

Федеральное агентство
по образованию

Вестник МИТХТ

2/2007

апрель

Научно-технический
журнал

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

Учредитель:
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Главный редактор:
В.С. Тимофеев

Зам. главного редактора:
А.К. Фролкова
В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

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

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ISSN 1819-1487

СОДЕРЖАНИЕ

Научно-педагогическая деятельность С.В. Львова.....	3
Шаг в будущее вместе с нами. 10 лет уверенного роста...	8

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

М.А. Ряшенцева. Ренийсодержащие катализаторы в нефтехимии и органических реакциях.....	12
Е.А. Ананьева, Е.В. Егорова, Л.В. Ларин. Современное состояние и перспективы развития процессов получения фенола. I. Обзор рынка и современное состояние процессов получения фенола.....	27
С.И. Воробьев, Е.В. Еськова, Ю.В. Лузганов, М.М. Игнатова. Создание высокодисперсных наносистем на основе перфторорганических соединений.....	44
М.Л. Голованов, А.В. Осирко, А.В. Тимошенко, Е.Н. Воронов. Повышение эффективности АГФУ Куйбышевского НПЗ путем замены фракционирующего абсорбера на ректификационную колонну.....	55
Е.А. Чернышев Г.Н. Яковлева, В.Г. Быковченко, Н.Г. Комаленкова, В.Г. Лахтин. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с дихлорпроизводными бензола и тиофена в присутствии гексахлордисилана.....	59

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Г.И. Лапшенков. Качественное исследование нелинейных моделей культивирования аэробных микроорганизмов.....	64
Л.А. Серафимов, А.К. Фролкова, Т.В. Челюскина. Уравнение взаимосвязи векторного поля нод и скалярного поля температур (давлений) в двухфазных системах жидкость-пар.....	73

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С.В. Леонтьева, В.Р. Флид. Получение новых соединений норборненового ряда с целью создания структур для аккумулирования солнечной энергии.....	78
Abstract.....	82

Review MITHT

CONTENTS

2/2007

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

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86,
к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88

Подписано в печать
10.04.2007г. Формат
60х90/8. Бумага писчая.
Гарнитура Times.
Печать ризограф.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 69.
Тираж 500 экз.

S.V. L'vov scientific and pedagogical activity.....	3
Step in the future with us.....	8

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

M.A. Ryashentseva. Rhenium containing catalysts are in the petroleum chemical and in organic reactions.....	12
E.A. Ananieva, E.V. Egorova, L.B. Larin. Current status and future tends of combined process producing acetone and phenol.....	27
S.I.Vorobyev, E.V. Eskova, U.V.Luzganov, M.M. Ignatova. Making disperse nanosystems on the base of perfluoride organic compounds.....	44
M.L.Golovanov, A.V.Oskirko, A.V. Timoshenko, E.N. Voronov. Efficiency increasing of Kuibyshevski refinery gas fractionation unit due to replacement of fractionation absorber to rectification column.....	55
E.A. Chernyshev, G.N. Yakovleva, V.G. Bykovchenko, N.G. Komalenkova, V.G. Lakhtin. Tetrachlorogermane gas-phase interaction with benzene and thiophene dichloroderivatives in hexachlorodisilane presence.....	59

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

G.I. Lapshenkov. Qualitative investigation of non-linear models of aerobic microorganisms cultivation.....	64
L.A. Serafimov, A.K. Frolova, T.V. Chelyuskina. The equation of the connection of the tie-line vector field and a temperatures (pressures) scalar field in two-phase liquid – vapor systems.....	73

SHORT COMMUNICATIONS

S.V.Leont'eva, V.R.Flid. Synthesis new substances of norbornene's series toward photochemical energy storage....	78
Abstract.....	82

НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СЕРГЕЯ ВАСИЛЬЕВИЧА ЛЬВОВА (к 100-летию со дня рождения)



С годами мы всё чаще обращаемся к истории нашего государства, его столицы, истории города, где родились, и вспоминаем людей, которые сыграли особую роль в нашей судьбе. Для нас таким человеком оказался профессор МИТХТ им. М.В.Ломоносова, доктор технических наук Сергей Васильевич Львов – технолог от бога, весьма доброжелательный человек, внёсший огромный вклад в развитие технологии получения органических веществ, организатор научной школы по теоретическим основам химической технологии.

Сергей Васильевич Львов родился в г. Ряжске Рязанской области 16 апреля 1907 г. В 1927 году окончил Московский химический техникум, в 1933 году – военно-химическую академию и получил специальность военного инженера-химика.

С 1933 по 1939 год работал инженером на закрытых заводах, инженером-технологом в системе Главкаучука, занимаясь проектной, технологической и научно-исследовательской деятельностью.

Окончив в 1940 году аспирантуру Московского института тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, в том же году защитил кандидатскую диссертацию на тему «Метод расчёта противоточных колонн непрерывного действия для проведения жидкостно-жидкостной экстракции». Кандидатом наук начал работать в институте в должности доцента, оставаясь консультантом Гипрокаучука. В 1950 г. был назначен заместителем директора МИТХТ по научной работе. В том же году защитил докторскую диссертацию на тему «Исследование в области ректификации многокомпонентных смесей». В должности заместителя директора проработал до 1954 года и, будучи несогласным с действиями вновь назначенного директора МИТХТ Н.А. Мышко, подал в отставку. К этому времени С.В.Львов уже возглавлял кафедру Химии и технологии основного органического синтеза.

Профессор С.В. Львов был, без сомнения, талантливым учёным - технологом. Он одним из первых понял принципиальную разницу между получением вещества в лаборатории и его производством как целевого продукта в промышленном масштабе. Это не всегда понимают даже сейчас, не говоря уже о первой половине двадцатого столетия. Дело в том что, проведя исследование по синтезу того или иного вещества, многие считают, что они уже разработали технологию получения этого продукта. Остальное, считают они, доработают специалисты по процессам и аппаратам химической технологии. Это заблуждение неоправданно удлиняло сроки внедрения и приводило к неконкурентоспособным технологиям, что было выяснено после снятия железного занавеса и распада СССР. С.В. Львова не понимали даже в нашем институте.

Чем же отличается технология от процессов и аппаратов? Прежде всего тем, что специалист по процессам и аппаратам рассматривает отдельные так называемые типовые

аппараты и протекающие в них процессы. Технолог же рассматривает технологическую схему в целом, её структуру, которая определяет энергозатраты и является совокупностью реактора и различных разделительных аппаратов. В силу необратимости процессов разделения оптимальная структура технологической схемы разделения смеси с получением целевого продукта может снизить энергозатраты в 1.5 – 2 раза. Достичь таких результатов, совершенствуя массообмен в отдельных аппаратах, практически невозможно.

Исходя из единства учебного и научного процессов, С.В.Львов создал оригинальный курс лекций по технологии основного органического синтеза, в котором рассматривались в сравнительном аспекте технологические схемы различных производств с выбором оптимальной схемы. Так как реактор всегда один, а разделение многокомпонентной смеси приводит к последовательности отдельных колонн, т.е. к технологической схеме, особое внимание С.В.Львов обращал на создание схем разделения неидеальных многокомпонентных смесей, включая азеотропные и многофазные смеси. В то время исследования были направлены преимущественно на изучение разделения идеальных многокомпонентных смесей, подчиняющихся закону Рауля-Дальтона. Этот подход доминировал как у нас в стране, так и за рубежом. Профессор С.В. Львов впервые перешёл к рассмотрению проблем разделения смесей, содержащих азеотропы различной компонентности, и многофазных смесей.

Разработка теоретических основ разделения вызвала резкую критику со стороны коллег даже в нашем институте за отсутствие, якобы, химического начала в работах Львова и его учеников. Приходилось преодолевать эти трудности и навязанные научной группе С.В.Львова дискуссии и проверки работы различными некомпетентными в вопросах химической технологии комиссиями. Коллектив с честью отстоял своё видение химической технологии и своё право развивать направление, заложенное С.В.Львовым. Среди немногих наших единомышленников были и остаются коллективы кафедры технологии основного органического синтеза Дзержинского филиала Нижегородского технического университета, возглавляемой доктором химических наук профессором Дановым С.М., кафедры того же названия Уфимского нефтяного института, которой долгое время руководит доктор технических наук профессор Биккулов А.З., а также одноимённой кафедры в Ярославском политехническом институте (ныне технический университет), ранее возглавляемой Фарберовым М.И. Во всех остальных коллективах, а их сегодня в России помимо упомянутых ещё 12, научная работа направлена на изучение химической составляющей технологии, а инженерное начало студенты этих вузов черпают в курсе «Процессы и аппараты химической технологии».

Обратимся к научным работам Сергея Васильевича Львова. В ряде публикаций 1936 года изложена теория экстракционных колонн непрерывного действия. Запроектированная система отмывки дивинила от эфира на Воронежском заводе СК состояла из ряда смесителей и отстойников, занимающих большой специально построенный цех. Необходимо отметить, что до сих пор некоторые технологи убеждены, что такая схема экстракции является наилучшей, так как в смесителе достигается равновесие. Это ошибочное мнение. По предложению Львова в углу цеха была смонтирована одна экстракционная колонна непрерывного действия, которая хорошо отмывала эфир до требуемой остаточной концентрации в дивиниле и заменила многокубовые отстойники и насосы-смесители. Сегодня признано нецелесообразным использовать системы смеситель-отстойник для экстракции в многотоннажных производствах.

С.В.Львовым впервые было введено понятие минимального расхода экстрагента и рассмотрена высота экстракционной колонны, эквивалентная одной единице переноса. Это потом уже в шестидесятых годах проводились широкие исследования в области непрерывной экстракции различных веществ на кафедре ХТООС учеником С.В. Львова А.В. Старковым и на кафедре ПАХТ многими сотрудниками и аспирантами проф. Н.И. Гельперина и проф. В.Л. Пибалка. Но пионером в этой области был С.В. Львов.

Ещё более интересны работы С.В.Львова по совмещённому реакционно-экстракционному процессу. Первая публикация по этому вопросу относится к 1935 году (журнал «Химическая промышленность органической химии» № 8). В журнале «Синтетический каучук» № 6 за 1936 г. была опубликована статья о получении высших жирных спиртов из некоторых олефиновых отходов производства СК. В этих работах С.В. Львовым введены понятия реакторной единицы и высоты которая ей соответствует. Работы не были подхвачены в СССР, хотя явились первыми в мире по совмещённым реакционно-массообменным процессам. Именно С.В. Львовым доказано преимущество совмещения за счёт использования противотока, что приводило к снижению образования побочных продуктов.

Только в 1945 году американскими учёными К.Е.Льюисом и Д.Ф. Отмером были опубликованы работы по получению бутилацетата в непрерывном совмещённом реакционно-ректификационном процессе и только в 1956 году Дж.Марек рассмотрел гидролиз уксусного ангидрида в непрерывном режиме реакционно-ректификационного процесса и предложил расчёт таких процессов методом «от тарелки к тарелке». Работы по совмещённым реакционно-экстракционным процессам были продолжены в МИТХТ в 1950-60-ых годах С.В. Львовым совместно с доц. В.Б. Фальковским (впоследствии профессором, доктором технических наук).

Начиная с 1964 года кафедра ХТООС МИТХТ приступила к систематическому исследованию реакционно-массообменных процессов. В этих работах участвовали С.В. Львов, Л.А. Серафимов, М.И. Балашов, И.Д. Тюриков, Т.Г. Павленко, А.В. Старков, Н.Г. Костюк и многие другие.

Л.А. Серафимов и М.И. Балашов совместно с С.В. Львовым предложили классификацию совмещённых процессов и начали разработку теории реакционно-ректификационных процессов. В частности, был создан анализ статистики процессов такого типа, который впоследствии модифицирован доктором технических наук профессором Ю.А. Писаренко. В области развития теории совмещённых процессов защищены свыше 10 кандидатских и 2 докторских диссертации. Ученики рано ушедшего из жизни доктора технических наук М.И. Балашова (Ю.А. Писаренко, А.В. Уткин, В.П. Патласов) стали впоследствии докторами наук. Защищена также докторская диссертация по этой тематике А.В. Солохиным, который пришёл на кафедру уже кандидатом технических наук, являясь учеником академика В.В. Кафарова.

Активное участие в развитии этого направления, основоположником которого являлся С.В. Львов, принимали: доктор технических наук В.С. Тимофеев, кандидаты технических наук В.Н. Кива, В.Ф. Чеботаев, А.В. Гришунин, О.А. Епифанова, Т.Н. Голикова, В.И. Жучков, Е.И. Фролова, А.В. Папков, О.К. Бабакова, Е.А. Анохина и многие другие. Это направление было подхвачено зарубежными исследователями, в частности, М.Дохерти и его сотрудниками. Обзорные статьи по проблеме совмещённых процессов Ю.А. Писаренко, Л.А. Серафимова, К. Кардоне, Д.Л. Ефремова и А.С. Шувалова были опубликованы за рубежом. Коллективом кафедры изданы две монографии по этим вопросам.

Начиная с 1950 года, общее число публикаций в мире по совмещённым процессам росло почти по экспоненте и к 2000 году достигло свыше 500. Активное участие в развитии этого направления принимал профессор С.М. Данов, который опубликовал серию интересных работ, а также академик В.В. Кафаров со своими учениками. К сожалению, зарубежные коллеги, рассматривая совмещённые реакционно-ректификационные процессы, используют термин «каталитическая дистилляция». Во-первых, ректификация и дистилляция – это разные процессы, а, во-вторых, совмещённый процесс, как направленный, так и произвольный, не обязательно является каталитическим. Удивительно, что этой в корне неправильной терминологии следуют некоторые наши российские исследователи.

В 1946 г. С.В.Львовым была предложена идея о разделении азеотропных бинарных смесей в двухколонном комплексе с использованием разного давления в колоннах.

Начиная с этого времени, комплекс рассматривался в лекциях С.В. Львова на примере смесей, имеющих азеотроп с минимум температуры кипения, а затем подробно представлен в докторской диссертации (1950 г.). В 1951 году публикуется работа Н.И. Гельперина и К.К. Новиковой, посвященная разделению под разными давлениями бинарной смеси муравьиная кислота – вода, которая имеет азеотроп с максимумом температуры кипения. В 1962 году С.В. Львов, Л.А. Серафимов и И.Д. Тюриков опубликовали результаты разделения под разными давлениями азеотропной смеси метилборат – метанол, получаемой в совмещённом процессе.

Приведенные работы С.В. Львова с сотрудниками инициировали на кафедре целый ряд исследований схем, основанных на принципе перераспределения полей концентраций между областями ректификации. Этот принцип был сформулирован в 1960 г. Л.А. Серафимовым и обобщал возможность разделения многокомпонентных смесей, обусловленную сдвигом сепаратрических многообразий разной размерности за счёт смещения азеотропных точек.

Совместно Т.Г. Павленко, А.К. Фролковой и Л.А. Серафимовым были рассмотрены разделительные комплексы различного функционального действия и предложен метод анализа их работоспособности. Совместно Т.М. Кушнер, Г.И. Тациевской, Л.А. Серафимовым и С.В. Львовым разработана схема разделения трёхкомпонентной смеси муравьиная кислота – уксусная кислота – вода, получающейся в производстве моющих средств и имеющей сложную структуру диаграммы фазового равновесия с тройным седловинным азеотропом. Теория функциональных комплексов, используемых для разделения азеотропных смесей, была изложена Л.А. Серафимовым в монографии, изданной совместно с профессором кафедры теории растворов Ленинградского университета В.Т. Жаровым, и в монографии с доктором технических наук Ф.Б. Петлюком.

В 1946 году С.В. Львовым была предложена схема разделения трёхфазных гетероазеотропных бинарных смесей (одна фаза паровая и две жидкие) на чистые компоненты. Эта работа стала отправной для распространения данного метода на многокомпонентные многофазные системы, в которых принцип перераспределения реализуется естественным путём за счёт расслоения жидких фаз. Этот вопрос также вошёл в лекции С.В. Львова и был освещён в его докторской диссертации.

Дальнейшее развитие проблема разделения гетероазеотропных смесей и гетероазеотропной ректификации, когда в исходную смесь добавляется специальный агент, нашла в работах С.В. Львова, Л.А. Серафимова и В.С. Тимофеева, а так же в работах многих учеников: кандидатов технических наук Т.С. Рудаковской, В.В. Береговых (ныне доктора наук, профессора), В.А. Кошелькова, Н.К. Тихоновой, Н.Д. Антана, П.Г. Румянцева, Ву Там Хиоэ, Г.В. Иняевой, Ламу Франсуа, Е.П. Ханиной, В.Н. Пономарёва и других. Теории и практике разделения гетероазеотропных многофазных смесей посвящен ряд работ А.К. Фролковой и Л.А. Серафимова, опубликованных в период с 1992 по 2001 г.г. Их результаты обобщены в докторской диссертации А.К. Фролковой, защищённой в 2000 году.

С.В. Львовым рассмотрены вопросы ректификации многокомпонентных азеотропных смесей, а именно: проведено сравнение принципиальных технологических схем разной структуры по энергозатратам. Им предложено уравнение, определяющее число вариантов технологических схем Z как функции числа компонентов:

$$Z = \frac{[2(n-1)]!}{(n-1)!n!}$$

Справедливость уравнения С.В. Львова для определения числа вариантов технологических схем была доказана математическим методом, основанным на производящих функциях Пойя, в 1993 году Л.А. Серафимовым и А.С. Можухиным. Впоследствии это направление было развито доктором технических наук проф. А.В. Тимошенко.

С.В. Львов разработал приближённый метод расчета процесса многокомпонентной ректификации по так называемым разделяемым парам, который распространен

Л.А. Серафимовым на неидеальные, в том числе азеотропные смеси. Модифицированный метод расчета представлен в совместной публикации с С.В. Львовым. Этот приближённый метод давал в большинстве случаев результаты, близкие к результатам, получаемым с использованием ЭВМ, которые только начинали внедряться в практику технологических расчетов. Однако в связи с бурным развитием компьютерной техники и ее широким использованием при расчете ректификации метод разделяемых пар, как и другие приближённые методы, созданные в то время зарубежными исследователями, потеряли свою актуальность и в настоящее время не используются.

