. Обычно к этому приводит присутствие во вспенивающихся композициях активаторов разложения порофоров (кикеров) [2]. Они не только снижают температуры начала разложения порофоров, но и увеличивают их газовые числа, то есть повышают их коэффициент полезного действия за счет дополнительного разложения. Можно предположить, что ТООС, присутствующий в ПВХ-композициях, мог бы сыграть такую роль. Однако в нашем случае активатор начинает действовать не сразу (индукционные периоды первой стадии вспенивания у ПВХ и ПЭ одинаковы), а лишь после начала разложения АДКА (табл. 1). То есть предполагаемый активатор постепенно появляется в расплавах ПВХ-композиций после их прогрева при высоких температурах. Это позволяет предположить, что наличие второй стадии вспенивания ПВХ-композиций при повышенных температурах связано с началом интенсивного выделения хлороводорода (HCl) при термодеструкции (дегидрохлорирования) ПВХ: времена его начала по величине совпадают со временами термостабильности ПВХ-композиций (табл. 1), определенными по возрастанию ПТР их расплава. Есть указания [9, 11] на то, что протонсодержащие вещества, к которым относится HCl, являются активаторами разложения АДКА. Похожий эффект наблюдался ранее при исследовании вспенивания с помощью АДКА композиций на основе сополимеров этилена и винилацетата (сэвиленов) с различным соотношением сомономеров [9]: повышенное содержание винилацетата активировало разложение АДКА вследствие выделения в расплавах некоторого количества уксусной кислоты.

Таблица 1. Характеристики процесса вспенивания полимерных композиций с 1 мас.ч. АДКА

Полимер	ПВХ				ПЭНП			
	190	200	210	220	190	200	210	220
Температура, °С	190	200	210	220	190	200	210	220
Время начала первого вспенивания, мин	10.5	4.0	2.5	2.0	8.5	4.0	3.0	2.0
Время начала второго вспенивания, мин	25.0	10.0	5.5	4.0	нет	нет	нет	нет
Время термостабильности, мин	24.5	9.5	6.0	4.5	более 30			
Макс. кратность первого вспенивания, $K_{1всп.}$	1.2	1.35	1.4	1.5	1,8	2.1	2.1	2.2
Макс. кратность второго вспенивания, $K_{2всп.}$	1.2	1.8	2.2	2.3	нет	нет	нет	нет

Поэтому с ростом температуры величины  $K_{2всп.}$  на второй стадии вспенивания ПВХ-композиций растут быстрее, чем у ПЭ-композиций и при высоких температурах (выше 200°С) могут достигать более высоких значений. То есть, в отличие от ПЭ и большинства других полимеров, ПВХ становится «активной» по отношению к АДКА полимерной матрицей.

Однако это характерно только для небольших содержаний АДКА – до 1 мас.ч. При более высоких содержаниях АДКА в случае ПВХ (в отличие от ПЭ-композиций) кратности вспенивания падают (рис. 2). Аналогично ведут себя ПВХ-композиции и при других температурах.

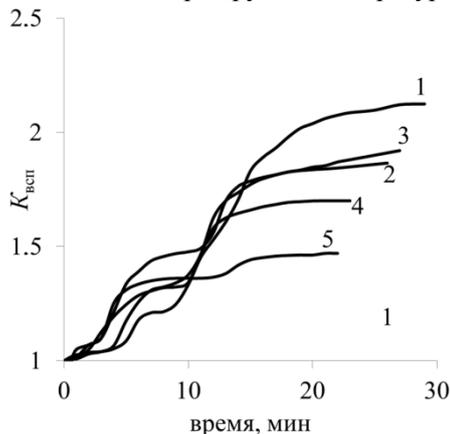


Рис. 2. Кинетика вспенивания ПВХ-композиций при 200°С.

Обозначения: 1 – 0.5 мас. ч., 2 – 1.0 мас. ч., 3 – 1.5 мас. ч., 4 – 2.0 мас. ч., 5 – 2.5 мас. ч.

Мы видим причину этого в том, что разложение АДКА, протекающее по радикальному механизму, может активировать процесс структурирования ПВХ в исследованных жестких композициях. То есть продукты разложения АДКА способствует сшиванию ПВХ и ускорению роста вязкостей расплавов ПВХ-композиций. Это осложняет анализ результатов исследований процесса вспенивания ПВХ. Обобщенные результаты данных исследований приведены на рис. 3. Массовые части на этом рисунке заменены на объемные части АДКА на 100 мас.ч. полимера. Это позволяет адекватно сравнивать результаты вспенивания полимерных композиций с различной

плотностью полимерной матрицы. Величины максимальных  $K_{всп.}$  на рис. 3 отнесены к рассчитанным по формуле 2 значениям  $K_{пред.}$ . Это позволило оценить эффективность использования порофора при различных условиях проведения вспенивания композиций. Значения  $K_{пред.}$  приведены в табл. 2.

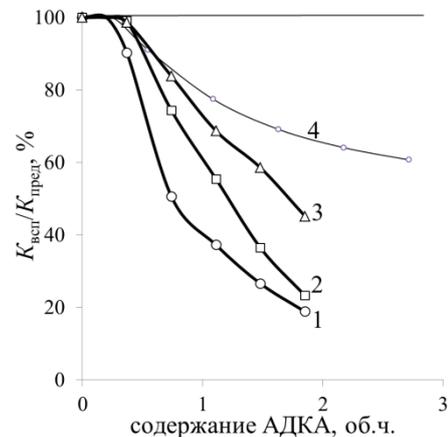


Рис. 3. Влияние содержания АДКА на максимальные кратности вспенивания полимерных композиций. Обозначения: 1, 4 – 200°С; 2 – 210°С; 3 – 220°С; 1, 2, 3 – ПВХ-композиции; 4 – ПЭ-композиции.

Таблица 2. Расчетные предельные кратности вспенивания ( $K_{пред.}$ ), приведенные к нормальным условиям

Полимер	Содержание АДКА, мас.ч.				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
ПВХ	2.3	3.7	5.0	6.4	7.7
ПЭ	1.9	2.8	3.7	4.7	5.6

До содержания АДКА 0.5 мас.ч. максимальные экспериментальные значения кратностей вспенивания совпадают с предельными расчетными значениями ( $K_{всп.}/K_{пред.}$  на рис.3 100%). Даже для «инертного» ПЭ при более высоких содержаниях АДКА, несмотря на рост абсолютных значений максимальных  $K_{всп.}$ , их отношения к  $K_{пред.}$  постепенно снижаются. Это можно связать с некоторыми потерями газа. Однако кривые, описывающие поведение ПВХ-композиций, располагаются значительно ниже полиэтиленовых, что связано с потерей текучести

расплавами ПВХ-композиций в результате структурирования (ускоренного разложением АДКА) до достижения равновесных значений  $K_{всп.}$ . Хотя при увеличении температуры вспенивания время потери текучести уменьшается, снижение вязкости расплавов обеспечивает ускоренное вспенивание до более высоких максимальных  $K_{всп.}$ . Это приводит к тому, что оптимальными при малых временах вспенивания ПВХ-композиций являются температуры 210–220°C. Это несколько выше температур, рекомендуемых для переработки жестких ПВХ-композиций.