Обращение С.В. Львова к неидеальным, в том числе азеотропным смесям способствовало созданию Л.А. Серафимовым термодинамико-топологического анализа (ТТА), который стал основой подготовленной им в 1967 году докторской диссертации. Дальнейшее развитие ТТА связано с именами В.С. Тимофеева, А.С. Мозжухина, М.И. Балашова, Т.М. Кушнер, А.К. Фролковой, В.А. Митропольской и многих других. Работы в этой области были скоординированы с работами кафедры теории растворов Ленинградского университета, и первой в мире монографией по ТТА была монография «Физико-химические основы дистилляции и ректификации», подготовленная В.Т. Жаровым и Л.А. Серафимовым и изданная в 1973 году. По ТТА Л.А. Серафимовым подготовлено 4 обзора, в том числе два в зарубежной печати. Сравнительно недавно (2003 г.) был опубликован ещё один обзор по ТТА В.Н. Кивой и норвежскими учёными.

Характерно, что одно из основных уравнений термодинамико-топологического анализа, приведённое в монографии с В.Т. Жаровым, и многие работы Л.А. Серафимова с Ф.Б. Петлюком явились основой для создания комплекса программ «Distill» в обобщённом комплексе Hysys, созданном канадскими и американскими исследователями и активно используемом во всём мире.

В настоящее время научное направление, основанное С.В. Львовым, продолжает развиваться. В его рамках подготовлено свыше 20 докторов наук и свыше 200 кандидатов наук, из них в подготовке 15 кандидатов наук С.В. Львов принимал участие в качестве руководителя и соруководителя с Л.А. Серафимовым и В.С. Тимофеевым. Он – автор свыше 150 работ, опубликованных в разных рецензируемых журналах, монографии «Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей» (Изд. АН СССР 1960 г. 166 с.).

С.В. Львов был очень доброжелательным и внимательным к коллегам человеком. Он ориентировался на молодёжь, создавая коллектив, способный решать теоретические и практические задачи. Сергей Васильевич всегда исходил из интересов коллектива. Когда ему исполнилось 65 лет, он обратился к ректору с докладной, где просил назначить заведующим кафедрой химии и технологии основного органического синтеза своего ученика – доктора технических наук профессора Леонида Антоновича Серафимова, считая при этом, что «кафедра будет развиваться в оптимальном направлении».

Еще более 15 лет после этого С.В. Львов работал профессором кафедры, блестяще читая лекции и передавая свой преподавательский и технологический опыт молодым преподавателям, выезжал с ними на промышленные предприятия – базы производственной практики, занимался просветительской деятельностью.

С.В. Львов всегда считал, что скромность должна быть свойственна учёному. Будучи безусловно талантливым химиком-технологом, С.В. Львов оставил многих учеников, которые глубоко чтут его наследие и развивают созданное им научно-технологическое направление.

Материал подготовили: Л.А.Серафимов, В.С.Тимофеев, А.К.Фролкова

Шаг в будущее вместе с нами

10 лет уверенного роста

В сентябре 2007 года исполняется 10 лет Группе ЛУКОЙЛ-Нефтехим. Этот год для Группы является годом подведения итогов и в то же время годом, определяющим ключевые направления ее дальнейшего развития.

Группа ЛУКОЙЛ-Нефтехим – вертикально-интегрированный холдинг в составе Группы «ЛУКОЙЛ», основанный для оптимизации бизнес-процессов в секторе нефтехимии, уменьшения односторонней зависимости ОАО «ЛУКОЙЛ» от топливных рынков и увеличения объема выпуска продукции с высокой добавленной стоимостью.

Создание Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим завершилось к 2002 году. Сейчас объем выручки Группы превышает 2 млрд. долл. в год, а годовой объем производства нефтехимической продукции составляет около 3 млн тонн.

За 10 лет Группа проделала сложный путь от подъема из руин простаивающих заводов до общепризнанного статуса одной из ведущих нефтехимических компаний СНГ и Восточной Европы. Продукция предприятий Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим поставляется более чем в 50 стран Европы, Азии, Африки и Америки.

В структуру Группы входят нефтехимические предприятия: ООО «Ставролен», ООО «Саратоворгсинтез», ООО «Карпатнефтехим», а также морской терминал ООО «ВАРС». Управляющей компанией Группы является ЗАО «ЛУКОЙЛ-Нефтехим». Кроме того, совместно с ОАО «СИБУР Холдинг» Группа ЛУКОЙЛ-Нефтехим владеет ООО «Отечественные полимеры», которое управляет ОАО «Полиэф» – единственным в России полиэфирным комплексом.

Главными задачами Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим на данном этапе являются повышение глубины переработки углеводородного сырья, расширение ассортимента выпускаемой продукции и увеличение присутствия предприятий Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим на рынке. Стратегическая цель Группы – войти в

число 10 крупнейших химических компаний мира.

Производственный комплекс Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим ориентирован на переработку жидкого и газового углеводородного сырья. Группа производит полиэтилен, пропилен, полипропилен, винилхлорид мономер, винилацетат, ПАН-волокно, нитрил акриловой кислоты, этилен, фенол и т.д. На сегодня Группа является единственным в РФ производителем НАК, ПАН-жгутика и ПАН-волокна.

На предприятиях Группы постоянно наращиваются объемы производства, вводятся в эксплуатацию новые производственные объекты, используется передовое высокотехнологическое оборудование. В результате реализации проектов по созданию новых производств, модернизации и реконструкции действующих мощностей Группа ЛУКОЙЛ-Нефтехим быстро укрепляет позиции на мировом рынке.

Группой ЛУКОЙЛ-Нефтехим уделяется особое внимание вопросам социальной ответственности, включая безопасность производства, кадровую политику, охрану окружающей среды. К десятилетнему юбилею Группы все ее предприятия сертифицированы по программам единой корпоративной системы управления на соответствие требованиям международных стандартов.

На производствах Группы неукоснительно соблюдаются требования российского и международного законодательства, ведется регулярный экологический мониторинг, идут работы по повышению надежности технологического оборудования, внедряются специализированные информационные системы. Опыт Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим по комплексному улучшению экологической обстановки в регионах и на предприятиях нефтехимического производства одобрен Комитетом по экологии Государственной Думы Российской Федерации и Правительством Российской Федерации.



Рис.1. Пресс-конференция 5 марта 2007 г. ООО «Ставролен».

Группа располагает квалифицированными кадрами, численность ее персонала составляет более 12 тыс. человек. Около 90% работников имеют высшее и среднее специальное образование, более 60% производственных рабочих имеют высший разряд.

Важнейшими направлениями кадровой политики Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим считаются поддержание связи с профильными вузами, довузовская подготовка учащейся молодежи, подготовка молодых специалистов, повышение квалификации персонала.

Группа ЛУКОЙЛ-Нефтехим известна в регионах присутствия также и своими благотворительными проектами и спонсорской деятельностью, поддержкой учреждений здравоохранения, образования, культуры и спорта, детских садов и домов ребенка, помощью военнослужащим и ветеранам, издательскими проектами. С 1997 г. Группой ЛУКОЙЛ-Нефтехим на указанные мероприятия направлено более 200 млн. руб.

Краткая историческая справка о предприятиях Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим:

ООО «Ставролен» (г. Буденновск, Ставропольский край)

Нефтехимический комплекс, введенный в эксплуатацию в 1980 году, на

сегодняшний день является одним из наиболее высокотехнологичных и динамично развивающихся предприятий отрасли. Отработанная за многие годы технология производства, многолетний опыт и высокое мастерство рабочих и специалистов позволяют предприятию обеспечивать выпуск продуктов самого высокого качества, соответствующего мировым стандартам. Решением Госстандарта России и Академии проблем качества все марки полиэтилена ООО «Ставролен» входят в состав «100 лучших товаров России». В 2001 году предприятие стало лауреатом Всероссийского конкурса «1000 предприятий России XXI века». ООО «Ставролен» было удостоено звания лауреат Всероссийской программы «100 лучших товаров России» в 2003 году за производство винилацетата, в 2005 году – за производство пропилена.

Основная товарная продукция предприятия: полиэтилен низкого давления, пропилен, бутилен-бутадиеновая фракция, бензол, винилацетат, а с 2007 года также и полипропилен. Производственный процесс на ООО «Ставролен» основан на применении новейших технологий, оборудование отвечает самым жестким требованиям по качеству выпускаемой продукции, энергетической эффективности, экологической безопасности.



Рис.2. ООО «Ставролен».



Рис. 3. ООО «Саратоворгсинтез».

ООО «Саратоворгсинтез» (г. Саратов)

В октябре 2007 г. исполняется 50 лет со дня окончания строительства и сдачи в эксплуатацию Саратовского завода синтезспирта (ныне – ООО «Саратоворгсинтез»). С 1999 г. ООО «Саратоворгсинтез» входит в состав Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим. После этого в течение года на предприятии было полностью восстановлено разрушенное в результате экономического кризиса 90-х годов производство основных продуктов. К 2005 году объёмы производства достигли максимальных проектных мощностей. Сегодня предприятие выпускает химическую продукцию самого высокого качества, в том числе уникальную для отечественного рынка: нитрил акриловой кислоты, (используется для производства синтетических волокон), полиакрилонитрильные волокна и жгутик, а также фенол, ацетон, метилакрилат, метилметакрилат, ацетонциангидрин, сульфат аммония. Продукция ООО «Саратоворгсинтез» является сырьем для производства пластиков, оргстекла, каучуков, применяется в медицинской, легкой промышленности, в сельском хозяйстве и т.д.

Объём инвестиций в развитие производства на ООО «Саратоворгсинтез» составил в 2006 году 682.5 млн. руб. В 2007 году завершается реконструкция производства нитрила акриловой кислоты и готовится пуск производства цианида натрия мощностью 20 тыс. тонн в год.

ООО «Карпатнефтехим» (г. Калуш, Ивано-Франковская обл.)

ООО «Карпатнефтехим» создано в октябре 2004 г. Сегодня это одно из

крупнейших нефтехимических предприятий, расположенных на Украине. Мощности завода ориентированы на выпуск олефинов, полиэтилена, хлора, винилхлорида-мономера, бензола. В последние годы на предприятии проведена большая работа по реконструкции и модернизации олефинового и полиэтиленового производств.

Сегодня на предприятии идёт строительство современного производства хлора и каустика мощностью 200 тыс. т/г по технологии фирмы Uhde. Начата реализация проекта по созданию производства поливинилхлорида мощностью 300 тыс. т/г по технологии Vinnolit.

ООО «ВАРС» (г. Вентспилс, Латвия)

Морской нефтехимический терминал на территории Латвии, в незамерзающем порту города Вентспилс введен в эксплуатацию в 1977 году. Специализацией предприятия является прием, хранение и погрузка на морские танкеры жидких химических продуктов. В настоящее время основу грузопотока терминала ООО «ВАРС» составляет нитрил акриловой кислоты, поступающий по железной дороге с ООО «Саратоворгсинтез».

ООО «ВАРС» ежегодно обеспечивает перевалку более 110 тыс. тонн грузов. Причал нефтехимического терминала в порту Вентспилс способен принимать морские танкеры водоизмещением до 30 тыс. тонн.

По данным пресс-службы Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим

РЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В НЕФТЕХИМИИ И ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

М.А. Ряшенцева*

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Рассмотрено историческое развитие исследований каталитических свойств нанесенных ренийсодержащих катализаторов для промышленных процессов нефтепереработки и нефтехимии: риформинга углеводородов, бензиновых фракций и диспропорционирования олефинов – метатезиса и перспективы дальнейшего применения ренийсодержащих катализаторов, в том числе в органических реакциях.

Вскоре после открытия рения в 1925 г. появились патентные данные, из которых следовало, что рений возможно применять в качестве катализатора в разнообразных химических реакциях. Рений относится к редким металлам и считается рассеянным. В природе он встречается в основном в виде примесей в молибденитах. Рений – металл высоких технологий. Его используют в производстве суперсплавов для космической, ракетной, авиационной техники, в электронике и электротехнике. Применение рения в этих областях дает существенный эффект. Однако потребности в рении для таких изделий весьма незначительны. Более крупные потребители рения появились в 1969 г., когда нефтеперерабатывающая промышленность начала использовать рений в сочетании с платиной в качестве катализатора процесса риформинга – рениформинга [1–3].

В 1992 г. [4] было обнаружено, что вулкан Кудрявый на о. Итуруп (Курильские острова) проявляет мощную высокотемпературную газовую деятельность. Максимальные температуры газов, измеренные в 1991 г., достигали 910°C. На вершине вулкана Кудрявый в местах выхода вулканического газа был найден новый минерал – рениит – сульфид рения [5]. Внешне он напоминает обычный молибденит, содержание рения в нем достигает ~ 80%. Новый минерал рения образуется на «горячих» полях, на которых выходящие вулканические газы имеют температуру выше 600°C. В 2000 г. на

вулкане Кудрявый российские геологи из Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов Министерства природных ресурсов и РАН [6] начали эксперимент по созданию уникальной установки. С ее помощью собранный с горячего фумарольного поля газ направляется в аппарат, заполненный 100 кг цеолита. После соответствующей обработки из цеолита выделяют рений. Если эксперимент удастся, то вулканическое месторождение позволит полностью обеспечить потребность российской промышленности в рении.

Следует отметить, что значительный вклад в развитие каталитической химии рения внесли российские ученые. В монографии [1] подробно приведена соответствующая научная литература до 1984 г., включающая большое количество патентных данных. Уникальные свойства ренийсодержащих катализаторов приведены также в обзорах [3, 7, 8].

Известно, что большое практическое значение имеют катализаторы, содержащие металл, нанесенный на различные носители – оксиды алюминия, кремния, цеолиты и др. При создании активной поверхности важно использовать такой металл, который не подвергается рекристаллизации в процессе катализа. С этой точки зрения рений представляет большой интерес, так как он обладает высокой температурой плавления (т. пл. 3170°C) и значительной плотностью. Высокая растворимость перрената аммония, гептаоксида рения и

пентакарбонила рения в воде делает рений весьма подходящим для приготовления катализаторов методом пропитки. Уникальность свойств ренийсодержащих катализаторов позволяет применять их в разнообразных химических процессах [8, 9].

1. Ренийсодержащие катализаторы в процессе риформинга

Известно, что процессы нефтепереработки базируются на таких реакциях, как дегидрирование, гидрирование, дегидратация, изомеризация и др. В начале 60-х годов XX в. в СССР впервые были разработаны биметаллические – 1.0% Pd, 1.0% Re/ γ -Al₂O₃ активные катализаторы в реакции изомеризации *n*-пентана и *n*-гексана ($T = 470^\circ\text{C}$, $P = 2 \text{ МПа}$, $V = 1.0 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{HC} = 5$) [10, 11]. Введение рения в алюмопалладиевый катализатор приводит к повышению его селективности и стабильности. Биметаллический ренийсодержащий катализатор обладал по сравнению с палладиевым катализатором также большей дегидрирующей и дегидроизомеризирующей активностью в превращении циклогексана, метилциклопентана и метилциклогексана ($T = 480^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ МПа}$, $V = 1.0 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{HC} = 5$). Наибольшей активностью и стабильностью обладал биметаллический катализатор, обработанный сероводородом, в условиях риформирования ($T = 480^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ МПа}$, $V = 1.0 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{HC} = 5$) бакинского бензина Б-70 и бензиновых фракций $71\text{--}102^\circ\text{C}$ и $86\text{--}119^\circ\text{C}$ [11]. В последнем случае содержание бензола возрастает в 4 раза и толуола – в 5 раз. Ароматические углеводороды в основном образуются за счет дегидроароматизации алкилциклопентанов. Стабильность катализатора в псевдоожигенном слое в 4 раза выше, чем в стационарном [12]. После 100 ч активность катализатора снижается, содержание ароматических углеводородов уменьшается с 42 до 36%. После регенерации катализатор полностью восстанавливает первоначальную высокую активность

Таким образом, введение рения в алюмопалладиевый катализатор приводит

к усилению его дегидрирующих, изомеризирующих, дегидроизомеризирующих функций и увеличивает его стабильность [13].

Позднее в США был выдан патент [14] на биметаллический катализатор, в котором палладий был заменен на платину, и в условиях, близких к таковым для алюмопалладийрениевого катализатора (см. выше), была показана высокая ароматизирующая активность в превращении циклогексана и облагораживания бензиновой фракции. С мая 1968 г. начал работать первый завод на катализаторе R-16, содержащем 0.3% Pt и 0.3% Re на оксиде алюминия. В условиях риформирования бензиновой фракции $102\text{--}194^\circ\text{C}$ ($T = 450^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1.05 \text{ МПа}$, $V = 2.0 \text{ ч}^{-1}$ и $\text{H}_2:\text{HC} = 5$) выход риформата составлял 80.4%, содержание ароматических углеводородов повышалось с 6.2 до 66.5 об.% после 2-х месяцев работы катализатора, и полученный риформат имел октановое число (о.ч.) 100 без ТЭС. За рубежом впервые биметаллические платинорениевые катализаторы, такие как R-16, R-19, R-20, R-22, E-500, E-501, были внедрены в промышленность американскими фирмами: *Universal Oil Products*, *Chevron Research Co*, *Engelhard Minerals and Chemical Co* и др. Процесс был назван «рениформинг».

Биметаллические платиноренийсодержащие катализаторы имеют большие преимущества по сравнению с алюмоплатиновыми катализаторами процесса платформинга: получение риформатов с высоким октановым числом (100 и более); увеличение производительности (на 15% и более) вследствие больших объемных скоростей подачи сырья; увеличение выхода водорода и риформата (до 88–90%); высокие выходы ароматических углеводородов (95–98%); минимальный гидрокрекинг алканов и нафтенов; увеличение продолжительности пробега катализатора (до 9 месяцев и более); уменьшение расхода платины; применение более низкого давления (до 0.7 МПа), приводящего к усилению реакции дегидроциклизации; понижение мольного отношения циркулирующего водорода в

сырье ($\text{H}_2:\text{HC}$); легкость регенерации катализатора; высокая термическая стабильность; высокая чистота водорода и селективность катализатора; большой срок службы (12–16 лет и более с регенерацией); цена на рений ниже по сравнению с ценой на платину. На биметаллических Pt,Re-содержащих катализаторах при давлении 1.4 МПа работало 9 заводов: в США – 4, в Канаде – 2, в Европе – 1 и в Японии – 2 [1].

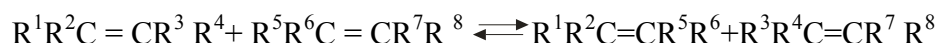
В СССР коллективом авторов: Г.Н. Маслянский, Б.Б. Жарков, Г.М. Клименко (НПО «Леннефтехим») для процесса риформинга разработаны отечественные катализаторы серии КР [15]. Первая промышленная партия катализатора КР-104 была изготовлена в 1976 г., а позднее был также внедрен КР-108, КР-110, с применением модифицированного носителя. По данным 1990 г. были также

разработаны катализаторы РБ-I и РБ-II. Срок службы катализаторов с регенерациями составлял 7 лет, и они не уступали по своим каталитическим свойствам лучшим мировым образцам. В СССР в 1990 г. на полиметаллических катализаторах марки КР работало 44 завода и 99 установок.

По данным США в 1997 г. на долю Pt,Re-содержащих катализаторов приходилось более 30% от общего количества используемых в мире катализаторов риформинга [16].

2. Ренийсодержащие катализаторы в процессе метатезиса

Алюморенийоксидные катализаторы проявили высокую активность в реакции диспропорционирования олефинов. Эта реакция, открытая в 1964 г. [17], позволяет селективно превращать одни алкены в другие большей и меньшей молекулярной массы.



Лучшими катализаторами диспропорционирования олефинов являются соединения переходных металлов – вольфрама, молибдена и рения. Наиболее детально изучено диспропорционирование пропилена. Большой спрос в 50-ые годы XX в. на этилен позволил очень быстро внедрить этот процесс в нефтехимию. Уже в 1955 г. в Канаде была пущена первая промышленная установка процесса «Триолефин» – диспропорционирования пропилена с целью получения этилена и *n*-бутенов высокой степени чистоты [17]. Конверсия пропилена составляла 43%, а селективность по этилену и бутену – 93–99%.

Для реакции диспропорционирования олефинов можно выделить три типа катализаторов: низкотемпературный – $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ (25°C), высокотемпературный – WO_3/SiO_2 (425°C) и работающий при средних температурах – CoO , $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (165°C). Типичные ренийсодержащие катализаторы первого поколения содержат 14–20% окиси рения. На 14%-ном $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 25°C степень превращения бутена-1 составляла 38%, а селективность по образованию *n*-гексена – 96.5% [18].

Развитие процесса диспропорционирования олефинов за рубежом исследовано в [19]. Во Франции реализован процесс получения ценного эластомера – полинорборнена – в присутствии катализатора на основе рения. Полинорборнен, как альтернатива полимерам 1,3-циклопентадиена и этилидена, ценится за возможность получения маслonaполненных и мягких каучуков на его основе. Большим достижением в технологии метатезиса является новый процесс «FEASI» получения несопряженных диенов из любых олефинов, кроме содержащих ароматические группы и сопряженные двойные связи. С 1987 г. работает установка на катализаторе оксиде рения на Al_2O_3 в жидкой фазе ($T = 5\text{--}20^\circ\text{C}$, $P = 0.1\text{--}0.2$ МПа) мощностью 3 тыс.т/год в г. Бере. Катализатор производят на заводе в г. Генте. Из этилена и 1,5-циклооктадиена получают 1,5-гексадиен; из этилена и циклооктена – 1,9-декадиен. Эти продукты применяются в качестве промежуточных соединений в синтезе ароматических веществ, агрохимических и фармацевтических продуктов, а также в

производстве специальных полимеров.

За рубежом расширяется промышленное внедрение процесса метатезиса циклических олефинов и диенов с целью получения ценных и малодоступных продуктов из дешевого сырья. Публикации по этому направлению появились в Китае и Японии. В России, Голландии и других странах продолжается изучение свойств активных и селективных катализаторов – оксидов рения на различных носителях с добавками: $\text{Sn}(\text{Me})_4$, B_2O_3 , MgO , WO_3 , V_2O_5 и др. в реакциях метатезиса олефинов и непредельных функциональных соединений [8, 19].

3. Гидрирующие свойства рений-содержащих катализаторов

Значительной активностью обладают ренийсодержащие катализаторы в гидрировании фракций промышленных смесей синтетических жирных кислот и гидроформилирования пропилена (альдегиды, кетоны, эфиры жирных кислот) под давлением водорода 25–30 МПа. На алюморенийсульфидном катализаторе, содержащем 1.5% Re, степень превращения фракции C_{10} – C_{14} -синтетических жирных кислот после 750 ч работы катализатора составляет 86%. Снижение гидрирующей активности до той же величины на оксидном промышленном катализаторе ВН-104 происходит уже после 60 ч работы [20]. Повышение концентрации рения до 5–8 % приводит к повышению его активности и стабильности. Близкие значения степени гидрирования (88%) получены на катализаторе после 2500 ч работы. Помимо повышенной стабильности, алюморенийсульфидные катализаторы обладают и большей производительностью, чем оксидные катализаторы. Специфичность действия рения в гидрировании кислот по сравнению, например, с действием металлов платиновой группы, по-видимому, связана с повышенной кислотностью ренийсульфидных катализаторов, обусловленной способом их приготовления [1].

В реакции гидрирования продуктов

гидроформилирования пропилена на сульфидных катализаторах 7% Re/ γ - Al_2O_3 и 5% Ni, 1% Re/ γ - Al_2O_3 при 160–180°C ($P=30$ МПа, $V=4\text{--}5$ ч⁻¹) степень превращения масляного альдегида в бутиловый спирт равна 99–100 и 95% соответственно [21]. В гидрировании бутилового эфира синтетических жирных кислот фракции C_7 – C_8 катализатор 2% Re, 7% РЗЭ, 91% γ - Al_2O_3 , обладает более высокой активностью и стабильностью. Его производительность равна 306 – 427 г/л г по сравнению с производительностью промышленного оксидного катализатора ГИПХ-105 210 – 259 г/л г [22].

Перспективными в качестве катализаторов гидрирования могут быть соединения рения с серой [1, 8, 13]. Гептасульфид рения, в отличие от сульфидов платины и палладия, восстанавливает пиридиновое кольцо в пиридинах, пиколинах и лутидинах ($T = 200^\circ\text{C}$, $P = 12\text{--}14$ МПа, время – 4–5 ч и 10% Re_2S_7 от массы исходного продукта). В присутствии C_2 – C_4 -алифатических спиртов наряду с гидрированием протекает реакция N-алкилирования образующихся продуктов гидрирования. Выход продуктов гидрирования и N-алкилирования составляет 98 – 100% [23]. Наличие на поверхности кислотных центров может приводить к образованию ионов пиридиния, которые легче, чем сам пиридин, подвергаются гидрированию. Было показано, что бензол в выбранных условиях катализа не гидрируется [24].

Обнаруженная специфическая способность Re_2S_7 восстанавливать пиридиновый цикл без затрагивания бензольного кольца была распространена на восстановление более сложных N-содержащих гетероциклических соединений [25]. В обзоре [7] обобщены результаты работ, проведенных в 1970 – 90-е годы, в которых показано, что гептасульфид рения является катализатором селективного гидрирования арилзамещенных пиридинов, изохинолинов, индено[2,1-с-пиридинов], бензо- и дибензоиндолизинов, а также

дигидросилаантраценов. Наряду с гидрированием, в присутствии спиртов на Re_2S_7 протекает одновременно и N-алкилирование.

В молекулах многих алкалоидов (наркотин, эметин, сальсолин, тилофорин и др.) содержится полностью или частично гидрированный пиридиновый цикл. Были найдены условия для восстановления более сложных конденсированных ароматических соединений, таких как бензо- и дибензоиндолизин, бромзамещенные алкилиндолизины, индолдизохинолины, инденохинолины и др. Получены соответствующие продукты гидрирования фрагментов, содержащих азот, которые в ряде случаев обладают физиологической активностью [26]. Это направление получения гетероциклических соединений с использованием сульфидных рениевых катализаторов может представить интерес для развития так называемой малой химии.

4. Металлуглеродные катализаторы в процессах превращения низших алифатических спиртов

4.1. Рениевые моно- и биметаллические сибунитные катализаторы

В 1990-е годы в нашей стране [27, 28] был разработан принципиально новый подход для целенаправленного приготовления углеродных носителей и получения пористых материалов для катализаторов с заданной пористой структурой и физико-химическим составом поверхности. Суть этого подхода состоит в следующем: технический углерод формируют в гранулы определенного размера и на поверхность частиц технического углерода наносят слой пиролитического углерода.

Образующийся пористый углерод – углеродный композит – в исходном виде или после активации и дополнительной модификации поверхности может быть использован для приготовления катализаторов. Полученные таким образом углеродные материалы по своей структуре принципиально отличаются от известных углеродных сорбентов и являются новым классом пористых углеродных мате-

риалов, с общим названием «сибунит».

Как было показано ранее, катализатор 30% Re на активированном угле обладал высокой дегидрирующей активностью в превращении изопропилового спирта в ацетон [29]. Впервые в качестве носителя для рениевых катализаторов в дегидрогенизации изопропилового спирта был использован гранулированный (2–3 мм) сибунит с насыпной массой $0.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, удельной поверхностью по азоту $680 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, удельной поверхностью по фенолу $230 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [30].

Среди нанесенных на сибунит монометаллических 1%-ных Re-, Cu-, Ni- и Pd-катализаторов наибольшей активностью в дегидрогенизации изопропилового спирта обладает рениевый образец (табл. 1). При 250°C и $\nu = 1.1 \text{ ч}^{-1}$ выход ацетона (26.5%) на катализаторе 1% Re/C близок к выходу, полученному при использовании образца, содержащего 30% рения (195°C , $\nu = 0.2 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) [29].

На нанесенных на сибунит биметаллических катализаторах, содержащих по 1% Re и Cu, Re и Ni или Re и Pd, конверсия изопропилового спирта в ацетон значительно увеличивается по сравнению с конверсией, достигнутой при использовании монометаллических образцов Cu/C, Ni/C и Pd/C. Так, после введения рения в палладийсодержащий катализатор активность последнего возрастает в 35 раз и почти вдвое увеличивается его стабильность. Первоначальная высокая активность биметаллических катализаторов практически не снижается после 6–9 часов их работы при сохранении высокой селективности (77 – 90%).

Высокая активность нанесенных на сибунит биметаллических катализаторов по сравнению с активностью монометаллических, возможно, связана с тем, что в присутствии рения возрастает полнота степени восстановления металла (Cu, Ni, Pd). Активность биметаллических катализаторов, содержащих 1% металла, в дегидрогенизации спирта повышается от Re,Cu/C в ряду Re,Ni/C и Re,Pd/C. Наибольший эффект от введения рения наблюдается для Pd/C-катализатора (табл. 1).

Таблица 1. Дегидрирование изопропилового спирта на моно- и биметаллических ренийсодержащих, нанесенных на сибунит катализаторах ($v = 1.1 \text{ час}^{-1}$ в токе водорода).

Катализатор	Условия опыта		Выход катали-зата (%)	Степень превращения пропанол, %		Селективность в ацетоне, %
	Т, °С	время, час.		общая	ацетон	
1%Re / Sib	200	1	91.4	34.2	26.5	77.0
	250	2	86.2	66.6	54.7	82.0
1% Re,1% Cu / Sib	200	1	92.5	27.7	21.0	75.8
	250	2	85.6	61.7	49.0	79.4
1% Cu /Sib	200	1	94.3	20.5	15.3	74.6
	250	2	89.7	52.5	43.7	83.2
1% Re, 1% Ni / Sib	200	1	89.7	61.5	53.0	86.0
	250	2	80.5	79.7	64.0	80.3
1% Ni / Sib	200	1	96.6	15.1	12.1	80.1
	250	2	89.1	43.1	33.3	77.3
1% Re, 1%Pd /Sib	200	1	93.7	76.1	55.5	82.7
	250	2	81.6	93.0	77.2	83.0
1% Pd / Sib	200	1	100.0	1.6	1.6	100.0
	250	2	100.0	21.5	21.5	100.0

Рентгенофазовым анализом в биметаллическом катализаторе состава 2% Re, 2% Ni/C не было обнаружено кристаллической фазы рения. Можно предположить, что рений находится в высокодисперсном состоянии.

4.2. Дегидрирование метанола на низкопроцентных медь- и медь-ренийсибунитных катализаторах

Каталитическим дегидрированием метанола возможно получать метилформиат (МФ) – исходное соединение для синтеза муравьиной и уксусной кислоты, формамида, диметилформамида и др.

В реакции разложения метанола при 200 - 400°C изучена активность и селективность моно- и биметаллических катализаторов, содержащих медь и рений на сибуните [31]. В присутствии углеродного носителя – сибунита в температурном диапазоне 150–400°C разложение спирта не происходит. При температуре выше 400°C наблюдалось образование небольшого количества газообразных продуктов, содержащих СО и Н₂ в мольном соотношении 1 : 2, что связано с термическим разложением метанола. Степень превращения метанола

в МФ на монометаллических медь- и ренийсодержащих сибунитных катализаторах при повышении температуры от 200 до 250°C возрастает, а дальнейшее повышение температуры до 300°C приводит к снижению их дегидрирующей активности. Увеличение содержания рения от 1 до 2% приводит к повышению селективности в образовании МФ при 250°C и $v = 7.5 \text{ ч}^{-1}$ от 33.3 до 42.9%. Аналогичное увеличение содержания меди в монометаллическом образце повышает селективность от 46.5 до 59.1%. Показано, что при разложении МФ на образцах 1% Cu/Sib и 1% Re/Sib при 200°C на медьсодержащем образце образуется в 3 раза больше метанола, чем на ренийсодержащем. На катализаторе 1% Re/Sib отношение $\text{CO}:\text{H}_2$ равно 1, на медьсибунитном катализаторе оно составляет 2.

С целью выявления промотирующего действия рения в медьсибунитных катализаторах было изучено влияние добавок рения (мас.%): 0.25, 0.5, 1.0 и 2.0 (табл. 2) на их дегидрирующую активность в превращении метанола. Установлено, что биметаллические образцы Cu,Re/сибунит, содержащие по 1 или 2% металлов,

обладают практически близкими дегидрирующими свойствами при $T = 200$ и 250°C и $v = 7.5 \text{ ч}^{-1}$. Из результатов исследования следует, что на низкопроцентных (2 и 4% Cu) медьсибунитных образцах из метанола образуется МФ. При увеличении температуры реакции от 200 до 300°C их дегидрирующая активность изменяется незначительно. Введение 0.25, 0.5 и 1% рения в образец состава 4% Cu/сибунит приводит при $T = 300^\circ\text{C}$ к повышению в ~3 раза общей конверсии метанола, при этом селективность возрастает незначительно. Наилучшими дегидрирующими свойствами обладает образец 4% Cu, 0.25% Re/сибунит при $T = 300^\circ\text{C}$ и $V = 7.5 \text{ ч}^{-1}$, степень конверсии и селективность на нем выше соответственно в 2.8 и 1.4 раза, чем на катализаторе того же

состава без добавки рения. Следовательно, на последнем спекание меди при высоких температурах протекает интенсивнее. Эти два образца при $T = 250^\circ\text{C}$ и $V = 3.0 \text{ ч}^{-1}$ были исследованы на стабильность в течение 24 ч непрерывной работы. На катализаторе 4% Cu/сибунит общая конверсия метанола через 1 ч составляла ~11%, а через 24 ч снизилась до 8%, при этом селективность по МФ уменьшилась незначительно – с 55 до 49%. На образце 4% Cu, 0.25% Re/сибунит общая конверсия метанола была в 2 раза выше и находилась в течение 24 ч на уровне ~23%. При этом селективность по МФ также не снижалась и составляла ~41%. Следовательно, добавка 0.25% Re в катализатор 4% Cu/сибунит обеспечивает повышение как его активности, так и стабильности.

Таблица 2. Влияние содержания рения на превращение метанола в метилформиат на нанесенных на сибунит медьсодержащих катализаторах ($p=0.1 \text{ МПа}$, $v = 7.5 \text{ ч}^{-1}$).

Катализатор	T, ° C	Содержание Re (мас. %)				
		0	0.25	0.5	1.0	2.0
2% Cu/Sib		Общая конверсия метанола, %				
	200	1.6	1.5	1.4	1.3	1.1
	250	4.3	4.1	3.7	3.5	3.4
	300	5.9	6.2	6.4	6.9	7.1
		Селективность метанола в метилформиат, %				
	200	69.0	66.4	62.5	60.0	59.2
	250	59.1	52.5	49.9	42.4	35.1
	300	42.1	36.0	28.4	17.1	12.5
	4% Cu/Sib		Общая конверсия метанола, %			
200		1.3	1.5	2.7	2.3	-
250		2.2	5.8	5.2	4.7	-
300		3.1	8.7	8.4	8.6	-
		Селективность метанола в метилформиат, %				
200		65.8	63.5	62.3	53.5	-
250		55.6	52.6	52.5	44.3	-
300		20.0	28.2	25.5	20.8	-

Рений, как металл со сравнительно высокой температурой плавления, не подвергается рекристаллизации в процессе катализа и поэтому должен способствовать повышению устойчивости металл-нанесенного катализатора, в состав которого он входит. Таким образом, показано, что добавка рения улучшает дегидрирующие свойства катализатора 2% и 4% Cu/сибунит в процессе превращения

спирта, причем наибольшей дегидрирующей активностью обладает образец, содержащий 0.25% Re. На углеродном носителе, в отличие от оксидного, сильного взаимодействия металл – носитель не наблюдается, и это облегчает восстановление металла на поверхности уже при 200°C [32, 33].