Однако показано, что саморазогрев расплава в формирующем зазоре экструзионных головок может кратковременно повышать температуру расплава жестких ПВХ-композиций до 220°C и выше [8].

#### Заключение

Таким образом, химический газообразователь азодикарбонамид во вспенивающихся жестких ПВХ-композициях может ускорять структурирование ПВХ, изменяя кинетику их вспенивания.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. Получение, добавки и наполнители, сополимеры, свойства, переработка. / Пер. с англ под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. 728 С.
2. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения. – Владимир: Изд-во ВГУ, 2003. 176 с.
3. Dey S. K., Jacob C., Xanthos M. Inert-gas extrusion of rigid PVC foam // J. Vinyl & Additiv Technology. 1996. V. 2. № 1. P. 48–52.
4. Matuana L.M., Mengeloglu F. Microcellular foaming of impact-modified rigid PVC/Wood-flour composites // J. Vinyl & Additiv Technology. 2001. V. 7. № 7. P. 67–69.
5. Sahin E., Mahlicli F.Y., Yetgin S., Balkose D. Preparation and characterization of flexible poly(vinyl chloride) foam films. // J. Appl. Polymer Sci. 2012. V. 125. P. 1448–1455.
6. Matuana L.M., Mengeloglu F. Manufacture of rigid PVC/wood-flour composite foams using moisture contained in wood as foaming agent // J. Vinyl & Additiv Technology. 2002. V. 8. № 4. P. 264–270.
7. Jiang H., Kamdem D.P. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites: A literature review // J. Vinyl & Additiv Technology. 2004. V. 10. № 2. P. 59–69.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., В.П. Володин, П.В. Суриков [и др.] Сило-скоростные и температурно-временные процессы течения расплава жестких ПВХ-композиций в экструзионной головке при высокоскоростном производстве профилей // Пластические массы. 2011. № 12. С. 59–64.
9. Марков А.В. Технология ориентированных многокомпонентных полимерных пленок : дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2006. 214 с.
10. Основы технологии переработки пластмасс. Вспенивание. / Под ред. В.Н. Кулезнева и В.К. Гусева. – М.: Химия, 2004. С. 225–242.
11. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. – М.: Наука, 1980. 504 с.

## FEATURES FOAMING RIGID PVC COMPOSITES BY AZODICARBONAMIDE

A.V. Markov<sup>®</sup>, Tahseen A. Saki\*, A.Yu. Uglicheva

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

\*The University of Basrah, Iraq

<sup>®</sup> Corresponding author e-mail: markovan@bk.ru

The process of foaming rigid PVC composites using azodicarbonamide as foaming agent was studied. The effect of this process on the thermal degradation of the polymer and the role of azodicarbonamidat various temperatures were analyzed.

**Key words:** polyvinylchloride, rigid compositions, foaming agent, azodicarbonamide, foaming, thermal stability.

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

**В.А. Марков, аспирант, Л.Б. Кандырин, профессор, А.В. Марков, профессор**

*кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов*

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

*e-mail: markovan@bk.ru*

**И** Исследовано влияние технологических добавок на термоэлектрические характеристики электропроводящих полиэтиленовых композитов с техническим углеродом. Показано, что улучшение диспергирования агрегатов технического углерода вызывает повышение вязкости расплавов и увеличивает эффект положительного температурного коэффициента электрического сопротивления композитов при повышенных температурах.

**Ключевые слова:** полиэтиленовые композиты, технический углерод, стеарат цинка, кремний-органические олигомеры, электрическое сопротивление.

### Введение

Полимерные композиционные материалы с техническим углеродом (ТУ) применяются при изготовлении терморегулирующих нагревательных элементов, например, «саморегулирующих» кабелей [1, 2]. Такое применение основано на эффекте аномально высокого положительного температурного коэффициента электрического сопротивления (ПТК) – резком росте электрического сопротивления вблизи температур плавления полимерной матрицы [2, 3]. Полная температурная зависимость электрического сопротивления электропроводящих композитов представляет собой кривую с максимумом (отключающим или барьерным сопротивлением) в области температур плавления полимера [4]. Явление аномального ПТК у электропроводящих полиэтиленовых композитов с техническим углеродом (ТУ) обусловлено разрушением непрерывных электропроводящих каналов при сложных структурных изменениях на начальных стадиях плавления ПЭ [5]. Протекание электрического тока в подобных композитах осуществляется не только за счет непосредственных контактов между агрегатами ТУ, но и посредством туннельного эффекта, при котором электроны транспортируются от агрегата к агрегату ТУ через промежутки полимера толщиной менее 10 нм [6]. Поэтому электропроводность в подобных системах в огромной степени определяется степенью неоднородности распределения частиц ТУ [7], в том числе условиями совмещения компонентов и особенностями адгезионного взаимодействия ТУ и ПЭ [8, 9]. В свою очередь, технологические добавки, которые вводят в наполненные полимерные композиции для повышения текучести, водостойкости и улучшения распределения наполнителей, также вызывают перераспределение частиц ТУ, затрудняя или облегчая образование непрерывных токопроводящих структур, что приводит к изменению электропроводности композиций.

Данные о влиянии подобных добавок на электрическое сопротивление композиций на основе кристаллизующихся термопластов с ТУ, используемых в производстве терморегулирующих нагревателей, практически отсутствуют. Однако известно, что удельное электрическое сопротивление композиций неполярного бутадиен-стирольного каучука с ТУ заметно увеличивается при добавлении стеариновой кислоты [10]. Аналогичные результаты получены при введении в качестве диспергирующей добавки в смесь изопренового каучука с ТУ неполярного нафтеноароматического масла [11].

Целью данной работы являлось изучение влияния модифицирующих технологических добавок на удельное объемное электрическое сопротивление электропроводящих полиэтиленовых композитов с техническим углеродом в широком диапазоне температур.

### Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись электропроводящие композиции на основе полиэтилена высокой плотности LUPOLLEN 5261Z Q456 (LyondellBasell Ind.) с интервалом плавления 135–137°C. Композиции содержали  $\omega = 20$  мас.% ( $\varphi = 11.7$  об.%) электропроводящего ТУ УМ-76 (ЗАО «Химпласт», Омск) с удельной площадью внешней поверхности 180 м<sup>2</sup>/г [12]. В качестве добавок использовались полярный стеарат цинка и неполярные полидиметилсилоксановый олигомер ПМС-200 и кремний-органический олигомерный гидрид (КОГ) [13] (ООО «Пента-91», Москва), вводимые в наполненные композиции для улучшения их технологических (реологических) свойств.

Компоненты электропроводящих полиэтиленовых композитов (ПЭ/ТУ) смешивали в течение 10 мин в закрытом роторном смесителе типа «Брабендер» с объемом рабочей камеры 30 см<sup>3</sup> при температуре рабочей камеры смешения 160°C. Реологические свойства композиций

оценивали по величинам их показателей текучести расплавов (ПТР), измеренных на капиллярном вискозиметре ИИРТ-2 при температуре 190°C и массе груза 5 кг в соответствии с ГОСТ 11645-73. Процесс изготовления образцов для испытаний (формование пластин-заготовок и приваривание к ним контактов из латунной сетки Л-80, ГОСТ 6613-86) осуществляли на гидравлическом прессе при температуре плит 200°C. Отпрессованные образцы охлаждались между стальными плитами пресс-формы в течение 20 мин с 200 до 70°C, после чего они окончательно остужались при температуре воздуха 20°C. Электрическое сопротивление образцов измеряли с помощью омметра DT9208A. Для сравнения термоэлектрических характеристик различных композитов использовали величину удельного объемного электрического сопротивления ( $\rho$ ), определенную при различных температурах ( $T$ ), включая  $\rho_{20^\circ}$  – при 20°C. Исследование влияния нагревания проводили в термошкафу СНОЛ 3.5, обеспечивающем поддержание температуры ( $T$ ) от 20 до 350°C ( $\pm 2^\circ$ ), со скоростью нагревания 3 град./мин.

#### Результаты и их обсуждение

Стеараты и силоксановые жидкости используются при переработке в изделия дисперсно наполненных полимерных композиций (в том числе и с ТУ) в качестве внутренних и внешних смазок (лубрикантов) для повышения текучести расплавов. Поэтому на первой стадии исследований была изучена способность добавок повышать текучесть расплавов ПЭ/ТУ-композиций. Механизм действия подобных добавок определяется природой полимерной матрицы и наполнителя, а их влияние на реологические свойства может различаться в зависимости от полярности компонентов наполненной системы. В исследованных нами системах полимер является неполярным, а на поверхности частиц ТУ имеется большое количество полярных кислородсодержащих групп [14]. Было установлено, что ПТР расплавов композиций ПЭ/ТУ снижается (вязкость расплава повышается) при введении стеарата цинка, а при введении в них ПМС и КОГ текучесть композиций увеличивается (рис. 1).

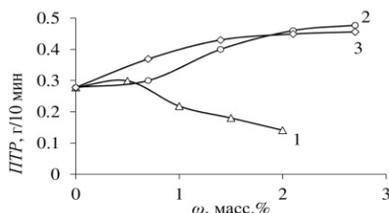


Рис. 1. Зависимость ПТР от содержания добавок: стеарат цинка – 1, ПМС – 2, КОГ – 3.

Следует отметить, что вязкость расплавов наполненных полимеров обычно повышается по сравнению с вязкостью исходного полимера, и

это повышение, связано, в том числе, с образованием на поверхности жестких частиц переходного слоя расплава с пониженной подвижностью [15]. Агломерация частиц наполнителей уменьшает суммарную поверхность контакта частиц с полимерной матрицей и снижает влияние указанного выше фактора. Поэтому введение небольших количеств стеарата цинка, улучшающего диспергирование ТУ в расплаве, может повышать вязкость системы ПЭ/ТУ [16, 17]. Именно это наблюдается в нашем случае при содержаниях стеарата цинка более 1 мас.% (кривая 1 на рис. 1). Исходя из этого, можно предположить, что введение в композиции стеарата цинка должно способствовать разрушению агломератов ТУ, формирующих токопроводящие каналы в ПЭ/ТУ композите. Введение ПМС в количествах более 1.0 мас. % (кривая 2 на рис. 1), напротив, повышает текучесть расплава до некоторого предельного значения, которое достигается при содержаниях выше 2.0 мас.%. Аналогичным образом ведет себя и олигомерный гидрид (кривая 3 на рис. 1), однако повышение ПТР начинается при меньшем его содержании в композициях. Такое поведение характерно для композиций, содержащих внешние смазки, обеспечивающие проскальзывание расплава. Таким образом, стеарат цинка можно считать диспергирующей добавкой в системе ПЭ/ТУ, а ПМС и КОГ – внешними технологическими смазками, при этом КОГ более эффективен.

Температурные зависимости удельного объемного электрического сопротивления  $\rho$  ПЭ/ТУ композитов приведены на рис. 2 и 3. У всех композиций при температурах до 130°C наблюдается плавный рост электрического сопротивления, обусловленный тепловым объемным расширением полимерного материала. В области температур от 130 до 140°C наблюдается резкий скачок  $\rho$  до максимального «барьерного» значения  $\rho_m$ . Этот эффект аномального ПТК связан с интенсивным плавлением фазы ПЭ и разрушением пространственных структур, сформированных частицами ТУ [2, 3, 18, 19]. При дальнейшем повышении температуры наблюдается падение  $\rho$  – эффект отрицательного температурного коэффициента электрического сопротивления (ОТК), который связывают с реагломерацией агрегатов ТУ в расплаве полимера [20, 21].

Введение в ПЭ/ТУ композиции диспергирующей добавки (стеарата цинка) приводит к резкому возрастанию барьерных сопротивлений  $\rho_m$ , что может повысить надежность саморегулирующих нагревателей. ПМС и КОГ влияют на электрическое сопротивление ПЭ/ТУ композиций практически одинаково. Введение в ПЭ/ТУ композиции этих неполярных внешних смазок незначительно повышают  $\rho_m$ .

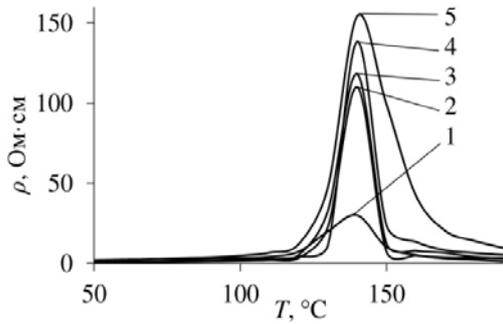


Рис. 2. Температурные зависимости удельного объемного электрического сопротивления ПЭ/ТУ-композиций с различным содержанием стеарата цинка, мас. %: 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.5; 5 – 2.0.

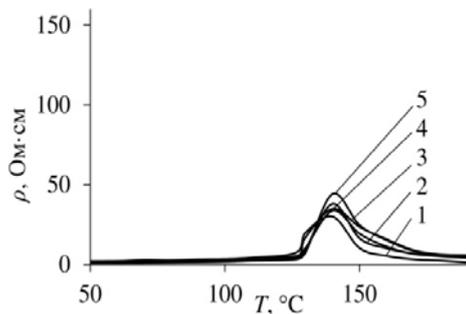


Рис. 3. Температурные зависимости удельного объемного электрического сопротивления ПЭ/ТУ-композиций с различным содержанием ПМС, мас. %: 1 – 0; 2 – 0.7; 3 – 1.4; 4 – 2.1; 5 – 2.7.

Обобщенные зависимости исходных  $\rho_{20^\circ}$  и барьерных значений удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_m$  от содержания различных по природе технологических добавок приведены на рис. 4.