5. Влияние плазмохимической обработки медьренийсибунитных

катализаторов на их дегидрирующую активность

На дегидрирующие свойства упомянутых выше медного и меднорениевых нанесенных на сибунит катализаторов в превращении изопропилового спирта в ацетон и водород в интервале температур 177–327°C было изучено влияние плазмы тлеющего разряда в кислороде [34]. Исследованные катализаторы обладают постоянной активностью после работы в условиях катализа на протяжении более 6 ч. работы. Максимальный выход ацетона достигал 80%. Известно [35 – 39] использование плазмы тлеющего разряда в кислороде, а также в аргоне и водороде, при обработке поверхности оксидных, цеолитных и металлических катализаторов, которое увеличивало их активность и улучшало другие параметры. Низкотемпературная плазма тлеющего разряда в кислороде содержит достаточно большие количества активных частиц (электронов, ионов, возбужденных атомов и молекул) и отличается мягкостью воздействия, при котором сохраняется структура катализатора. Модифицирующее действие плазмы связано с образованием дефектов структуры на поверхности и в приповерхностном слое, способствующее созданию новых центров, их стабилизации и изменению других свойств [40]. Дегидрирующая активность медных- и меднорениевсибунитных катализаторов в превращении изопропилового спирта (180-320°C) зависит не только от обработки в плазме, но и от обработки водородом перед опытом, а также от числа проведенных подряд каталитических опытов с последующей завершающей обработкой в H_2 . Применялись различные режимы обработок [41]: 1 – обработка водородом; 2 – обработка водородом, серия каталитических опытов, обработка водородом; 3 – обработка в плазме и последующая обработка водородом; 4 – обработка в плазме; 5 – обработка в плазме, серия каталитических опытов, обработка водородом. Установлено, что после обработки 3 и 5 в плазме тлеющего разряда в кислороде медносибунитного катализатора выход ацетона снижается, а в

случае меднорениевсибунитных катализаторов – растет. Многократное повышение активности достигается при сочетании плазменной обработки с проведением серии опытов и последующей обработкой в водороде – 5. Для выявления причин изменения активности изученных катализаторов от обработок снимали температурные зависимости выхода ацетона (n) (при малых степенях превращения) в координатах уравнения Аррениуса $\ln n - T^{-1}$. Экспериментальные значения энергии активации E_a (кДж/моль) и логарифм предэкспоненты $\ln(n_0)$ для образцов 2% Cu/сибунит и 2% Cu, 0.25% Re/сибунит близки: $E_a = 38.7$ кДж/моль, $\ln(n_0) = 14.1$ и $E_a = 34.9$ кДж/моль, $\ln(n_0) = 12.3$ соответственно. В табл. 3 представлены энергия активации и логарифм предэкспонента для исходных меднорениевых нанесенных на сибунит катализаторов, отличающихся содержанием рения до и после обработок: 1 – водородом и 5 – плазмой, опыт, водород. Эти значения существенно выше для образцов с более высоким содержанием рения – 0.5, 1.0 и 2.0%. На катализаторе 2% Cu, 0.25% Re/сибунит рост активности после обработки – 4 связан с увеличением $\ln(n_0)$, т.е с увеличением числа активных центров, мало отличающихся по своей структуре от исходных центров (небольшой рост E_a). Более резкие изменения величин энергии активации и логарифма предэкспонента, полученные для катализатора 2% Cu, 0.5% Re/сибунит, обусловлены существенным изменением структуры центров (энергия активации уменьшилась в 3 раза). Число центров также значительно уменьшается, это компенсирует влияние первого фактора и в результате увеличение выхода ацетона незначительно по сравнению с выходом на катализаторе 2% Cu, 0.25% Re/сибунит [34].

Для катализатора 2% Cu, 1% Re/сибунит повышение выхода ацетона связано только с уменьшением энергии активации, поскольку $\ln(n_0)$ уменьшается. Параметры величин E_a и $\ln(n_0)$ катализатора 2% Cu, 2% Re/сибунит изменяются незначительно.

Таблица 3. Значения энергии активации E_a (кДж/моль) и логарифма предэкспонента $\ln(n_0)$ до и после обработки медноренийсибунитных катализаторов.

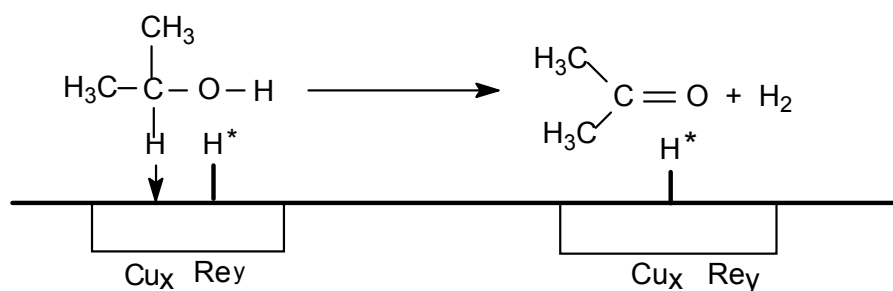
Катализаторы	Обработка: водород		Обработка: плазма, опыт, водород	
	E_a	$\ln(n_0)$	E_a	$\ln(n_0)$
2% Cu, 0.25% Re/ сибунит	34.9	12.3	40.1	14.7
2% Cu, 0.5% Re/ сибунит	48.4	16.5	13.4	9.2
2% Cu, 1% Re/ сибунит	51.7	16.3	38.1	13.4
2% Cu, 2% Re/ сибунит	57.5	17.7	46.5	16.2

Наблюдаемые различия в изменении активности нанесенных на сибунит медного и меднорениевых катализаторов при обработках в различных режимах (1–5) позволяют предположить, что меднорениевые нанесенные катализаторы представляют собой биметаллические кластеры состава Cu_xRe_y , в которых реализуются связи Cu – Re. Сложное действие плазмы, приводящее как к увеличению, так и снижению общей активности, вероятно, связано с тем, что в процессе бомбардировки поверхности металла активными частицами плазмы рвутся и образуются связи различных типов, и с участием упомянутых кластеров формируются активные центры катализатора.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что в состав активного центра катализатора входит атом водорода, поскольку самая высокая активность обеспечивается обработкой 5, включающей плазменную обработку с проведением последовательных опытов и обработку водородом. Напротив, незначительное увеличение активности

после обработки 4 в плазме и даже ее снижение возможно связано с удалением части водорода, входящего в состав активного центра.

Если допустить наличие связей Cu–Re в активных центрах, на поверхности катализатора, то роль атомов рения как в исходных, так и в образовавшихся после плазмохимической обработки структурах можно свести к следующему. Во-первых, это стабилизация структуры активных центров, как указывалось в работах [30, 42] и подтвердилось опытами, которые показали, что постоянная активность медноренийсибунитного катализатора сохраняется дольше, чем активность медносибунитного катализатора 2% Re/ сибунит. Во-вторых, совместное действие атомов Re и водорода, входящих в состав активного центра, можно объяснить, если принять во внимание, что работа выхода электрона для рения равна 5.0 эВ, а для меди – 4.4 эВ [43]. Вероятно, возможно представить дегидрирующую стадию реакции превращения изопропилового спирта в ацетон, протекающую на поверхности катализатора, в виде:



Поэтому при контакте атомов Re и Cu атом меди поляризуется положительно, что может облегчить смещение электрона от атома C в группе CH изопропилового спирта к атому меди в активном центре и его дальнейшее смещение к атому H*; в свою очередь, это должно способствовать взаимодействию атома H* с положительно поляризованным атомом водорода гидроксильной группы. Более низкая активность катализатора 2% Cu, 2% Re/сибунит возможно связана с тем, что при избытке рения его значительная часть не образует структур, характерных для активных центров.

Для проверки данного предположения были выполнены неэмпирические (*ab initio*) квантовохимические расчеты (программный комплекс GAUSSIAN-98) тепловых эффектов реакций взаимодействия молекулы изопропилового спирта с кластером Cu₅, моделирующим фрагментом поверхности медного катализатора в отсутствии и при наличии адсорбированного на нем атомарного водорода [44]. В связи с этим рассчитаны следующие системы: молекулы изопропилового спирта, ацетона, водорода, кластер Cu₅, кластер Cu₅-H, а также кластер Cu₅-C₃H₇OH. Оптимизированы все геометрические параметры за исключением межъядерных расстояний Cu - Cu, которые задавались жестко и равны их экспериментальным значениям. Расчеты выполнены как в рамках неограниченного метода Хартри-Фока (UHF), так и с учетом энергии электронной корреляции по теории возмущений Мёллера-Плессета второго порядка (MP2) с использованием стандартных валентно-расщепленных базисов 3-21G и 6-31G. Показано, что энергия адсорбции атома водорода на кластере Cu₅ колеблется от 209 до 420 кДж/моль. Реакция может протекать с участием адсорбированного атома водорода на поверхности меди (экзотермический эффект – 184 кДж/моль) или за счет того, что сначала молекула изопропилового спирта при контакте с медью приводит к появлению адатомов H (экзотермический эффект – 397 кДж/моль), которые остаются

с другой молекулой спирта по первому варианту. Данные результаты расчетов подтверждают предположение о структуре активного каталитического центра.

6. Каталитические свойства породы из устья фумаролы и конденсатов газов вулкана Кудрявый в превращении изопропилового спирта

На вулкане Кудрявый обнаружены высокие концентрации соединений рения и других металлов в газах фумарол. Сульфид ReS₂ присутствует в виде изоморфной примеси в молибдените (MoS₂), повеллите (CaMoO₄) [45–47]. ReS₂ образуется при 400–600°C. Переработанные в результате химических реакций вулканические породы представляют собой твердую силикатную массу, в которой распределены кристаллы новообразованных сульфидных сублиматов, и их можно рассматривать как нанесенные Re-содержащие каталитические системы [8, 13, 30]. Впервые изучены каталитические свойства образца вулканической породы, содержащего на порядок меньшие количества сульфидов металлов, в том числе рения, а также продуктов взаимодействия вулканического газа с различными носителями (природный цеолит Лютогского месторождения о. Сахалин, γ-Al₂O₃, сибунит) в дегидрировании изопропилового спирта [48]. Образец вулканической породы был отобран на «рениевом» фумарольном поле в точке с температурой вулканического газа 550°C. Состав силикатной матрицы (мас.%): SiO₂ 56.0; TiO₂ 0.84; Al₂O₃ 15.4; FeO 5.91; Fe₂O₃ 3.87; MnO 0.18; MgO 4.04; CaO 8.20; Na₂O 2.70; K₂O 0.72; P₂O₅ 0.067; H₂O 1.65; SO₃ 1.8; сумма 99.77. Проведен минералогический и рентгенофазовый анализ исследованных образцов [48]. Сульфидные сублиматы в вулканической породе образуют мелкие (обычно менее 40 мкм) обособленные выделения по границам зерен и в поровом пространстве других минералов. Минералогически установлено присутствие пирита (FeS₂), галенита (PbS), а также сульфида рения (ReS₂). В образце вулканической породы определены следующие содержания металлов (мас.% × 10⁴): Re 50; Cu 50; Ag 2;

Zn 700; Cd 400; Ga 15; In 200; Tl 4; Co 5; Ni 30; Ge 10; Sn 300; Pb 200; As 100; Sb 50; Bi 300; V 150; Mo 40. Навески носителя помещали в кварцевые трубки, через которые в течение 14 – 17 суток проходил вулканический газ. Температура носителя была равна температуре газа [48].

На образце вулканической породы (табл. 4) в интервале температур 350 – 450°C общая конверсия изопропилового спирта возрастает с 33 до ~74%. На этом образце протекают две реакции: дегидрирование с образованием ацетона и водорода (1) и дегидратация с

образованием воды и пропилена (2). С повышением температуры выход ацетона возрастает с 5.4 до 37.5%, а выход пропилена от 27.6 до 37–42%. При 450°C реакции дегидрирования (1) и дегидратации (2) изопропилового спирта имеют близкие скорости.

На исходных образцах носителя – цеолите при 400°C и на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 300°C изопропиловый спирт дегидратируется нацело (табл. 5). На сибуните при 400°C степень превращения спирта составляет около 10%, причем реакции (1) и (2) протекают в равной степени.

Таблица 4. Превращения изопропилового спирта $P = 1$ МПа, $v_{об} = 3.14$ ч⁻¹, $v_{вс} = 3.65$ ч⁻¹.

Образец	Т, °C	Суммарное содержание металлов, мас. %	Условия опыта		Общая конверсия, %	Селективность мас. %	
			Т, °C	τ, мин		вода	ацетон
Вулканическая порода	550	0.18	350	30	33.0	83.7	16.3
			400	60	54.4	71.3	28.7
			450	90	75.4	56.0	44.0
			450	120	73.9	49.3	50.7
Цеолит-1	610	0.24	300	30	<1.0	-	-
			400	30	89.9	98.2	1.8
			450	60	96.4	89.3	11.7
Цеолит-2	761	0.11	300	30	12.1	12.1	-
			400	15	7.1	7.1	-
Цеолит			400*	30	99.5	100	-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -3	610	1.88	300	30	92.0	92.8	-
			400*	30	100	100	-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			300*	30	100	100	-

* Случай, когда отходящий газ состоит из пропилена.

Таблица 5. Превращения изопропилового спирта на образцах сибунита [47].

Образцы	Т газа, °С	Суммарное содержание металлов, масс. %	Условия опыта				Выход жидких продук- тов, %	Степень превращения изопропанола, %-	
			Т, °С	τ, мин.	Скорость, час ⁻¹			общая	в ацетон
					V _{об.}	V _{вес.}			
Сибунит-4	339	0.056	400	30	3.14	3.65	98.0	23.0	21.1
			400	60	0.98	1.16	96.7	22.4	19.4
			400	90	2.20	2.60	96.6	18.7	15.6
Сибунит-5	610	0.025	400	30	2.20	2.60	89.0	33.0	23.0
			400	60	3.14	3.65	97.6	23.9	22.0
			450	90	3.14	3.65	91.1	49.6	42.1
			450	120	3.14	3.65	100.0	40.3	40.3
			500	30	3.14	3.65	84.6	47.3	33.0
			450	60	3.14	3.65	100	12.0	11.9
Сибунит-6	610	3.13	400	30	3.14	3.65	100	20.0	20.0
			450	60	3.14	3.65	96.7	38.6	37.7
Сибунит			400	30	3.41	3.65	97.7	10.3 [*]	5.3

Возможно, каталитическая активность образца вулканической породы обусловлена совместным влиянием двух факторов: активностью кислотных компонентов исходной породы (SiO_2 , Al_2O_3), ответственных за протекание реакции дегидратации (2), и присутствием сульфидов металлов, катализирующих реакцию дегидрирования (1). Из данных табл. 5 следует, что образцы сибунитов- 4, 5 и 6, полученные взаимодействием с вулканическими газами и содержащие 0.01–0.1 мас.% сульфидов Mn, Mo, Re, Cu и других металлов, обладают дегидрирующими свойствами.

Нанесенные сульфиды и термическая обработка вулканическим газом также влияют и на свойства природного цеолита. В сравнимых условиях при 400°C (табл. 4) каталитическая активность образца цеолит-1, полученного при температуре 610°C, в реакции дегидратации (2) по сравнению с активностью природного цеолита уменьшилась. На образце исходного цеолита дегидратация в пропилен протекает с выходом 100%, а на образце цеолит-1 выход составляет 98%. Повышение температуры реакции приводит к возрастанию продуктов дегидрирования в 6.5 раз с одновременным уменьшением продуктов дегидратации. Аналогичное влияние температуры на протекание реакции (1) наблюдалось также на образце вулканической породы и на образцах сибунитов с нанесенными сульфидами (табл. 4, 5). Образец цеолита-2, полученный при температуре 760°C, обладает значительно меньшей каталитической активностью в реакции дегидратации, чем исходный цеолит (селективность 7–12%). Это можно объяснить термическими свойствами клиноптилолита, на котором при температурах выше 600–650°C происходит конденсация структурных гидроксильных групп, обуславливающих кислотные свойства. Реакция дегидрирования (табл. 4) не протекает на образце цеолит-2, т.к. в нем суммарное содержание металлов (0.11%) значительно меньше,

чем в образце цеолит-1 (0.24%).

Имеющиеся данные [48, 49] не позволяют выявить влияние тех или иных сульфидов на протекание реакции дегидрирования. Максимальное накопление сублиматов на носителях имеет место при температурах вулканического газа, близких к 600°C. Суммарное содержание металлов в таких образцах достигает 0.2%, а при более высоких (>700°C) и более низких (<360°C) температурах уменьшается в 20–10 раз. Была проведена оценка влияния состава сульфидов, содержащихся в носителях, на протекание реакции (1), по сравнению с их составом в образце вулканической породы. Для этого содержания металлов в носителях были отнесены к содержанию таковых в образце вулканической породы.

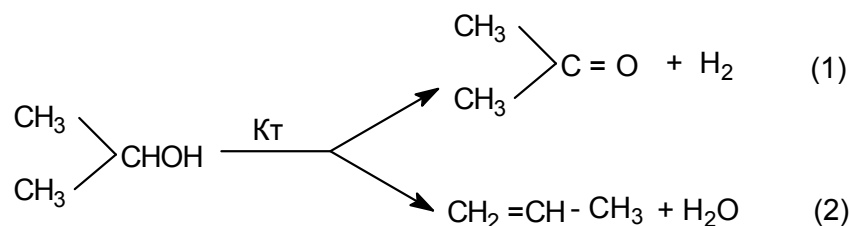
Металлы по их содержанию на носителях по отношению к образцу вулканической породы разделяются на две группы. К первой могут быть отнесены Mn, Mo и Re, для которых содержание в образцах цеолитов и Al_2O_3 на 1–2 порядка выше, чем в образцах сибунитов. Во вторую группу включены Cu, Pb, Zn, Cd, Sn и In, для которых содержание во всех образцах примерно одинаково (в пределах одного порядка).

Образцы сибунитов с низким содержанием Mn, Mo и Re проявляют активность в реакции дегидрирования в интервале температур 400–450°C, превращение изопропилового спирта в ацетон возрастает в 2–2.5 раза (от 15–19 до 38–42%). На образце вулканической породы в том же интервале температур превращение спирта также увеличивается с 28.7 до 50.7%, а на образце цеолита-1 (табл. 4) в рассматриваемом температурном интервале превращение изопропилового спирта в ацетон увеличивается в 6.6 раза (от 1.8 до 11.7%).

Активность вулканической породы, образцов цеолита и Al_2O_3 в реакции дегидратации (2) в интервале температур 400–450°C практически постоянна (табл. 4). При этом дегидрирующая активность определяется также наличием Mn, Mo и Re. В пользу этого

свидетельствует то, что содержание остальных металлов в исследованных образцах носителей примерно одинаково. Кроме того, протекание реакции

дегидрирования (1) не зависит от отношения содержаний Cu, Pb, Zn, Cd и т.п. на образцах вулканической породы, цеолите, сибунитах и Al_2O_3 .



Активность вулканической породы, образцов цеолита и Al_2O_3 в реакции дегидратации (2) в интервале температур 400–450°C практически постоянна (табл. 4). При этом дегидрирующая активность определяется также наличием Mn, Mo и Re. В пользу этого свидетельствует то, что содержание остальных металлов в исследованных образцах носителей примерно одинаково. Кроме того, протекание реакции дегидрирования (1) не зависит от отношения содержаний Cu, Pb, Zn, Cd и т.п. на образцах вулканической породы, цеолите, сибунитах и Al_2O_3 .

Таким образом, установлена каталитическая активность вулканической породы, содержащей сульфиды Mn, Mo, Re, Cu, Pb, Zn и других металлов, в реакции дегидрирования (1) и дегидратации (2) изопропилового спирта в интервале температур 350–450°C. Дегидратирующая активность образца вулканической породы обусловлена присутствием фаз, обладающих кислотными свойствами. Каталитическая система, образованная сублиматами сульфидов на носителях, обладает активностью в реакции дегидрирования (1). Основной вклад в дегидрирующую активность вулканической породы и искусственных образцов вносят сульфиды Mn, Mo и Re.