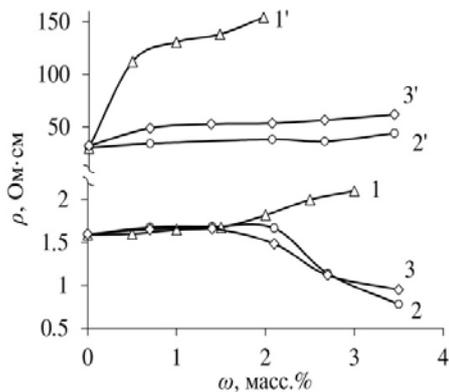


Рис. 4. Зависимость электрического сопротивления  $\rho_m$  (1', 2', 3') и  $\rho_{20^\circ}$  (1, 2, 3) композитов от содержания добавок: стеарат цинка – 1 и 1'; ПМС – 2 и 2'; КОГ – 3 и 3'.

Из рис. 4 видно, что в количествах до 1.5-2.0 мас. % все исследованные добавки мало влияют на структуру ПЭ/ТУ композитов и на величину  $\rho_{20^\circ}$ . Однако при содержаниях стеарата цинка свыше 2.0 мас. % начинается заметный рост  $\rho_{20^\circ}$ .

Это можно связать с указанным выше диспергирующим действием этой добавки в исследуемой системе ПЭ/ТУ. Уменьшение агломерации частиц ТУ в полиэтилене создает тенденцию увеличения средних расстояний между частицами ТУ, что и приводит к уменьшению количества токопроводящих каналов в системе. Можно отметить, что аналогичное влияние стеарата цинка на величины барьерных сопротивлений  $\rho_m$  наблюдается при минимальных содержаниях (уже при 0.5 мас. %). В интервале содержаний стеарата цинка 0.5-1.5 мас.% при неизменном  $\rho_{20^\circ}$  величина барьерного сопротивления  $\rho_m$  увеличивается более чем в 50 раз. Влияние стеарата цинка через увеличение среднего расстояния между частицами ТУ в этом случае более эффективно, так как оно накладывается на процессы, связанные с плавлением ПЭ. В отличие от введения стеарата цинка, введение в ПЭ/ТУ-композиции ПМС и КОГ вызывает снижение  $\rho_{20^\circ}$  при содержаниях более 2.0 мас. %. Действие обеих неполярных внешних смазок схоже и, вероятно, связано со снижением эффективности смешения компонентов в расплаве ПЭ и ухудшением диспергирования ТУ в полимере. При этом «барьерное» электрическое сопротивление  $\rho_m$  практически не изменяется.

### Заключение

Характер распределения технического углерода в полимере играет важную роль в формировании комплекса реологических и электрических свойств исследованных полиэтиленовых композитов с техническим углеродом. Введение в подобные композиты поверхностно-активных технологических добавок является одним из наиболее эффективных способов управления формированием их структуры. Установлено, что использование улучшающей диспергирование технического углерода добавки полярного стеарата цинка увеличивает вязкость и облегчает разрушение токопроводящих каналов в этих композитах при смешении. Благодаря значительному повышению барьерного сопротивления, это позволяет улучшить термоэлектрические характеристики саморегулирующих нагревателей при повышенных температурах. Введение неполярных олигомерных полиорганосилоксановых технологических смазок в эти композиции не только уменьшают вязкость расплавов полиэтиленовых композиций, но и способствуют формированию большего числа токопроводящих каналов в процессе совмещения компонентов. Это снижает электрическое сопротивление композитов, однако мало влияет на величину барьерного сопротивления композитов при повышенных температурах.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42(10). P. 3408–3418. doi 10.1007/s10853-007-1688-5
2. Xie H., Dong L., Sun J. influence of radiation structures on positive-temperature-coefficient and negative-temperature-coefficient effects of irradiated low-density polyethylene/carbon black composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 95. P. 700–704. doi: 10.1002/app.21220
3. Meyer J. Glass transition temperature as a guide to selection of polymers suitable for PTC materials // *J. Polym. Eng. Sci.* 1973. V. 13(6). P. 462–468. doi: 10.1002/pen.760130611
4. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Городницкий М. С. Влияние кристаллизации полимеров на электрическое сопротивление их композиций с техническим углеродом // *Конструкции из композиционных материалов.* 2013. № 3. С. 35–40.
5. Das N.C., Chaki T.K., Khashtgir D. Effect of filler treatment and crosslinking on mechanical and dynamic mechanical properties and electrical conductivity of carbon black-filled ethylene vinyl acetate copolymer composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 90 (8). P. 2073–2082. doi: 10.1002/app.12811
6. Sommers. D.J. Carbon black for electrically conductive plastics // *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 1984. V. 23(1). P. 83–98.
7. Липатов Ю.С., Мамуня Е.П., Гладырева Н.А., Лебедев Е.В. Влияние распределения сажи на электропроводность смесей полимеров // *Высокомолекулярное соединение.* 1983. Сер. А. Т. 25. № 7. С. 1483–1489.
8. Yin C.L., Liu Z.Y., Gao Y.J., Yang M.B. Effect of compounding procedure on morphology and crystallization behavior of isotactic polypropylene/high-density polyethylene/carbon black ternary composites // *Polym. Adv. Technol.* 2012. V. 23. P. 1112–1120.
9. Заикин А.Е., Нигматулин В.А., Архиреев В.П. О распределении технического углерода в смесях полиэтилена с сополимерами этилена с винилацетатом // *Высокомолекулярное соединение.* Сер. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1920–1924.
10. Кантор Ф.С., Сапронов В.А. Влияние ингредиентов на удельное электрическое сопротивление резиновых смесей и вулканизатов на основе СКС-30АРКМ-15 // *Каучук и резина.* 1980. № 12. С. 25–26.
11. Кантор Ф.С., Сапронов В.В., Слущман Н.Н., Ковалев Н.Ф. Свойства сажемасло-наполненного изопренового каучука // *Каучук и резина.* 1978. № 2. С. 7–8.
12. Ковалева Л.А. Создание электропроводящих резин с техническим углеродом сери УМ, обладающими специфическими морфологическими характеристиками : автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2012. С. 8.
13. Способ получения экструзионной поливинилхлоридной композиции строительного назначения и композиция, полученная этим способом: пат. 2495065 Рос. Федерация. № 2012110911/05; заявл. 22.03.2012 ; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 28. 8 с.
14. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты : учебное пособие. – Омск: ОАО «Техуглерод», 2004. 228 с.
15. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Ганиев Э.Ш., Аншин В.С., Марков В.А. Исследование технологических свойств жестких ПВХ-композиций с различными наполнителями // *Вестник МИТХТ.* 2012. Т. 7. № 4. С. 101–106.
16. Вайнштейн А.Б., Кутнер А.А., Карива В.И. Исследование полиэтилена, содержащего минеральный наполнитель, модифицированный ПАВ / Модификация полимерных материалов. – Рига: Рижский политехнич. ин-т., 1975. Вып. 5. С. 105–122.
17. Поне Д. Модификация свойств полиэтилена, наполненного основными наполнителями на границе фаз, при введении модификатора / Структура и свойства поверхностных слоев. – Киев: Наукова думка, 1972. С. 240–246.
18. Dafu W., Tiejun Z., Yi X. S. Resistivity-volume expansion characteristics of carbon black-loaded polyethylene // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 77(1). P. 53–58. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000705)77:1<53::AID-APP8>3.0.CO;2-8
19. Zheng Q., Shen L., Li W., Song Y., Yi X. Nonlinear conductive properties and scaling behavior of conductive particle filled high-density polyethylene composites // *Chin. Sci. Bull.* 2005. V. 50(5). P. 385–395. doi: 10.1360/04wb0095
20. Tang H., Chen X., Luo Y. Studies on the PTC/NTC effect of carbon black filled low density polyethylene composites // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33(8). P. 1383–1386. doi: 10.1016/S0014-3057(96)00221-2
21. Lee G.J., Suh K.D., Im S.S. Study of electrical phenomena in carbon black-filled HDPE composite // *Polym. Eng. Sci.* 1998. V. 38 (3). P. 471–477. doi: 10.1002/pen.10209

## EFFECT OF PROCESSING ADDITIVES ON ELECTRICAL PROPERTIES OF CARBON BLACK-FILLED POLYETHYLENE COMPOSITES

V.A. Markov, A.V. Markov<sup>®</sup>, L.B. Kandyrin

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

<sup>®</sup> *Corresponding author e-mail: markovan@bk.ru*

*The composites of high density polyethylene with carbon black were prepared by melt-blending method. The effect of processing additives on electrical properties of carbon black-filled polyethylene composites was investigated in detail. It was found that viscosity of melts and positive temperature coefficient of electrical resistivity (PTC) were improved by the incorporation of zinc stearate due to the increased distribution of CB. On the other hand, addition of organosilicon oligomers led to a decrease in viscosity and had almost no effect on PTC.*

**Key words:** *polyethylene composites, carbon black, zinc stearate, organosilicon oligomers, electrical resistance, positive temperature coefficient.*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 577.113.3

## РАЦИОНАЛЬНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПСЕВДОПЕПТИДНЫХ ФРАГМЕНТОВ – КЛЮЧЕВЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ СИНТЕЗА ПОЛИАМИДНЫХ МИМЕТИКОВ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ (ПАНКМ)

А.В. Деженков, аспирант, И.А. Прохоров, аспирант,  
А.И. Лютик, старший научный сотрудник, В.И. Швец, заведующий кафедрой,  
Ю.Г. Кириллова, доцент

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова,  
Москва, 119571 Россия  
e-mail: panam.mitht@gmail.com

Представлена универсальная схема синтеза ключевых фрагментов полиамидных миметиков нуклеиновых кислот с использованием реакции Мицунобу и последующим тиолизом защитной *o*-нитробензолсульфонильной группы. Очистку целевых вторичных аминов осуществляли экстракцией при различных рН, без выделения промежуточного полностью защищенного псевдопептидного фрагмента. Показано, что выходы целевых соединений сопоставимы как при использовании стадии очистки промежуточных соединений, так и без нее.  
**Ключевые слова:** псевдопептиды, миметики нуклеиновых кислот, реакция Мицунобу.

Получение аналогов природных пептидов, содержащих в своем составе восстановленную пептидную связь Ψ, представляет интерес с точки зрения изучения их взаимодействия с протеолитическими ферментами с целью применения данных пептидомиметиков в медицине [1, 2]. С другой стороны, регулярное чередование пептидной и псевдопептидной связей является структурной основой для другого важного класса искусственных биополимеров – полиамидных миметиков ДНК (ПАНКМ), более известных как пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК) [3]. Такая модификация пептидной связи позволяет получать структуры, устойчивые к биодеградации, что в сочетании с их аффинностью к олигонуклеотидам-мишеням определяет хорошие перспективы использования этих веществ в биомедицинских технологиях [4]. В настоящее время в нашей лаборатории проводятся исследования по синтезу и изучению свойств

ПАНКМ на основе *L*-глутаминовой кислоты, *L*-аланина и глицина.

Ключевыми структурными фрагментами мономеров ПАНКМ, содержащими восстановленную пептидную связь, выступают псевдопептиды **4** (схема). Одним из известных методов получения восстановленной пептидной связи является конденсация по Мицунобу [5]. Для ее проведения по известным методикам синтезируют и очищают исходные соединения – спиртовую (**1**) и «кислотную» (**2**) компоненты [6, 7]. В качестве «кислотной» компоненты, в случае псевдопептидных интермедиатов ПАНКМ, используют *орто*-нитробензолсульфонильные производные аминокислот **2(a-f)**. После проведения конденсации по Мицунобу, *орто*-нитробензолсульфонильную группу в полностью защищенных псевдопептидах **3(a-f)** удаляют тиолизом с получением целевых псевдопептидных фрагментов **4(a-f)**.

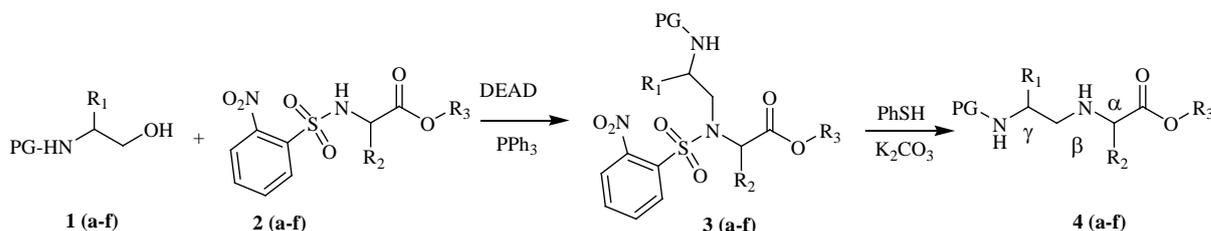


Схема синтеза псевдопептидных фрагментов с использованием реакции Мицунобу и последующим тиолизом защитной *o*-нитробензолсульфонильной группы.

Цель данной работы состояла в упрощении синтетической процедуры и определении граничных условий проведения двухстадийного процесса получения вторичных аминов **4(a-f)**. Основной трудностью данного двухстадийного способа является необходимость разделения реакционной смеси, получающейся в реакции Мицунобу, и выделения целевого полностью защищенного псевдопептидного фрагмента **3**,

поскольку в реакционной смеси присутствует множество компонентов реакции: трифенилфосфин, трифенилфосфиноксид, диэтилазодикарбоксилат и соответствующий симметричный гидразид, исходная спиртовая компонента, защищенный псевдопептид **3**. В ряде случаев, одна или несколько примесей имеют хроматографическую подвижность, близкую с подвижностью целевого вещества в различных

системах растворителей. Это затрудняет процесс синтеза и неизбежно увеличивает расход силикагеля и растворителей на колоночную хроматографию, особенно при больших загрузках (> 2 г).