Большой цикл работ, выполненный в рамках сотрудничества ИОХ АН СССР и МИТХТ, посвящен изучению реакции превращения низших спиртов: метанола, этанола и изопропанола и нахождения оптимальных условий для получения

метилформиата, ацетальдегида и ацетона, соответственно, в присутствии металл-содержащих катализаторов на основе углеродных носителей различной природы [50]. Показаны преимущества углеродного материала – сибунита, который позволяет применять его в качестве носителя для получения активных и селективных катализаторов. Разработаны способы приготовления низкопроцентных медьсибунитных катализаторов путем модификации методами окисления, восстановления и введения промотирующих добавок. Показана возможность использования эффективных низкопроцентных нанесенных моно- и биметаллических катализаторов на основе сибунита в превращении C_1 , C_2 и C_3 -алифатических спиртов. Введение добавок рения, а также стадии обработки медьсодержащего катализатора тлеющим разрядом кислорода приводит к повышению его активности и стабильности. В разработанных металл-углеродных катализаторах содержание меди снижено на порядок по сравнению с промышленными оксидными медьсодержащими катализаторами дегидрирования спиртов.

Таким образом, созданы новые эффективные низкопроцентные металл-содержащие катализаторы с использованием углеродного материала – сибунита в качестве носителя вместо оксидов металлов для дегидрирования алифатических спиртов. Разработан эффективный каталитический способ получения ценных полупродуктов

органического синтеза, который может стать перспективной альтернативой существующим методам их получения. Использование в качестве исходного сырья низших алифатических спиртов в свете последних тенденций по снижению и постепенному отказу от применения нефтяного сырья представляется крайне перспективным направлением для химической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. // Рений и его соединения в гетерогенном катализе. – М.: Наука, 1983 – 242 с.
2. Broadbent H.S. // Ann.of the New York Academy of Sciences. – 1967. – Т.145. – С.58.
3. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. // Успехи химии, – 1969. – Т.36, вып.11. – С. 2051-2076.
4. Ткаченко С.И., Таран Ю.А., Коржинский М.А., Покровский Б.Т., Штейнберг Г.С., Шмулевич К.И. // ДАН – 1992 – Т. 325, №4 – С. 823.
5. Кремнецкий А.А. // Наука в России. – 1999. – С.13.
6. Знаменский В.С. // Наука в России. – 2000. – С. 13.
7. Ряшенцева М.А., Простаков Н.С. // Химия гетероцикл. соединений. – 1992. – №11. – С. 1443-1150.
8. Ряшенцева М.А. // Успехи химии. – 1998. – Т. 66, №2. – С. 175 -196.
9. Ряшенцева. М.А. // Нефтехимия. – 2001. – Т.41, №1. – С 17-23.
10. Миначев Х.М., Ряшенцева М.А., Афанасьева Ю.А. // Нефтехимия. – 1961. – Т.1, №3. – С.482.
11. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Афанасьева Ю.А. // Нефтехимия – 1962 – Т.2, №1 – С.37.
12. Миначев Х.М., Ряшенцева М.А., Гаранин В.И., Афанасьева Ю.А. // Нефтехимия. – 1965. – Т.5, №4 – С.498.
13. Ряшенцева М.А. // Дисс.д-ра.хим.наук. М., ИО Х АН СССР.1973. – 284 с.
14. Kluksdall R.L. Пат.США 3415737 // РЖХим.1970.211 151П.
15. Козлов Н.С., Сеньков Г.М. // Промышленные катализаторы риформинга. Минск: Наука и техника, 1986. – С.226.
16. Millensifer T.V. // In Rhenium and Rhenium Alloys (Ed.B.D.Bryskin) The minerals, and Materials Society, Orlando, – 1997. – P.43
17. Banks R.L., Bailey G.C. // Ind.Eng.Chem. (Prod.Res.Development). – 1964 – V.3. – P. 170-173..
18. Bailey G.C. // Catal. Revs. – 1969. – V.3. – P. 37-60.
19. Хаимова Т.Г., Шепелева Е.А., Мхитарова Д.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1989. – С.28.
20. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Юнусов М.П., Сероджев А.Т. // Нефтехимия. – 1982 – Т.22, №3. – С. 364-368.
21. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Аникеев И.К. // Нефтехимия. – 1984. – Т.24, №1. – С. 49-52.
22. Ряшенцева М.А., Аваев В.И., Миначев Х.М., Евдокимова Ж.А., Павлычев В.Н. // Нефтехимия. – 1988. – Т.27, №3. – С. 324 -327.
23. Mistrukov E.A., Ilkova E.L., Ryashentseva M.A. // Tetrahedron lett. – 1971 – V.20. – P. 1691-1694.
24. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Цибисова Н.А. // Изв.АН СССР.Сер.хим. – 1973. – №7 – С.1583-1587.
25. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Дорогов В.А., Простаков Н.С. // Химия гетероцикл. соединений. – 1972. – №1. – С. 88-90.

26. Запорожец О.Б., Ряшенцева М.А., Полосин В.М., Попонова Р.В.// Изв.АН сер.хим. – 1993. – №7. — С. 1267-1268.
27. Семиколенов В.А.// Успехи химии. – 1992. – Т.61. – С. 320 - 331.
28. Семиколенов В.А.// Дис. д-ра хим. наук. – Новосибирск, .Институт Катализа СО РАН. – 1993. – С. 270.
29. Карпейская. Е.И // Дис.канд.хим.наук. ИОХ АН СССР, М., 1959. – С.170.
30. Ряшенцева М.А.// Изв. АН. Сер.хим. – 1998. – №11. –С. 2381-2383.
31. Ряшенцева М.А., Егорова Е.В., Трусов А.И., Антонюк С.Н.// Изв.АН. Сер.хим. – 2002. – №9. – С. 1559-1561.
32. Миначев. Х.М., Аваев В.И., Шпиро Е.С., Ряшенцева М.А., Антошин Г.В.// В кн. Нанесенные металлические катализаторы в превращениях углеводородов. // Тез. всесоюзн. совещ., Наука, Новосибирск – 1978. – С.131.
33. Shpiro E.S., Avaev V.I, Antoshin G.V., Ryashentseva M.A., Minachev Kh.M. // Jornal of. catalysis. – 1978. – V. 55. – P. 402-406.
34. Псху З.В.,Ряшенцева М.А., Ягодковская Т.Я .,Ягодковский В.Д.,Егорова О.В.// Журнал физ.химии. – 2003. – Т. 77, №8 – С. 1439-1444.
35. Ягодковская Т.В., Лунин В.В. // Журн.физич.химии – 1997. – Т.41, №6. – С. 775.
36. Дадашова Е.А., Ягодковская Т. Е., Бейлин.А.А. и др. // Кинетика и катализ – 1991 – Т.31, №6 – С. 1570.
37. Дадашова Е.А., Ягодковская Т.В, .Плахотник В.А.// Кинетика и катализ – 1991. – Т.31, № 6.—С. 1511.
38. Дадашова Е.А., Ягодковская Т.В., Харламов А.Н., Лунин В.В.// Журн.физ.химии. – 1991. – Т. 65, №5. – С. 1391.
39. Satio T.,Watanabe K, .Koishi M.// J. Sos. Powder Technol. – 1984. – V. 99, № 2 – С. 498.
40. Мартыненко. Ю.В. // Итоги науки и техники. Физика плазмы. – 1982—Т.3. – С.119.
41. Псху.З.В., Ягодковская Т.В., Ягодковский В.Д.// Журн.физ.химии. – 2002. – Т. 76, №3. – С. 437.
42. Ряшенцева, М.А. // Изв.РАН. Сер.хим. – 1998. – №11. – С. 2381-2383.
43. Справочник. Физические величины (под редакцией Григорьева И.С. и Мейлихова Е.З.// Энергоатомиздат, 1991. – С 568.
44. Псху. З.В.// Дис...канд. хим.наук.М., Российский университет дружбы народов. 2003. – 160с.
45. Коржинский М.А.,Ткаченко С.И., Романенко И.М., Штейнберг Г.С., Шмулевич К.И.// ДАН – 1993. – Т. 330, №5 – С. 627-629.
46. Kremenetsky A..A., Shaderman F.I., Steinberg G.S et al. // Proc. Japan. symp. observation of the contin. crust through drilling. 8th. – 1996. – P. 369.
47. Быкова Е.Ю., Знаменский В.С., Коваленкер В.А и др.// Геология рудных месторождений. – 1995. – Т. 37, №3. – С. 265.
48. Ряшенцева М.А.,Шадерман Ф.И.,Штейберг Г.С.//Журн. физич.химии –2000. – Т. 74, №12 – С. 2138-2141.
49. Косовец Ю.Г., Ставров О.Д. // Локальный спектральный лазерный анализ в геологии. –М.: Недра, – 1983. – 456 с.
50. Ряшенцева М.А., Егорова Е.В., Трусов А.И. и др.// Успехи химии – 2006. – Т.75, №11. – С. 1119 -1132.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА I. ОБЗОР РЫНКА И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА

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

Совместное получение фенола и ацетона из кумола – один из крупнотоннажных процессов основного органического синтеза. Этим методом получают более 90% производимого в мире фенола. В связи с этим растущие потребности в гидропероксиде изопропилбензола как в сырье для получения фенола и ацетона, так и в самостоятельном продукте, ведут к постоянной разработке высокоэффективных способов усовершенствования процесса, характеризующихся минимальными затратами энергии и ресурсов.

Приведен обзор рынка потребления, производства фенола, показана динамика средних цен на продукт, указаны основные направления и объемы поставок.

ОБЗОР РЫНКА ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

Основные поставщики сырья

В СНГ мощности по производству фенола есть на 6 предприятиях: 5 из них расположены в России, а одно на Украине.

В настоящее время в России основные промышленные предприятия, специализирующиеся на выпуске фенола и ацетона, сосредоточены в Поволжском районе (более 50% суммарных мощностей производства фенола, более 45% – ацетона). Около 20% производственных мощностей размещены в Уральском регионе [1].

В России фенол выпускают следующие предприятия: ОАО «Уфаоргсинтез» (Уфа, Башкортостан), ОАО «Казаньоргсинтез» (Казань, Татарстан), ООО «Саратоворгсинтез» (Саратов); «Самараоргсинтез» (Новокуйбышевск, Самарская обл.); ОАО «Омский каучук» (Омск).

На Украине расположено ООО НПО «Инкор и Ко» (Дзержинск, Донецкая обл.), в состав которого входит «Фенольный завод» – единственный на территории стран СНГ перерабатывающий отходы коксохимических предприятий.

Проведенный анализ предприятий показывает, что в РФ фенол получают только кумольным методом, сырьем для которого является бензол и пропилен.

Алкилирование бензола пропиленом проводится в присутствии жидкого комплекса на основе хлористого алюминия, обеспечивающего высокую селективность процесса.

Выпуск пропилена в настоящее время осуществляется в России на 10 химкомбинатах, однако большинство предприятий не производят товарный продукт. Производство бензола в РФ ведется на предприятиях нефтеперерабатывающей и металлургической промышленности. Основные производители бензола и пропилена в РФ представлены в табл. 1 [2].

Направления и объемы поставок

Пропилен для синтеза фенола, в основном, получается на самих предприятиях – производителях фенола, или поступает по внутрикорпоративным связям (табл. 2) [2].

Так, например [2], ЗАО «Лукойл–Нефтехим» поставляет практически весь выпущенный на ООО «Ставролен» пропилен на ООО «Саратоворгсинтез» (в 2005 г. поставки составили 137.8 тыс. т). Кроме того, 31.8 тыс. т было получено от сторонних производителей («Сибур-Нефтехим» и «Нижнекамскнефтехим»). Ранее бензол на «Саратоворгсинтез» также поступал по внутрикорпоративным связям.

Таблица 1. Производство бензола и пропилена в РФ в 2004–2005 гг., тыс. т

Предприятие	Расположение	2004	2005
Бензол			
ОАО «Нижнекамскнефтехим»	Нижнекамск, Татарстан	171.7	179.8
ОАО «Сибнефть - Омский НПЗ»	Омск	123.0	146.2
ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»	Салават, Башкортостан	139.7	137.6
ОАО «Уфанефтехим»	Уфа, Башкортостан	93.7	101.5
ООО «Ставролен»	Ставрополь	78.2	83.6
ОАО «Западно-Сибирский МК»	Новокузнецк, Кемеровская обл.	75.1	77.7
ОАО «Сибур-Нефтехим»	Кстово, Нижегородская обл.	76.8	63.8
ОАО «Ангарский завод полимеров»	Ангарск, Иркутская обл.	63.2	63.6
ОАО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез»	Пермь	39.9	49.9
ОАО «Уралоргсинтез»	Чайковский, Пермская обл.	29.6	41.0
ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез»	Кириши, Ленинградская обл.	25.0	40.0
ОАО «Алтай-Кокс»	Заринск, Алтайский край	46.3	36.1
ОАО «Рязанский НПЗ»	Рязань	31.8	35.9
ОАО «Новолипецкий МК»	Липецк	32.1	27.4
ОАО «Северсталь»	Череповец	34.4	26.9
ОАО «Славнефть – Ярославнефтеоргсинтез»	Ярославль	54.0	25.6
Прочие		53.7	52.4
Всего		1168.2	1189.0
Пропилен			
ОАО «Нижнекамскнефтехим»	Нижнекамск, Татарстан	199.1	203.1
ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»	Салават, Башкортостан	120.3	142.8
ООО «Ставролен»	Ставрополь	128.9	137.8
ОАО «Уфанефтехим»	Уфа, Башкортостан	113.7	113.0
ООО «Томскнефтехим»		104.4	105.0
ОАО «Ангарский завод полимеров»	Ангарск, Иркутская обл.	102.7	103.2
ОАО «Сибур-Нефтехим»	Кстово, Нижегородская обл.	104.9	93.9
ОАО «Омский каучук»	Омск	76.2	74.4
ЗАО «Сибур-Нефтехим»	Пермь	57.3	63.0
ОАО «Казаньоргсинтез»	Казань, Татарстан	30.6	33.6
Всего		1038.1	1069.38

В частности, в 2002 г. от ООО «Ставролен» было получено 10.7 тыс. т продукта, от ОАО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез» – 17.8 тыс. т. Однако в 2005 г. предприятия группы Лукойл отправили на «Саратоворгсинтез» только 5.6 тыс. т бензола, а основным поставщиком этого вида сырья стало ОАО «Сибур-Нефтехим» – 37.2 тыс. т.

ОАО «Уфаоргсинтез» весь выпущенный пропилен потребляет для собственного производства полипропилена и фенола. Кроме того, дополнительно закупает его на внутреннем рынке. Бензол поставляется ОАО

«Уфанефтехим» (95.8 тыс. т в 2005 г.). ОАО «Казаньоргсинтез» и ОАО «Омский каучук» при получении фенола также используют пропилен собственного производства.

«Омский каучук» практически в полном объеме получает бензол от ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ» (55.4 тыс. т в 2005 г.), дополнительные поставки сырья в прошедшем году были от «Ангарского завода полимеров», «Северстали» и Казахстана (2.9 тыс. т).

Поставки бензола на «Казаньоргсинтез» в 2005 г. осуществляли ОАО «Северсталь» (11.9 тыс. т), ОАО «Сибур-

Нефтехим» (7.9 тыс. т), ООО «Киришинефтеоргсинтез» (5.4 тыс. т), ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» (4.6 тыс. т) и другие, всего 44.4 тыс. т, в том числе 4.2

тыс. т по импорту. ООО «Самараоргсинтез» закупает пропилен у ОАО «Сибур-Нефтехим», у ОАО «Нижнекамскнефтехим» и у ОАО «Казаньоргсинтез».

Таблица 2. Основные направления поставок сырья в 2005 г.

Производители фенола	М, тыс. т	Сырье	Поставщики сырья
ОАО «Уфаоргсинтез», Башкортостан	135.0	бензол пропилен	ОАО «Уфанефтехим» собственное производство ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»
ОАО «Казаньоргсинтез», Татарстан	63.0	бензол пропилен	ОАО «Северсталь» ОАО «Сибур-Нефтехим» ООО «Киришинефтеоргсинтез» ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» ОАО «Сибнефть - Омский НПЗ» ОАО «ЗСМК» Казахстан Украина собственное производство
ОАО «Омский каучук», Омск	56.0	бензол пропилен	ОАО «Сибнефть – Омский НПЗ» ОАО «Ангарский завод полимеров» ОАО «Северсталь» Казахстан собственное производство
ООО «Самараоргсинтез», Новокуйбышевск	45.0	бензол пропилен	ОАО «Магнитогорский МК» ОАО «Носта» ОАО «Нижнетагильский МК» ОАО «Сибнефть - Омский НПЗ» ОАО «Северсталь» ОАО «Челябинский МК» Казахстан Украина ОАО «Нижнекамскнефтехим» ОАО «Сибур-Нефтехим» ОАО «Казаньоргсинтез»
ООО «Саратоворгсинтез», Саратов	43.0	бензол пропилен	ОАО «Сибур-Нефтехим» ОАО «Лукойл-ПНОС» ООО «Ставролен» ООО «Ставролен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» ОАО «Сибур-Нефтехим»
КХП «Фенольный завод» Дзержинск, Донецкая обл., Украина	7.5	отходы коксохи- мии	российские металлургические предприятия
Суммарная мощность	349.5		

М – мощность по выпуску фенола.

Бензол «Самараоргсинтез» покупает у различных производителей. На предприятие в основном поставляется дешевый сырой каменноугольный бензол, т.к. оно имеет цех по ректификации сырого бензола мощностью 48 тыс. т в год. Так, в 2005 г. основными поставщиками были Магнитогорский МК (34.5 тыс. т), ОАО «Носта» (10.8 тыс. т) и ОАО «Нижнетагильский МК» (6 тыс. т). Всего же «Самараоргсинтез» получил 72.4 тыс. т бензола.

Основными поставщиками сырья для украинского предприятия ООО НПО

«Инкор и Ко» являются коксохимические заводы: «Запорожский КХЗ» и «Авдеевский КХЗ».

Суммарные мощности по выпуску фенола в СНГ составляют 349.5 тыс. т в год, из них 342 тыс. т сосредоточены в России. Данные о выпуске фенола в 1995–2005 гг. представлены в табл. 3 [2].

Внутренний спрос на фенол формируют производители фенолформальдегидных смол, дифенилолпропана, алкилфенола, капролактама. Суммарно эти отрасли потребляют 93.4% от общего объема производимого продукта.

Таблица 3. Выпуск фенола в 1995–2005 гг.