Мы провели ряд синтезов вторичных аминов **4(a-f)** без выделения промежуточных защищенных производных **3(a-f)** (см. таблицу). Очистку целевых псевдопептидных фрагментов **4(a-f)** проводили экстракцией, состоящей в обработке органического слоя диэтилового эфира 20% раствором лимонной кислоты (рН 4) для перевода целевого вторичного амина в протонированную водорастворимую форму. Затем объединенные водные фракции нейтрализовали

карбонатом калия до рН 7 и экстрагировали псевдопептиды **4(a-f)** хлористым метиленом или хлороформом. В этом случае практически все гидрофобные органические примеси остаются в эфирном экстракте, а неорганические соли – в воде. Полученные таким образом вторичные амины **4(a-f)** (в виде масла) по данным <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии и элементного анализа не требуют дополнительной очистки и могут быть сразу же введены в последующие превращения, что существенно при работе с отрицательно заряженными ПАНКМ (**4c**), поскольку в этом случае возможно образование побочных циклических продуктов [8].

Выходы целевых вторичных аминов **4** различного состава

Целевой амин	N-Концевая защитная группа (PG)	Заместитель в $\gamma$ -положении (R <sub>1</sub> )	Заместитель в $\alpha$ -положении (R <sub>2</sub> )	C-Концевая защитная группа (R <sub>3</sub> )	Выход на две стадии с очисткой промежуточного продукта <b>3</b> , %	Выход на две стадии без промежуточной очистки, %
<b>4a</b>	Вос	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	84	86
<b>4b</b>	Вос	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	67	48
<b>4c</b>	Вос	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOBzl	-H	-CH <sub>2</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	60	60
<b>4d</b>	Вос	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	62	65
<b>4e</b>	Cbz	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>t</sup> Bu	-H	-CH <sub>3</sub>	–	56
<b>4f</b>	Cbz	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	–	61

Для эффективного проведения двухстадийного превращения важным условием является отсутствие «кислотной» компоненты **2(a-f)** в смеси, образующейся после реакции Мицунобу. В противном случае она будет также подвергаться тиолизу и загрязнять целевой псевдопептид. Поэтому «кислотная» компонента берется в недостатке.

Как следует из данных таблицы, выходы целевых вторичных аминов **4(a-f)**, полученных по методике без выделения промежуточных полностью защищенных псевдопептидов **3(a-f)**, сопоставимы с выходами по методике с выделением этих сульфамидных производных колоночной хроматографией.

Таким образом, применение данной методики позволяет упростить и удешевить двухстадийный способ получения псевдопептидов **4(a-f)**. В результате работы целевые вторичные амины синтезированы с хорошими выходами и достаточной чистотой для дальнейших превращений. Данный эффект особенно заметен при работе с большими нагрузками исходных веществ (более 2 г спиртовой и «кислотной» компонент), что открывает путь к более технологичному и экономичному получению веществ данного класса.

#### Общая методика получения псевдопептидов **4(a-f)**

К охлажденному до 0<sup>o</sup>C раствору «кисло-

тной» компоненты (1 экв.), спиртовой компоненты (1.1 экв.) и трифенилфосфина (1.4 экв.) в тетрагидрофуране, по каплям, в атмосфере инертного газа добавляют 2.2 М раствор диэтилазодикарбоксилата (DEAD) в толуоле (1.4 экв.) в течение 20–60 мин. Затем реакционную массу нагревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 12 ч в отсутствие воздуха. Прохождение реакции контролируют по ТСХ (система хлористый метилен–метанол, 4.9:0.1); в случае, если в реакционной смеси присутствует непрореагировавшая «кислотная» компонента, то добавляют еще по 0.3 экв. трифенилфосфина и DEAD и перемешивают еще в течение 3–12 ч. Растворитель удаляют. Полученное масло сушат в вакууме масляного насоса, растворяют в диэтиловом эфире и выдерживают при 4<sup>o</sup>C 16 ч. Выпавший осадок трифенилфосфиноксида отфильтровывают. Растворитель удаляют, остаток сушат в вакууме масляного насоса.

Полученную массу растворяют в ацетонитриле, охлаждают до 0<sup>o</sup>C и при интенсивном перемешивании добавляют карбонат калия (2 экв.) и тиофенол (4 экв.). Через 15 мин реакционную массу нагревают до комнатной температуры и перемешивают 15 ч. Растворитель удаляют, остаток растворяют в диэтиловом эфире и обрабатывают экстракцией, как было описано выше, с последующим удалением растворителя и

высушиванием полученного масла в вакууме масляного насоса.

Расход растворителей: в расчете на 10 ммоль «кислотной» компоненты, как правило, используется 80 мл тетрагидрофурана, 40 мл

диэтилового эфира для осаждения трифенилфосфиноксида, 60 мл ацетонитрила, 50 мл диэтилового эфира для экстракции, 3×25 мл раствора 20% лимонной кислоты, 4×20 мл хлористого метилена.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Guo Z., Xian M., Zhang W., McGill A., Wang, P.G. N-Nitrosoanilines: A new class of caspase-3 inhibitors // *Bioorg. Med. Chem.* 2001. V. 9. P. 99–106.
2. Alper P.B., Liu H., Chatterjee A.K., Nguyen K.T., Tully D.C., Tumanut C., Li J., Harris J.L., Tuntland T., Chang J., Gordon P., Hollenbeck T., Karanewsky D.S. Arylaminoethyl amides as noncovalent inhibitors of cathepsin S. Part 2: Optimization of P1 and N-aryl // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006. V. 16. P. 1486–1490.
3. Nielsen P.E., Egholm M., Berg R.H., Buchardt O. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide // *Science.* 1991. V. 254. P. 1497–1500.
4. Nielsen P.E. Peptide Nucleic Acids (PNA) in chemical biology and drug discovery // *Chemistry & Biodiversity.* 2010. V. 7. P. 786–804.
5. Mitsunobu O. The use of diethyl azodicarboxylate and triphenylphosphine in synthesis and transformation of natural products // *Synthesis.* 1981. № 1. P. 1–29.
6. Боярская Н.П., Прохоров Д.И., Стотланд Е.А., Кириллова Ю.Г., Звонкова Е.Н., Швец В.И. Синтез двух новых тиминсодержащих мономеров отрицательно заряженных ПАНКМ // Докл. Академии наук. 2006. Т. 48. № 1. С. 55–58.
7. Кириллова Ю.Г., Баранов А.В., Прохоров Д.И., Есипова О.В., Швец В.И. Препаративное получение β-аминоспиртов из производных дикарбоновых аминокислот // Журн. орган. химии. 2009. № 9. С. 1330–1332.
8. Boyarskaya N.P., Prokhorov D.I., Kirillova Yu.G., Zvonkova E.N., Shvets V.I. Synthesis of protected pseudopeptides from dicarboxylic amino acids by Mitsunobu condensation // *Tetrahedron Lett.* 2005. V. 46. № 43. P. 7359–7362.