Предприятие	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Россия											
ОАО «Уфаоргсинтез»	56.2	55.8	57.6	70.8	70.1	70.5	61.6	56.5	65.4	66.6	71.7
ОАО «Омский каучук»	22.9	3.0	-	-	-	3.2	7.1	9.6	24.1	48.4	47.4
ООО «Самараоргсинтез»	21.6	5.0	10.0	12.1	-	6.7	24.7	32.5	35.8	47.7	43.7
ОАО «Казаньоргсинтез»	23.2	27.0	21.2	14.7	29.1	40.6	36.3	32.1	41.2	41.9	41.9
ООО «Саратоворгсинтез»	20.3	7.2	11.7	6.8	27.8	35.7	33.3	28.5	33.5	37.6	38.9
ОАО «Оргстекло»	28.7	2.0	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
Всего по России	172.9	100.0	100.6	104.4	127.0	156.7	162.9	159.1	200.0	242.2	243.6
Украина											
КХП «Фенольный завод - Инкор и Ко»	1.5	1.4	1.4	1.4	1.1	1.9	1.3	2.0	2.4	3.4	3.5
Всего по СНГ	174.4	101.4	102.0	105.8	128.1	158.6	164.2	161.1	202.4	245.6	247.1

Статистические данные, характеризующие структуру потребления фенола на отечественном рынке в 2005 г. [2], представлены на диаграмме, рис. 1.

В последние годы произошли существенные изменения в структуре потребления фенола. Так, начиная с 2003 г. фенол начали использовать при производстве капролактама, при этом доля потребления фенола в этом сегменте с каждым годом увеличивается. Если в 2003 г. для выпуска капролактама было использовано только 0.9 тыс. т фенола

(0.6% от объема потребления), то в 2005 г. уже 37.2 тыс. т (20.4%).

Можно отметить увеличение потребления фенола при производстве алкилфенолов (в 2005 г. произошло сокращение потребления фенола в данной области из-за приостановки выпуска ортокрезол на ОАО «Уралхимпласт»).

В то же время, для выработки дифенилолпропана ежегодно потребляется 45 – 48 тыс. т фенола.

По оценке экспертов (рис. 2), значительный рост объемов выпуска

потребляющих фенол продуктов прогнозируется в 2007 г., когда вступит в строй производство бисфенола А на ОАО «Казаньоргсинтез». Чтобы удовлетворить спрос на фенол, данное предприятие в настоящее время проводит реконструкцию действующего производства фенола с доведением объема его реального производства до 65 тыс. т.

Кроме того, в Тюменской области в текущем году начинается строительство нового завода по выпуску смол общей мощностью 72.5 тыс. т продукции в год.

В целом, с общеэкономическим ростом в России существуют перспективы

увеличения потребления фенола внутри страны. С другой стороны, на производственную ситуацию в РФ существенное влияние оказывает мировой рынок, т.к. Россия экспортирует до 30% выпускаемого фенола. Запуск в 2006 г. фенольных производств в Японии и Бельгии обусловит увеличение предложения на внешнем рынке, что может привести к сокращению российского экспорта и переориентации потоков на внутренний рынок. Таким образом, ожидается, что в 2006 г. объем производства фенола останется на уровне предыдущего года, а потребление возрастет на 6–8%.

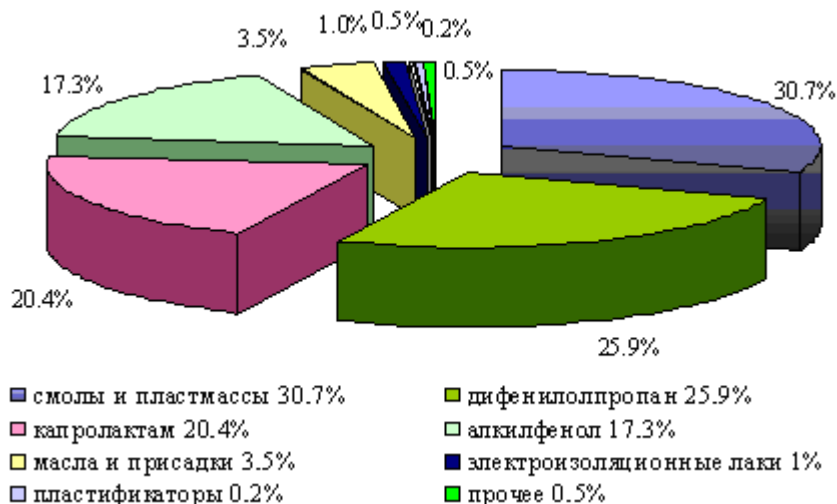


Рис. 1 Сфера потребления фенола.

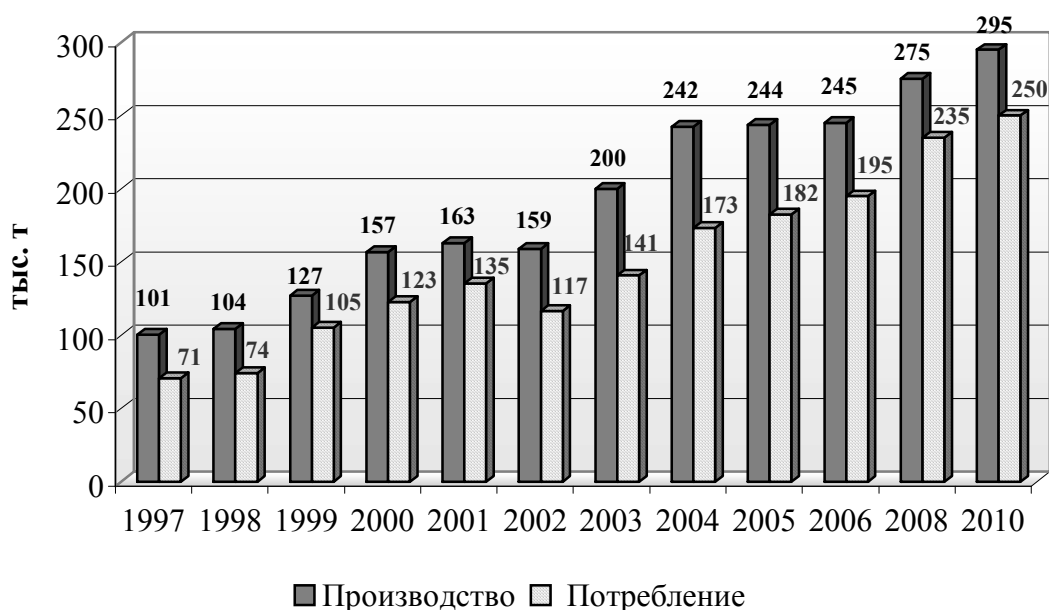


Рис. 2: Прогноз производства и потребления фенола в РФ до 2010 гг., тыс. т.

В 2007-2010 гг. выпуск фенола в России будет увеличиваться, в связи с ростом потребления при производстве бисфенола А, фенольных смол и капролактама.

География экспортных поставок довольно разнообразна. В основном, экспорт фенола ориентирован на страны дальнего зарубежья [2]. Из стран СНГ только Узбекистан достаточно регулярно закупает российский продукт. Небольшие

поставки фенола осуществляются также в Грузию, Азербайджан, Казахстан и Киргизию. Основными потребителями российского фенола являются финские компании. На их долю в 2005 г. приходилось 54.8% экспорта (табл. 4).

За последние 9 лет объем потребления фенола российскими предприятиями увеличился более чем в 2.5 раза - с 70.6 тыс. т в 1997 г. до 182.4 тыс. т в 2005 г, табл. 5 [2].

Таблица 4. Российский экспорт фенола в 1999–2005 гг., тыс. т

Страна	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Финляндия	14.2	19.6	21.8	31.9	34.7	48.2	34.0
Польша	0.5	0.3	-	6.1	13.1	8.6	15.0
Китай	-	-	-	0.5	4.4	5.8	6.9
Латвия	2.6	3.5	4.4	4.2	5.0	5.6	4.7
Узбекистан	0.9	0.3	0.8	0.6	1.5	1.2	0.8
Эстония	0.4	0.5	-	0.1	0.1	0.3	0.4
Турция	-	-	-	0.1	-	-	0.2
Румыния	3.4	7.3	0.9	-	-	-	-
Италия	-	-	-	-	0.5	-	-
Грузия	-	3.0	-	-	-	-	-
Прочие	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	-
Всего	22.1	34.7	28.0	43.6	59.4	69.6	62.0

Таблица 5. Объемы потребления фенола в России в 1997–2005 гг., тыс. т

Показатель	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Производство	100.6	104.4	127.0	156.7	162.9	159.1	200.0	242.2	243.6
Экспорт	30.2	30.3	22.1	34.7	28.0	43.6	59.4	69.6	62.0
Импорт	0.2	0.2	0.5	0.8	0.2	1.1	0.2	0.8	0.8
«Кажущееся» потребление*	70.6	74.3	105.4	122.8	135.2	116.6	140.8	173.4	182.4

* «Кажущееся» потребление определяется как сумма вырабатываемого в России и импортируемого фенола за вычетом экспорта данного продукта.

Однако в 2002 г. было отмечено сокращение емкости российского рынка фенола. Внутреннее потребление составило 116.6 тыс. т, что на 13.7% меньше, чем в предыдущем году. Снижение потребления данной продукции в РФ произошло в связи с сокращением производства фенолоформальдегидных смол и дифенилолпропана.

В последние три года расширение емкости внутреннего рынка связано с потреблением фенола для производства капролактама на ЗАО «Куйбышевазот»;

ранее при выпуске данного вида продукции в РФ использовался только бензол.

Спрос на фенол со стороны российских потребителей удовлетворяется за счет отечественных производителей практически в полной мере. Доля импорта в общем объеме потребления не превышает 0.9%.

Ценовая ситуация на российском рынке фенола определяется мировыми котировками на бензол, уровнем предложения на российском рынке и объемами экспортных поставок российских производителей. Динамика

средних по России цен на фенол отражена на рис. 3 [2].

Несмотря на колебания средней цены на фенол, наблюдается постепенный рост цен на данный продукт. В мае 2005 г. стоимость фенола в России достигла своего максимального за последние годы значения – 32,8 тыс. руб. за тонну без НДС, что было связано с повышением мировых котировок на бензол, а также усилением экспортной активности предприятий-производителей.

К концу 2005 г. по данным Федеральной службы государственной статистики среднероссийские цены составили 25,5 тыс. руб. за тонну. В январе 2006 г. на фоне достаточно низкой покупательской активности тенденция снижения цен на фенол сохранялась. В феврале–марте стоимость фенола стабилизировалась.

В настоящее время производители предлагают свою продукцию по 31,27 тыс. руб. за тонну с НДС (табл. 6) [2].

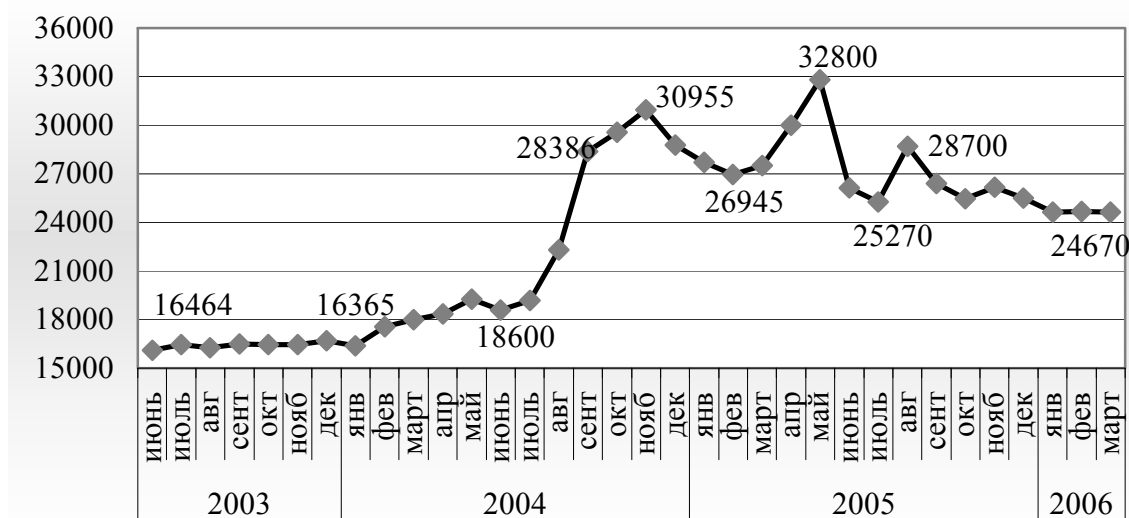


Рис. 3. Динамика средних по РФ цен на фенол в 2003–2006 гг., руб./т без НДС.

Таблица 6. Средние оптовые цены предприятий-производителей фенола в России в 2005–2006 гг., тыс. руб./т, с НДС

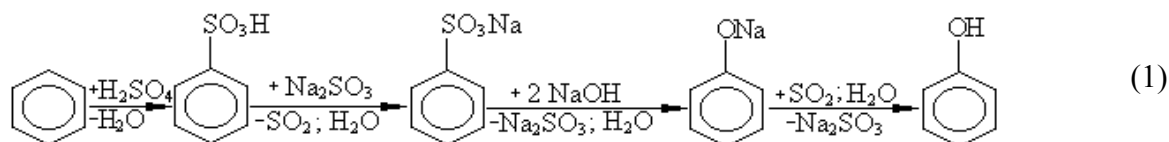
Год/месяц	2005										2006			
	март	апр	май	июнь	июль	авг	сент	окт	нояб	дек	январь	фев	март	апр
Омский каучук	35.40	38.94	40.12	35.0	31.86	31.86	31.86	31.86	31.86	31.86	31.86	31.86	31.27	31.27
Казань-оргсинтез	35.40	38.94	38.94	34.22	34.22	31.86	31.86	31.86	30.68	30.68	30.09	30.09	31.27	31.27
Саратов-оргсинтез	*	*	*	*	38.00	38.00	34.00	32.00	33.00	32.00	30.00	31.27	31.27	31.27

ОБЗОР МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

История фенола насчитывает уже более 160 лет. Впервые он был выделен из каменноугольной смолы в 1834 г. Быстрый рост потребления фенола поставил вопрос об искусственных способах его получения. Вот некоторые из промышленных

процессов, которые в то или иное время использовались для получения фенола.

Сульфонатный процесс был первым фенольным процессом, реализованным в промышленном масштабе фирмой «BASF» в 1899 г. [3]. Этот метод основан на сульфировании бензола серной кислотой с последующим щелочным плавлением сульфокислоты, реакция 1.



Процесс протекает при температуре 160°C. На стадии щелочного плавления раствором NaOH температура достигает 285–315 °C [4].

Однако при сульфировании бензола происходит образование побочных продуктов, в частности, образование дифенилсульфона, дисульфокислоты бензола, оксидифенилов, дифенилового эфира и тиофенола. Также существенным недостатком процесса является высокая себестоимость сырья.

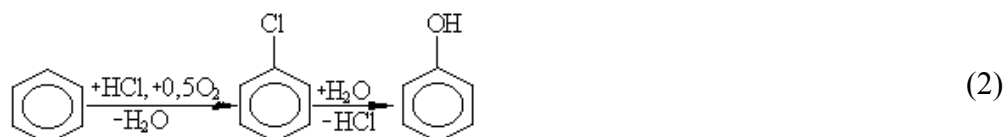
Несмотря на применение агрессивных реагентов и образование большого количества отходов сульфита натрия,

данный метод использовался в течение почти 80 лет. В США это производство было закрыто лишь в 1978 году.

Окислительное хлорирование бензола.

В 1924 г. фирмой «Dow Chemical» (США) был разработан процесс получения фенола, включающий реакцию хлорирования бензола и последующий гидролиз монохлорбензола.

Независимо аналогичная технология была разработана немецкой фирмой «I.G. Farbenindustrie Co». Впоследствии стадия получения монохлорбензола и стадия его гидролиза были усовершенствованы, и процесс получил название «процесс Рашига», реакция 2:



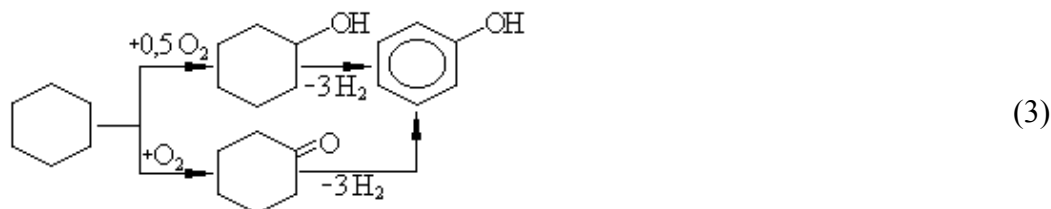
Стадию окислительного хлорирования бензола хлористым водородом, проводят при температуре 250–270°C в присутствии катализатора – оксида алюминия, активированного хлоридом меди.

Гидролиз хлорбензола протекает при температуре 400–500°C в присутствии катализатора – фосфата кальция.

Процесс характеризуется небольшим количеством побочных продуктов – полихлоридов бензола и высоким выходом фенола – 80–85% масс. Недостаток метода –

необходимость использования катализатора; высокая агрессивность среды, что вызывает необходимость применения специальных материалов для аппаратурно-технологического оформления процесса, высокая себестоимость конечного продукта.

Циклогексановый процесс, разработанный фирмой «Scientific Design Co», основан на окислении циклогексана в смесь циклогексанона и циклогексанола, которая далее дегидрируется с образованием фенола, реакция 3 [5]:



Выход по фенолу в данном случае получается около 86%, при селективности, близкой к 100%, и конверсии 86%.

В 1960-е годы фирма «Monsanto» в течение нескольких лет использовала этот метод на одном из своих заводов в Австралии, однако в дальнейшем перевела

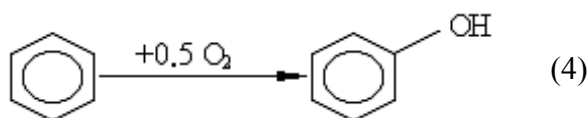
его на кумольный способ получения фенола.

Прямое окисление бензола

Исследования, ориентированные на поиск новых путей синтеза фенола, ведутся главным образом в следующих направлениях: окисление молекулярным

кислородом, окисление моноатомными донорами кислорода и сопряженное окисление.