## THE EFFICIENT APPROACH FOR PRODUCING PSEUDOPEPTIDE FRAGMENTS – THE KEY INTERMEDIATES OF THE SYNTHESIS OF POLYAMIDE NUCLEIC ACID MIMICS (PANAM)

**A.V. Dezhnev, I.A. Prokhorov, A.I. Lyutik, V.I. Shvets, Yu.G. Kirillova<sup>®</sup>**

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow 119571 Russia*

<sup>®</sup> *Corresponding author e-mail: panam.mitht@gmail.com*

*The convenient synthesis of the key structure fragments of polyamide nucleic acid mimic (PANAM) monomers according to route using Mitsunobu's reaction and subsequent thiolysis of protective o-nitrobenzenesulphonyl group is presented. The purification of target secondary amines was occurred after the thiolysis stage by an extraction at various pH, without isolation of fully protected pseudopeptide intermediate derivatives. Thus, it were obtained BocGlyΨAlaOAll, BocAlaΨGlyOMe, BocGluΨGlyOAll, BocGlyΨGlyOMe, CbzAlaΨGlyOMe, CbzGlu(O<sup>t</sup>Bu)ΨGlyOMe. It was shown that yields of target compounds are comparable both by the employing of purification stage of intermediates and without it. The key condition of successful applying of presented method is the absence of initial "acid component" in the reaction mixture undertaken to thiolysis.*

**Key words:** *pseudopeptides, nucleic acid mimics, Mitsunobu's reaction.*

## СИНТЕЗ ФОЛАТСОДЕРЖАЩИХ ЛИПОКОНЬЮГАТОВ С ГИДРОФОБНЫМИ СПЕЙСЕРНЫМИ ГРУППАМИ

Шмендель Е.В., аспирант, \*Еремин С.В., старший преподаватель,

Морозова Н.Г., доцент, Маслов М.А., доцент

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского

\*кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: [tamaslov@mail.ru](mailto:tamaslov@mail.ru)

**П**редставлен синтез фолатсодержащих липоконъюгатов, предназначенных для включения в липосомальные системы доставки противоопухолевых препаратов с целью придания им направленности на опухолевые клетки. Целевые соединения амфифильной природы выделены по разработанной оригинальной методике.

**Ключевые слова:** фолиевая кислота, адресная доставка, опухолевые клетки.

В настоящее время для лечения онкологических заболеваний предложены липосомальные композиции, содержащие как известные химиотерапевтические агенты [1], так и лекарственные средства нового поколения – терапевтические нуклеиновые кислоты [2]. Инкапсулирование лекарства в липосому обеспечивает защиту от преждевременной деградации в биологических жидкостях [3], а также способствует его эффективному накоплению в опухолевых клетках [4]. Известно, что опухолевые клетки по сравнению со здоровыми клетками сверхэкспрессируют фолатные рецепторы [2, 5–9], которые узнают, связывают и поглощают фолиевую кислоту. Поэтому модификация поверхности липосом фолиевой кислотой позволяет осуществлять направленную доставку переносимого лекарства для проведения успешной химиотерапии [5]. Целью данной работы является синтез фолатсодержащих липоконъюгатов, предназначенных для включения в липосомальные системы доставки лекарственных средств и придания им направленности на опухолевые клетки [6].

Структура липоконъюгата состоит из гидрофобного домена, связанного через спейсерную группу с остатком фолиевой кислоты. В качестве гидрофобного домена нами был выбран остаток 1,2-ди-*O*-тетрадецил-*rac*-глицерина, ответственного за встраивание в липидный бислой липосом, который ранее применялся в нашей лаборатории для синтеза компонентов липосомальных систем доставки НК [10, 11]. Известно, что длина спейсерной группы оказывает влияние на доступность лиганда для взаимодействия с рецептором. Поэтому для пространственного разнесения гидрофобного домена и фолиевой кислоты нами были использованы гидрофобные спейсеры различной длины.

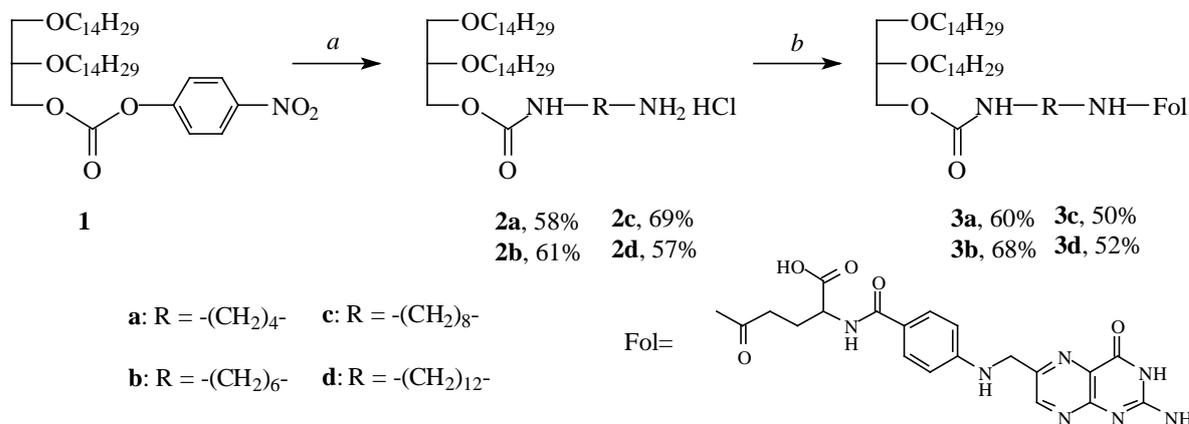
Синтез фолатсодержащих липоконъюгатов осуществлялся введением спейсерных групп в гидрофобный домен для дальнейшей конденсации с фолиевой кислотой. Ранее соединения

**2a-d** были получены в нашей лаборатории с общим выходом 23–48% в результате взаимодействия моно-*Wos*-защищенных диаминов с производным 1,2-ди-*O*-тетрадецил-*rac*-глицерина **1** и последующего удаления защитной группы [10]. Для сокращения количества стадий синтеза, времени и затрат нами предложен иной способ получения, который основан на непосредственном взаимодействии соединения **1** с двукратным избытком незащищенных диаминов (1,4-диаминобутаном, 1,6-диаминогексаном, 1,8-диаминооктаном, 1,12-диаминододеканом) в присутствии триэтиламина ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) (схема). С использованием данного подхода выход соединений **2a-d** был увеличен в 1.5–2 раза и составил 57–69%. Хроматографическая подвижность, данные спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа для соединений **2a-d**, полученных по новому способу, совпадали с ранее описанными данными [10].