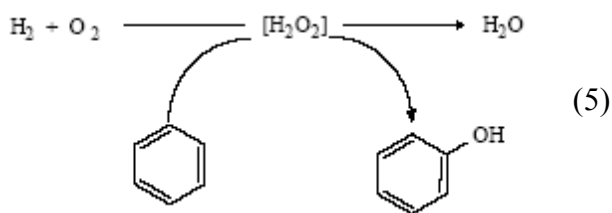
Окисление молекулярным кислородом. Прямое окисление бензола молекулярным кислородом представляется наиболее привлекательным методом получения фенола, реакция 4:



Однако это на первый взгляд самое простое и очевидное решение проблемы оказалось чрезвычайно трудной задачей. Работы по окислению бензола кислородом начались еще до того, как в 1865 г. Кекуле предложил структурную формулу бензольного кольца [6]. С тех пор многочисленные попытки найти эффективный путь для проведения этой реакции не прекращаются. Окисление бензола ведут как в жидкой, так и в газовой фазах, при низком и высоком давлениях, в отсутствие и в присутствии разнообразных катализаторов [7]. Процесс сопровождается образованием большого количества побочных продуктов. Вследствие этого фенол получается с приемлемым выходом только при низкой степени превращения бензола, что вызывает необходимость рециркуляции значительных количеств исходного сырья. Несмотря на отдельные успехи, результаты этих работ пока далеки от практического применения. Начиная с 1980-х годов, значительные усилия предпринимаются для проведения этой реакции в жидкой фазе с использованием в качестве катализаторов различных комплексов переходных металлов, среди которых наибольшую активность проявляют соединения Pd и Cu [8, 9]. Однако после нескольких оборотов реакция, как правило, прекращается вследствие дезактивации катализатора.

Сопряженное окисление. Пероксид водорода может непосредственно образовываться в реакционной системе и тут же расходоваться на окисление

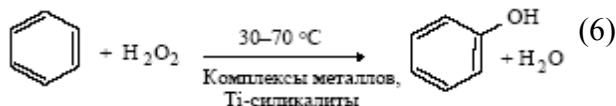
субстрата. Этот подход рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений не только для окисления ароматических соединений, но и многих других углеводородов, включая парафины [10–12]. Использование пероксида по мере его образования из H_2 и O_2 позволяет значительно увеличить селективность полезного использования H_2O_2 , реакция 5 [13]:



Механизм сопряжения заключается в том, что промежуточное вещество, образующееся при протекании первичной реакции, частично используется для осуществления вторичной реакции, которая сама по себе в этих условиях не происходит. В данном случае первичной реакцией является окисление водорода в H_2O через промежуточное образование H_2O_2 , а вторичной реакцией – окисление бензола в фенол. Работы в этом направлении интенсивно ведутся во многих лабораториях мира с использованием разнообразных катализаторов и приемов [13–15]. Наиболее эффективные катализаторы включают платину или другой благородный металл, который вместе с оксидом ванадия наносится на силикагель. На таком катализаторе в растворе уксусной кислоты бензол почти со 100%-ной селективностью окисляется в фенол. Однако селективность реакции по водороду все еще остается невысокой и составляет 10–15% (это значит, что на образование 1 моль фенола расходуется 7–8 моль водорода). Недостаток сопряженных реакций состоит в трудности подбора таких условий, которые были бы оптимальными как для образования сопрягающего промежуточного соединения в первичной реакции, так и для его эффективного использования во вторичной реакции.

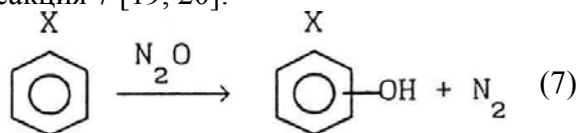
Окисление в присутствии моноатомных доноров кислорода. Более

успешные результаты дает применение в качестве окислителей так называемых моноатомных доноров кислорода в виде различных кислородсодержащих молекул. Среди таких молекул наибольшее внимание привлекает пероксид водорода, реакция 6:



Окисление с помощью H_2O_2 проводят в присутствии солей и комплексов переходных металлов, в том числе инкапсулированных в матрице цеолита [14, 16]. Показана возможность проведения этой реакции в условиях межфазного катализа [17]. Исследования в данной области приобрели особенно интенсивный характер после открытия цеолитов состава Ti-Si (TS-1) и их уникальных свойств в реакциях жидкофазного окисления с помощью пероксида водорода [18]. Но в любом случае реакция едва ли перспективна для практического использования из-за высокой стоимости H_2O_2 (по сравнению со стоимостью фенола).

В настоящее время существует действительно уникальная технология, разработанная научной группой Новосибирского института катализа им. Г.К. Борескова под руководством Г.И. Панова. Группа Г.И. Панова разработала каталитическую систему на основе железосодержащих цеолитов, реакция 7 [19, 20]:



На поверхности цеолитов закись азота расщепляется на элементы. Благодаря каталитическим свойствам железа, входящего в состав цеолитов, молекулярный кислород, высвободившийся из закиси азота, превращается в активный атомарный кислород. Таким образом, закись азота в присутствии цеолитов становится уникальным

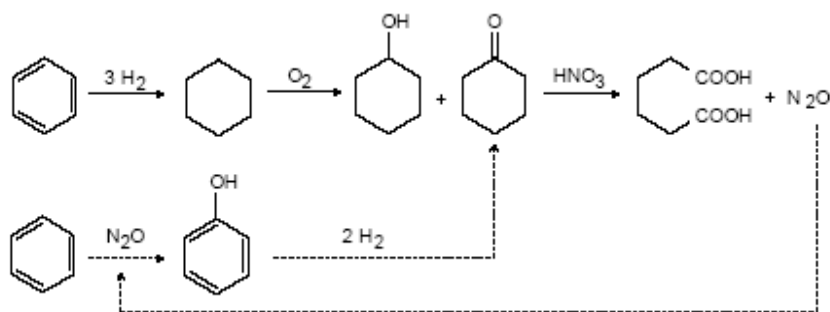
окислителем. Активный кислород успешно окисляет устойчивые к окислению метан и бензол в метиловый спирт и фенол соответственно. А они, в свою очередь, служат основой для производства множества полимеров, пластмасс и синтетических смол.

Разработка нового фенольного процесса, основанного на прямом окислении бензола закисью азота, ведется в рамках сотрудничества между Институтом катализа СО РАН и американской фирмой «Solutia», которая является новой химической компанией, отделившейся от фирмы «Monsanto» несколько лет назад. «Solutia» принадлежит к числу крупнейших в мире производителей адипиновой кислоты (полупродукта для синтеза нейлона 6,6), что в значительной мере и определило её первоначальный интерес к каталитической химии закиси азота.

Технологическая схема получения адипиновой кислоты включает следующие стадии: гидрирование бензола в циклогексан, окисление циклогексана кислородом воздуха в смесь циклогексанола и циклогексанона и, наконец, дальнейшее окисление этой смеси в адипиновую кислоту с помощью азотной кислоты, реакция 8.

Последняя стадия дает большое количество отходов закиси азота, которая образуется в мольном соотношении приблизительно 1:1 с адипиновой кислотой. В настоящее время закись азота уже не рассматривается как безобидный «веселящий газ». Она обладает сильным парниковым эффектом [21], который (в расчете на моль) в 160 раз превосходит эффект CO_2 , главного «парникового газа». Кроме того, имея большое время жизни, N_2O достигает верхних слоев атмосферы, где способствует разрушению озонового слоя Земли. Если учесть что человек ежегодно выбрасывает в атмосферу более 10 млн. тонн N_2O (из них около 10% связано с производством адипиновой кислоты), то можно понять, почему закись азота вызывает растущее беспокойство экологов и почему в ряде стран

принимаются законы, ограничивающие выбросы N_2O .



(8)

В этой ситуации фирма «Solutia» предложила идею использовать отходы закиси азота для окисления бензола в фенол и включить эту реакцию как ключевую стадию в модифицированную схему адипиновой кислоты. По этой схеме бензол сначала окисляется в фенол с помощью N_2O и затем идет на стадию гидрирования. Закись азота, образующаяся на последней стадии, возвращается в начало процесса, замыкая, таким образом, свой технологический цикл.

Производство функционирует в режиме непрерывной рециркуляции газовых и жидких потоков с выделением из продуктов чистого фенола. Процесс обладает высокой селективностью в расчете как на бензол, так и на закись азота. Селективность процесса составляет 95% при конверсии по бензолу 38.5%. Его производительность (400 г фенола с 1 кг катализатора в час) является высоким показателем для реакций селективного окисления. Кроме того, AlphOx-процесс обладает рядом других преимуществ по сравнению с кумольным методом, а именно: одностадийность, отсутствие взрывоопасных промежуточных веществ, высокая безопасность и экологичность процесса [22]. Таким образом, вместо траты средств на нейтрализацию закиси азота новый процесс использует её как ценное химическое сырье.

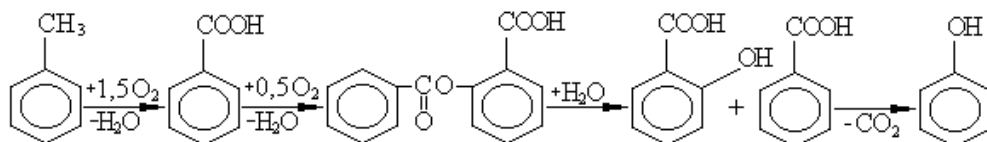
По результатам пилотных испытаний фирмой было принято решение о

строительстве крупного промышленного завода мощностью 140 тыс. тонн фенола в год. По оценкам специалистов, новый процесс будет выгодным и в случае специального производства закиси азота, которая может быть с высокой селективностью получена путем окисления аммиака молекулярным кислородом [23]. С этой целью между Институтом катализа и фирмой «Solutia» был заключен дополнительный договор на разработку крупномасштабного процесса получения закиси азота. Но договор не был выполнен, а завод не был построен.

К сожалению, недостаточно разработать принципиально новую, уникальную технологию, необходимо иметь возможности для ее внедрения.

В данном случае строительство не было осуществлено по чисто конъюнктурным экономическим соображениям. Внедрение новой технологии в масштабе страны повлекло бы за собой изменения на всем промышленном рынке США, но сам рынок как раз не был готов к этому. Но в любом случае, разработка данной технологии сильно помогла в финансовом плане в девяностые годы.

Окисление толуола. В 1961 г. фирмой «Dow Chemical of Canada» был реализован процесс через разложение бензойной кислоты, реакция 9 [24]. Это единственный способ синтеза фенола, основанный на использовании небензольного сырья.



(9)

Обе реакции протекают в жидкой фазе. Первая реакция – окисление толуола – использовалась в Германии уже в период Второй мировой войны для получения бензойной кислоты. Реакция протекает в довольно мягких условиях с высоким выходом. Вторая стадия является более трудной из-за дезактивации катализатора и низкой селективности по фенолу. В данном процессе удастся достичь выхода фенола около 82%, при конверсии толуола 19.5% [25].

Полагают, что проведение этой стадии в газовой фазе может сделать процесс более эффективным [26]. В настоящее время этот метод используется на практике, хотя его доля в мировом производстве фенола составляет лишь около 5%. Остальные 95% приходятся на кумольный процесс [27].

КУМОЛЬНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

Впервые этот способ был разработан в Советском Союзе. Химический путь процесса был открыт в 1942 г. группой химиков, в которую входили П.Г. Сергеев, Р.Ю. Удрис и Б.Д. Кружалов. В это время они были репрессированы и работали в специальной весьма хорошо оборудованной лаборатории, которая одновременно служила и местом заключения.

В 1949 г. в г. Дзержинске Горьковской области был введен в действие первый в мире кумольный завод. В 1951 г. в связи с успешным пуском завода большой группе советских ученых и инженеров была присвоена высшая награда страны, Сталинская премия.

В 1947 г. Сергееву, Удрису и Кружалову были выданы авторские свидетельства СССР [28]. Но их открытие не получило мировой известности. На Западе кумольный метод был разработан в конце 40-х годов и отчасти известен как процесс Хока [29], по имени немецкого

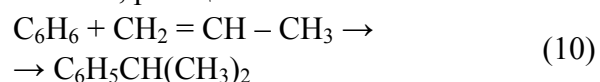
ученого, позднее независимо открывшего кумольный путь синтеза фенола. В промышленном масштабе этот метод стал впервые использоваться в США в начале 50-х годов [30]. С этого времени на многие десятилетия кумольный процесс становится образцом химических технологий во всем мире.

Новый химический путь совместного синтеза фенола и ацетона оказался значительно более технологичным и экономичным. Он базируется на доступном нефтехимическом сырье (бензоле и пропилене), характеризуется высокой селективностью каждой стадии, мягкими условиями проведения (100–120°C) и относительно небольшим количеством отходов по сравнению с рассмотренным выше путем синтеза. При первой промышленной реализации выход фенола составил 92%.

Процесс состоит из трех основных стадий

1. Получение изопропилбензола алкилированием бензола пропиленом

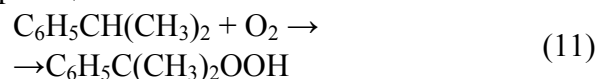
В качестве сырья для окисления используют изопропилбензол, полученный алкилированием бензола пропиленом в присутствии хлорида аммония, реакция 10:



Процесс проводят при температуре 80–100°C и давлении 6 атм. При алкилировании бензола пропиленом следует следить за чистотой возвратного бензола, своевременно обеспечивая отгонку нежелательных примесей, таких как сероуглерод, тиофен, этилены и бутилены.

Изопропилбензол, полученный в присутствии этого катализатора, не содержит непредельных углеводородов.

2. Окисление изопропилбензола кислородом воздуха с получением гидропероксида изопропилбензола, реакция 11:



Окисление изопропилбензола является промежуточной стадией при получении фенола и ацетона. В настоящее время известны несколько принципиально разных способов окисления [31].

Окисление изопропилбензола водной эмульсией

Предназначенный для окисления кумол должен быть максимально очищен от тиофена и изопропилтиофена. Поэтому в промышленности употребляется только 99.9%-ный кумол.

Предварительно очищенный кумол окисляется до содержания гидропероксида кумола (КМГП) 25%. Непрореагировавший кумол отделяется и возвращается обратно в реакцию. Предварительно он подвергается гидрирующей рафинации с целью гидрирования образовавшегося α -метилстирола. Окисление проводят воздухом в резервуарах с мешалкой или в реакторных башнях высотой 8–10 м. К реакционной смеси добавляют небольшое количество щелочи, чтобы препятствовать разложению КМГП под действием кислот (например, муравьиной, бензойной), следы которых образуются во время окисления. Опасность взрыва в газовой камере на окислительной установке (пределы взрываемости смеси паров кумола с кислородом 1.5–43 об.% кумола) устраняется содержанием водяного пара в газовой фазе 10–20%. Количество воды в окислительном растворе в 2–3 раза превышает количество кумола. К водному раствору добавляют эмульгаторы, чтобы окисление протекало в эмульсии. Эти эмульгаторы резко ускоряют окисление и увеличивают выход. Особенно хорошо действуют анионоактивные эмульгаторы: стеарат натрия, рицинолеат натрия, каприлат натрия, бентонит, теопол, лаурилсульфат натрия и неионные эмульгаторы. Катионоактивные эмульгаторы, напротив, сначала тормозят окисление и ускоряют его только после

преодоления начальной стадии реакции (индукционного периода). Кумол можно окислить и без добавления специальных эмульгаторов, так как введенные щелочи (разбавленный едкий натр, сода, гидроокись кальция), окиси щелочных или щелочно-земельных металлов, а также щелочные соли слабых кислот сами оказывают эмульгирующее действие.

Величина pH раствора должна быть в пределах 8.5–10.5, так как при более высоких величинах выход КМГП уменьшается вследствие разложения, а в нейтральной или кислой области самоокисление идет слишком медленно. Большое значение для выхода имеет отношение кислотной фазы к углеводородной части. Скорость реакции повышается с увеличением степени разбавления кумола. С другой стороны, при этом уменьшается выход в единицу времени на единицу объема. Оптимальное соотношение составляет 3 : 1.

По окончании окисления реакционная смесь подается в отстойник и разделяется. Углеводородный слой или направляется непосредственно на кислое расщепление, или предварительно концентрируется в присутствии соды, пока содержание КМГП не достигнет 70–90%. Концентрирование можно проводить путем одно- или многоступенчатой ректификации под вакуумом или атмосферным давлением, в обычной колонне или выпариванием в тонком слое. Перегонка при отсутствии кислоты препятствует преждевременному расщеплению гидроперекиси.

Гомогенное окисление кумола

Гомогенное окисление кумола осуществляется при 100–130°C. Часто окисление проводят при различных температурах, например при 120°C (до 10% КМГП), при 117°C (до 15% КМГП), при 115°C (до 20% КМГП), при 110°C (до 27% КМГП) [31], давление при этом

составляет 4–6 кгс/см². Предлагается также работать при постоянной температуре и пониженном давлении кислорода. Быстрое окисление является достоинством этого метода.

Фотохимическое окисление кумола

Первые опыты по фотохимическому окислению были проведены Хоком. Скорость окисления увеличивается пропорционально интенсивности облучения в степени $\frac{1}{2}$. Фотохимическое окисление происходит только в присутствии сенсibilизаторов, из которых наиболее эффективны антрахинон и некоторые его производные. Рекомендуются также TiO₂ и окиси других металлов. Исследования показывают, что выход обычно не увеличивается, повышается только скорость окисления.

Были проведены опыты по окислению кумола под действием γ -облучения. Во избежание разложения КМГП окисление нужно проводить при температуре ниже 70°C (энергия активации 6.7 ккал/моль).

Сухое окисление кумола

Метод разработан Bataaf Petroleum Maatschappij. Очищенный кислотой кумол окисляется кислородом в медных башнях при 120–130°C. Медь (в форме колец) при специальных условиях протравливается азотной кислотой. После этого медь действует как ускоритель окисления (уменьшение индукционного периода) и одновременно как стабилизатор образующегося КМГП. Охлаждения не требуется, т.к. тепловой эффект реакции составляет всего 100 ккал на 1 кг образовавшегося КМГП.

Подобный метод был опробован в лабораторном масштабе. Окисление проводилось в присутствии меди, активированной дымящейся HNO₃ или O₂ при 200–300°C (спирали, опилки, медь Ренея), а также окисей и солей меди.

Метод имеет ряд преимуществ перед предыдущим: отсутствие дорогого

катализатора, непрерывность процесса окисления и простота аппаратного оформления.

Однако метод не лишен ряда недостатков, среди которых главным является образование побочных продуктов: диметилфенилкарбинола, ацетофенона и других. Это ведет к увеличению расхода изопрропилбензола и повышению себестоимости целевого продукта.

Окисление в отсутствие катализаторов

Известны способы непрерывного окисления кумола в КМГП в отсутствие катализаторов, инициаторов. В этих методах смесь исходного и рециркуляционного потоков кумола очищается от примесей, тормозящих процесс окисления, путем последовательной промывки водным раствором гидроксида натрия и водой (селективность 91–92%) [32]. Недостатками этого способа являются низкая скорость окисления сырья (не превышает 2 масс.%), что требует увеличения реакционного объема системы для обеспечения необходимой производительности установки, а это, как следствие, приводит к ее значительному удорожанию.