Конденсацию соединений **2a-d** (1 экв.) и фолиевой кислоты (3 экв.) проводили в присутствии *N,N,N',N'*-тетраметил-*O*-(бензотриазол-1-ил)уроний тетрафторбората (ТВТУ, 3 экв.) и диизопропилэтиламина (DIPEA, 5 экв.) в безводном диметилсульфоксиде при 45°C в атмосфере аргона в течение 2 ч. Поскольку полученные фолатсодержащие липоконъюгаты **3a-d** обладают ярко выраженными амфифильными свойствами, процесс их очистки с использованием обычной колоночной хроматографии на силикагеле не позволяет выделить соединения в индивидуальном состоянии. Нами была предложена оригинальная двухстадийная процедура очистки соединений **3a-d**, которая включает два этапа. На первом этапе проводили твердофазную экстракцию в градиентном режиме с использованием системы растворителей:  $\text{CHCl}_3$ – $\text{MeOH}$ –водн.  $\text{NH}_3$ , благодаря которой удавалось удалить из реакционной смеси диметилсульфоксид и избыток фолиевой кислоты. На втором этапе фракцию, содержащую целевые соединения, подвергали коло-

ночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюента смесь  $\text{CHCl}_3$ – $\text{MeOH}$ –водн.  $\text{NH}_3$  (4:2:0.2), что позволило избавиться от TBTU и других продуктов реакции и получить соединения **3a–d** с выходами от 50

до 68%. Было отмечено, что увеличение длины спейсерной группы усиливает амфифильность фолатсодержащих липоконъюгатов и приводит к уменьшению их выходов.



**Реагенты и условия:** (a)  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ ),  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 1 ч;  
 (b) фолиевая кислота, TBTU, DIPEA,  $45^\circ\text{C}$ , 2 ч.

Для подтверждения структуры всех синтезированных соединений нами была использована спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и масс-спектрометрия. Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  наряду с характерными сигналами протонов гидрофобного домена (0.79 и 1.09–1.30 м.д.) присутствуют сигналы остатка *L*-глутаминовой кислоты (1.85–2.24, 2.25–2.50 и 4.40–4.60 м.д.), *n*-аминобензойной кислоты (6.47–6.59 и 7.47–7.61 м.д.) и гетероциклического основания (8.66 м.д.). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  содержит сигналы всех атомов углерода липоконъюгата, наиболее характерными из которых являются сигналы четвертичных углеродов *L*-глутаминовой кис-

лоты (173.2 и 175.8 м.д.) и карбамоильного линкера (156.0 м.д.), а также метильной группы алкильных остатков (14.6 м.д.).

Таким образом, получены новые фолатсодержащие липоконъюгаты, отличающиеся длиной спейсерной группы. Для выделения липоконъюгатов предложена оригинальная двухстадийная процедура, которая включает твердофазную экстракцию в градиентном режиме и последующую колоночную хроматографию на силикагеле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-04-40183-н комфи).

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Jun Wu, Qing Liu, Robert J. Lee. A folate receptor-targeted liposomal formulation for paclitaxel // *Int. J. Pharmaceutics*. 2006. V. 316. P. 148–153.
2. Faneca H., Cardoso A.L., Trabulo S., Duarte S., Pedroso de Lima M.C. Cationic liposome-based systems for nucleic acid delivery: from the formulation development to therapeutic applications / *Drug Delivery Systems: Advanced Technologies Potentially Applicable in Personalised Treatment* / Ed. Jorge Coelho. 2013. V. 4. P. 153–184.
3. Zhu C., Jung S., Luo S., Meng F., Zhu X., Park T.G., Zhong Z. Co-delivery of siRNA and paclitaxel into cancer cells by biodegradable cationic micelles based on PDMAEMA-PCL-PDMAEMA triblock copolymers // *Biomaterials*. 2010. V. 31. P. 2408–2416.
4. Maeda H. The enhanced permeability and retention (EPR) effect in tumor vasculature: The key role of tumor-selective macromolecular drug targeting // *Adv. Enzyme Regul.* 2001. V. 41. P. 189–207.
5. Xiang G., Wu J., Lu Y., Liu Z., Lee R.J. Synthesis and evaluation of a novel ligand for folate-mediated targeting liposomes // *Int. J. Pharmaceutics*. 2008. P. 29–36.
6. Chen S., Zhao X., Chen J., Chen J., Kuznetsova L., Wong S.S., Ojima I. Mechanism-based tumor-targeting drug delivery system. validation of efficient vitamin receptor-mediated endocytosis and drug release // *Bioconjug. Chem.* 2010. V. 21(5). P. 979–987.
7. Saeed A.O., Magnusson J.P., Moradi E., Soliman M., Wang W., Stolnik S., Thurecht K.J., Howdle S.M., Alexander C. Modular construction of multifunctional bioresponsive cell-targeted nanoparticles for gene delivery // *Bioconjug. Chem.* 2011. V. 22. P. 156–168.
8. Xia W., Low P.S. Folate-targeted therapies for cancer // *J. Med. Chem.* 2010. V. 53. P. 6811–6824.
9. Kamaly N., Kalber T., Thanou M., Bell J.D., Miller A.D. Folate receptor targeted bimodal liposomes for tumor magnetic resonance imaging // *Bioconjug. Chem.* 2009. V. 20. P. 648–655.

10. Шмендель Е.В., Маслов М.А., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А. Синтез неогликолипидов для применения в невирусных системах доставки генетического материала // Изв. АН. Сер. хим. 2010. Т. 12. С. 2225–2233.

11. Шмендель Е.В., Тимакова А.А., Маслов М.А., Морозова Н.Г., Чупин В.В. Синтез маннозилсодержащего неогликолипоконъюгата как компонента адресных систем доставки нуклеиновых кислот в антигенпредставляющие клетки // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 7. С. 1480–1484.

## SYNTHESIS OF FOLATE LIPOCONJUGATES WITH HYDROPHOBIC SPACERS

**E.V. Shmendel, S.V. Eremin, N.G. Morozova, M.A. Maslov<sup>®</sup>**

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

<sup>®</sup> *Corresponding author e-mail: mamaslov@mail.ru*

*Folate lipoconjugates were synthesized by induction of spacers to 1,2-di-O-tetradecyl-rac-glycerol for future condensation with folic acid. The intermediates hydrophobic compounds were obtained by treatment of 1-O-(4-nitrophenyloxycarbonyl)-2,3-di-O-tetradecyl-rac-glycerol with free diamines (1,4-diaminobutane, 1,6-diaminohexane, 1,8-diaminooctane, 1,12-diaminododecane) in the presence of triethylamine. Condensation of intermediate compounds (1 eq.) and folic acid (3 eq.) were carried out in the presence of (O-(benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium tetrafluoroborate (3 eq.) and N,N-diisopropylethylamine (5 eq.) and gave targeted folate lipoconjugates. The structures and purity of the compounds synthesized were confirmed by analytic physicochemical methods.*

**Key words:** *folic acid, targeting delivery, cancer cells.*

**Вестник МИТХТ / Fine Chemical Technologies**

---

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 имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), ныне Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

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 на русском и английском языке, 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 следующим разделам:

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

● Правила для авторов размещены на сайтах: [www.mitht.ru/vestnik](http://www.mitht.ru/vestnik); [www.finechemtech.com](http://www.finechemtech.com), а также в выпуске № 1 за 2013 г.

- Электронные версии статей выходят с февраля 2006 г.
  - Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
  - Плата за публикации 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.

---

Подписано в печать 23.12.2013 г.  
Уч.-изд. листов 14,25

Формат 60×90/8  
Тираж 500 экз.

Печать цифровая  
Заказ 148

---

Отпечатано с оригинал-макета в типографии ООО «Генезис».  
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Тел.: +7(495)434-83-55. [www.copysentr.ru](http://www.copysentr.ru)