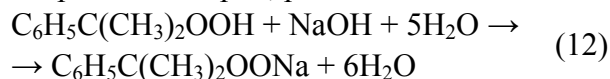
На основе вышеописанного метода существует способ, разработанный группой ученых под руководством В.М. Закошанского [33]. Сущность метода заключается в том, что щелочная промывка исходного сырья и рециркуляционных потоков осуществляется различными щелочными агентами, при варьировании условий протекания окисления на разных ступенях. Данным способом удалось достичь скорости накопления КМГП 2.5–4.5% в час при селективности 94–95% и конверсии кумола 21–22%.

3. Выделение гидропероксида изопрропилбензола из реакционной массы

Технический гидропероксид изо-

пропилбензола из реакционной массы извлекают двумя методами.

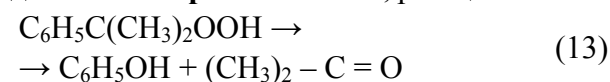
Химический метод выделения основан на способности гидропероксида изопропилбензола образовывать твердую натриевую соль при обработке раствором гидроксида натрия, реакция 12:



Метод щелочной экстракции дает возможность выделять высококонцентрированный продукт с содержанием основного вещества 97–98 масс.%, который после разложения образует смесь, состоящую почти исключительно из фенола и ацетона. Ректификация такой смеси проходит без затруднений. К недостаткам метода относится громоздкость оборудования и дополнительный расход щелочи.

Физический метод выделения основан на различной летучести компонентов реакционной массы и сводится к концентрированию гидропероксида путем перегонки. Реакционную массу после окисления подвергают двухступенчатой ректификации в вакууме для отгонки непрореагировавшего изопропилбензола и воды. Гидропероксид является труднолетучим компонентом реакционной массы и остается в кубовой части. Метод, в отличие от предыдущего, прост в аппаратном оформлении и не требует дополнительных затрат. Технико-экономическое сравнение методов выделения гидропероксида изопропилбензола показало, что физический метод более предпочтителен.

4. Разложение гидропероксида изопропилбензола на фенол и ацетон под действием серной кислоты, реакция 13:



Процесс разложения гидропероксида изопропилбензола проводят при температуре 50–60°C и концентрации

серной кислоты 0.08–1 масс.% от массы гидропероксида.

При разложении гидропероксида изопропилбензола образуются также и побочные продукты: диметилфенилкарбинол (наиболее реакционноспособный побочный продукт), ацетофенон, муравьиная кислота и другие.

При разложении технического КМП из-за присутствия в нем такого реакционноспособного продукта как диметилфенилкарбинол (ДМФК), протекают химические реакции, приводящие к потере целевых продуктов и образованию трудно утилизируемых отходов, так называемой «фенольной смолы».

Важным критерием селективности процесса является выход ценного побочного продукта альфа-метилстирола (АМС), который гидрируется в кумол, либо выделяется в виде целевого товарного продукта. Подходы к увеличению значения выхода в основном основываются на изменении соотношения фенол – ацетон – вода – кумол – серная кислота.

Существует технология [34], в которой используется избыток ацетона (мольное соотношение ацетон–фенол до 5:1), выход АМС не превышает 55%. В другом процессе [35], где в качестве реакционной среды используется эквимольная смесь фенол–ацетон, содержащая до 20% кумола, выход АМС до 60%. В реакционной среде, содержащей избыток ацетона (20 масс.%) и практически не содержащей кумол (1–2 масс.%), выход АМС составляет около 70%. В случае изменения состава реакционной среды (до 20 масс.% кумола при мольном соотношении ацетон–фенол до 1.5:1) в сочетании с применяемыми в процессе реакторами смешения и вытеснения [36] достигается выход АМС 80%. Исследования, проведенные в патенте [37] (выход АМС около 90%), показали, что

такие большие изменения выхода АМС в зависимости от состава среды обусловлены изменением свойств серной кислоты, используемой в качестве катализатора. Также влияние на величину активности катализатора оказывает вода.

Для оптимального протекания процесса необходимо иметь максимально

удовлетворяющие показатели, как на стадии окисления, так и на стадии разложения. Наличие низких показателей хотя бы на одной стадии сводит на нет высокие значения других. В связи с этим актуальной является задача разработки методов интенсификации процесса на каждой его стадии.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ахарева, О. Состояние и перспективы развития мирового рынка кумола. 30 сентября 2004 – Режим доступа : <http://www.neft.tatcenter.ru>.
2. Обзор рынка фенола в СНГ // Федеральная служба государственной статистики РФ (ФСГС РФ). – апрель 2006.
3. Кружалов, Б.Д. Совместное получение фенола и ацетона / Б.Д. Кружалов, Б.И. Голованенко. – М.: Наука, 1963. – 200 с.
4. Харлампович, Ю.Р. Фенолы / Ю.Р. Харлампович, Ю.В. Чуркин. – М.: Наука, 1974. – 380 с.
5. Пат. 707905 СССР, МКИ³ С 07 С 37/60, С 39/08. Метод получения фенола / Р.И. Бельская, В.Ф. Новицкий, Е.А. Таборисская. – опубл. 1980.
6. Марек, Л.Ф. Каталитическое окисление органических соединений / Л.Ф. Марек, Д.А. Ган. – М.: ОНТИ, 1936. – 446с.
7. Голодец, Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. / Г.И. Голодец. – Киев : Наукова думка, – 1978. – 209с.
8. Sheldon, R.A. [Pretreatment of alkyl hydrocarbons with alkali metal hydroxide](#) / R.A. Sheldon // Curr. chem. – 1993. – Vol. 164. – P. 21.
9. New Developments in Selective Oxidation II / K. Sasaki [et al.] // Elsevier. – 1994. – P. 451.
10. Sheldon, R.A. Heterogeneously catalyzed selective oxidations in the liquid phase / R.A. Sheldon, J. Dakka // Catal. Today. – 1994. – Vol. 19. – P. 215-245.
11. Moro-oka, Y. Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals / Y. Moro-oka, M. Akita // Catal. today. – 1998. – Vol. 41. – P. 327.
12. Kuznetsova, L.I. Relation between Structure and Catalytic Properties of Transition Metal complexes with heteropolyanion in oxidative reactions / L.I. Kuznetsova [et al.] // J. Molec. catal. – 1997. – Vol. 117 – P. 389-396.
13. Нагиев, Т.М. Химическое сопряжение / Т.М. Нагиев. – М.: Наука, 1989. – 216 с.
14. Панов, Г.И. Прогресс в области окислительного катализа: окисление фенола в бензол закисью азота / Г.И. Панов, А.С. Харитонов // Росс. Хим. журн. – 2000. – Т. XLIV, № 1. – С. 7-19.
15. Clerici, M. G. Mechanism of chemical coupling / M.G. Clerici, P. Ingallina // Catal. today. – 1998. – Vol. 41. – P. 351.
16. Kozlov, A. Vanadium(IV) complexes with picolinic acids in NaY zeolite cages. Synthesis, characterization and catalytic behavior / A. Kozlov, K. Asakura, Y. Iwasawa. // J. Chem. soc. – 1998. – Vol. 94. – P. 809-816.
17. Караханов, Э.А. Катализ / Э.А. Караханов, С.М. Волков, А.Г. Дедов. – М.: изд. МГУ, 1987. – 147 с.

18. Notary, B. Hydrogenation of carbon dioxide / B. Notary // Adv. catal. – 1996. – Vol. 41. – P. 253.
19. Пат. 2058286 РФ, МКИ⁶ С 07 С 37/60, С 39/08, В 01 J 29/10. Способ получения фенола и его производных / Г.И. Панов, А.С. Харитонов, Г.А. Шевелева. – опубл. 1996.
20. Пат. 2074164 РФ, МКИ⁶ С 07 С 37/60, В 01 J 29/10. Способ получения фенола и его производных / А.С. Харитонов [и др.]. – опубл. 1997.
21. Delmon B., [Editorial](#) // Appl. Catal: Environmental. – 1995 – V. 7, № 1. – P.3.
22. Uriarte, A.K. Generation of active oxygen species on solid surfaces. Opportunity for novel oxidation technologies over zeolites / A.K. Uriarte, M.A. Rodkin, V.I. Sobolev // Catal. today. – 1998. – Vol. 41. – P. 365-385.
23. Пат. 2102135 РФ, МКИ⁶ В 01 J 23/80, J 23/34, С 01 В 21/26. Катализатор для получения закиси азота / В.В. Мокринский [и др.]. – опубл. 1998.
24. Brownstain, A.M. Dow Chemical of Canada / A.M. Brownstain // Chemtech. – 1994. – Vol. 58. – P. 12.
25. Назимок, В.Ф. Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов / В.Ф. Назимок, В.И. Овчинников, В.М. Потехин. – М.: Наука, 1978. – 132 с.
26. Oxidation of alkylaromatic hydrocarbons over V₂O₅-Sb₂O₃/TiO₂ catalysts / J. Miki[et al.] // Bull. Chem. soc. Japn. – 1995. – Vol. 68. – P. 2429.
27. ChemExpo. Phenol. – March 29, 1999 – Режим доступа :<http://www.chemexpo.com/news>.
28. А.с. 7238 и 7240 СССР, МКИ С 07 С 37/60, 39/08. Кумольный способ получения фенола / П.Г. Сергеев, Р.Ю. Удрис, Б.Д. Кружалов (СССР). – опубл. 1947.
29. Толстиков, Г.А. Обзор методов получения фенола / Г.А. Толстиков // Панорама нефтехимии. – 1997. – № 4. – С. 76.
30. Kirk-Othmer. Phenol //Encyclopedia of chemical technology. //3rd Edition. – 1956. – Vol.17. – P. 373.
31. Андреас, Ф. Химия и технология пропилена / Ф. Андреас, К.Л. Греббе. – Л.: Химия, 1973. – 368с.
32. Пат. 3907901 США, МКИ² С 07С 409/10, С 409/00. Continuous process for preparing cumene hydroperoxide / R.Feder Raymond L, Fuhrmann R.US, , 1975.
33. Пат. 2146670 РФ, МКИ⁶ С 07 С 407/00, С 409/10. Способ получения гидропероксида кумола / В.М. Закошанский, А.К. Грязнов, И.И. Васильева. – опубл. 2000.
34. Пат. 2663735 США, МКИ С 07 С 409/10. Process for production of phenol and ketones by decomposition of hydroperoxides / Leo J. Filar, M.F. Taves. – опубл. 1953
35. Пат. 63168 Румыния, МКИ¹ С 07С 39/00, С 07С 49/08, С 39/00, С 49/00. Procédé de scission catalytique du hydroperoxyde du isopropylbenzene. – опубл. 1971.
36. Пат. 5530166 США, МКИ⁶ В01J029/70 . Method of technical cumene hydroperoxide acidic cleavage to phenol, acetone and alpha-methylstyrene / V.M. Zakoshnsky, A.K. Griaznov. – опубл. 1996.
37. Пат. 2141938 РФ, МКИ⁵ С 07 С 39/04, С 39/06. Безотходный экономичный способ получения фенола и ацетона / В.М. Закошанский, И.И. Васильева. – опубл. 1994.

СОЗДАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С.И. Воробьев, Е.В. Еськова, *Ю.В. Лузганов, М.М. Игнатова

*Главный клинический госпиталь Министерства внутренних дел, Москва

В статье рассмотрены способы создания высокодисперсных наносистем на основе перфторуглеродных эмульсий, а также влияние дисперсного состава на токсичность эмульсии.

1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЭМУЛЬСИЙ

Используемые в настоящее время способы получения высокодисперсных наносистем на основе перфторорганических соединений (ПФОС) включают либо диспергирование – гомогенизацию под высоким давлением, либо использование ультразвуковых колебаний. Перфторорганические соединения – бесцветные маслянистые жидкости с высокой плотностью, обладающие низким поверхностным натяжением и вязкостью, химически инертные соединения, растворяющие большое количество газов, нерастворимые в воде и трудно растворимые в большинстве органических растворителей, широко используются в медико-биологической области в качестве кровезамещающих газотранспортных препаратов. Эмульсии ПФОС являются сложными гетерогенными многопараметровыми системами, свойства которых зависят не только от компонентов (собственно ПФОС, эмульгаторов) и их пропорций, но также и от среднего размера частиц и дисперсии. Размер частиц – один из важных факторов не только потому, что от него зависит стабильность эмульсий, площадь поверхности газообмена, вязкость в случае мелкодисперсных эмульсий, но и потому, что размер частиц, в основном, определяет токсичность эмульсий. По ранним представлениям, оптимальный размер частиц эмульсий для медико-биологических целей не должен превышать десятой доли микрона – 0.1 мкм. Такие частицы намного меньше, чем

эритроцит (7 – 8 мкм), но их достаточно много и при этом площадь поверхности газообмена гораздо больше, чем при том же количестве у эритроцитов. Эмульсии с таким средним размером частиц становятся оптически прозрачными.

С помощью ультразвука большой мощности с частотами 20–50 КГц можно создать достаточно высокодисперсные эмульсии, но под воздействием кавитационного давления, сопровождающегося сильным нагревом и кавитационным ударом, происходит частичное разрушение молекул перфторорганических соединений. В связи с этим в эмульсии отщепляется ион фтора в концентрациях, являющихся токсичными (до 10^{-3} М). В результате образуются новые молекулярные и ионные компоненты.

Приготовление эмульсий диспергированием с помощью высокого давления оказалось лучшим способом. При этом были получены концентрированные высокодисперсные и достаточно стабильные эмульсии без токсических примесей. Оптический контроль процесса диспергирования перфторуглеродов иногда осуществляется на мониторе, при этом эмульсии характеризуются кривой оптической плотности. Основными характеристиками перфторуглеродных эмульсий являются средний размер частиц и распределение по размеру.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НАНОЭМУЛЬСИЙ

На кафедре коллоидной химии МИТХТ им. М. В. Ломоносова определение среднего размера частиц

дисперсной фазы осуществляют методом турбидиметрии на широко распространённом фотоэлектроколориметре КФК-3, предназначенном для определения оптической плотности растворов. Метод турбидиметрии основан на том, что при прохождении света через коллоидный раствор, содержащий малые прозрачные частицы, поглощение практически отсутствует и ослабление интенсивности падающего света равно полной интенсивности света, рассеянного коллоидным раствором во всех направлениях (полное светорассеяние). Для систем, содержащих частицы с размерами, значительно меньше, чем длина световой волны, величина полного светорассеяния подчиняется уравнению Рэлея.

Уравнение Рэлея справедливо лишь для разбавленных растворов, так как оно не учитывает вторичного рассеяния света и взаимодействия между частицами.

Поэтому для определения размера частиц, например, 20%-ной эмульсии перфторуглеродов, следует развести данную эмульсию, например, в 50, 30, 20 раз и найти мутность τ (тау) для этого ряда эмульсий с разной кратностью разбавления и экстраполировать величину $\tau/C_{об.} = 0$ (где $C_{об.}$ – концентрация эмульсии в объёмных процентах).

Плотность перфторуглеродов составляет 1.93 г/см^3 , показатель преломления ~ 1.28 .

По результатам разведения эмульсии вычисляют средний размер частиц следующим образом:

1. Насчитывают величину массовых концентраций $C_{масс.} (\text{г/см}^3)$; рассчитывают величину объёмных концентраций $C_{об.}$ как отношение $C_{масс.} / \text{плотность фазы} (1.93 \text{ г/см}^3)$ для каждого разведения по известному весу и плотности ПФОС;

2. Рассчитывают величину мутности τ для всех разведений эмульсии по формуле:

$$\tau = 2.3 D / L (\text{см}^{-1}),$$

где D – оптическая плотность, при $L = 1$;

3. Рассчитывают значения $\tau/C_{об.}$;

4. Строят график в координатах $\tau/C_{об.}$

от $C_{об.}$ и путём экстраполяции находят величину $\tau/C_{об.}$ при $C_{об.} = 0$;

5. Вычисляют величину k по формуле:

$$k = 24 \pi^3 / \lambda^4 (n_1^2 - n_2^2 / n_1^2 - 2n_2^2),$$

подставив в формулу значения $\lambda = \lambda_{вак} / n_2$, где n_1 и n_2 – показатели преломления дисперсной фазы (1.28) и дисперсной среды (1,333), λ – длина волны, $\lambda_{вак.}$ – длина волны в вакууме (это может быть: 310, 590, 750 и т.д. нанометров, при которой происходило измерение);

6. Рассчитывают объём V частиц по уравнению:

$$V = \tau / C_{об.} \cdot 1/k,$$

подставив в формулу значения $\tau/C_{об.}$ при $C_{об.} = 0$;

7. Рассчитывают радиус частиц эмульсии ПФОС по уравнению:

$$r = \sqrt[3]{3V / 4\pi}$$

При таком методе расчёта возможно определение среднего диаметра частиц перфторуглеродных эмульсий в диапазоне 0.05–0.5 мкм (50–500 нм). При этом объём частицы будет составлять соответственно от 10^{-17} до 10^{-20} см^3 .

2.1. Диспергационный способ получения наноэмульсий

Технология получения дисперсных систем – субмикронных эмульсий в опытно-промышленных масштабах осуществляется диспергационным способом на дезинтеграторах высокого давления. Этот способ позволяет получать наноэмульсии со средним размером дисперсной фазы от 30 до 100 нм (0.03–0.1 мкм), способные жестко стерилизоваться. Дезинтеграторы высокого давления типа «Донор-1» (разработаны Экспериментальным заводом научного приборостроения РАН) представляют собой устройства, в которых гомогенизация достигается пропусканием поверхностно-активного вещества и перфторуглеродов под большим давлением от 50 до 1500 атм. через узкую гомогенизирующую микрощель с регулирующим зазором шириной $\sim 25 - 500 \text{ мкм}$ (рис. 1). Прохождение жидкости через малые отверстия из области высокого давления в область нормального давления приводит к

разрыву жидкости на капли, т.е. эмульгирование вызывается градиентом давления и силами гидравлического трения. На таком принципе работы прибора можно получать 70–80%-ные эмульсии. Зарубежные аналоги таких приборов – гомогенизаторы высокого давления фирмы «Manton-Gaulin» (США),

«Alfa-Laval» (Швеция) уступают отечественному «Донору-1» по распределению дисперсной фазы эмульсии. В настоящем разделе описываются различные процессы эмульгирования для создания стабильных и монодисперсных эмульсий в опытно-лабораторных условиях.

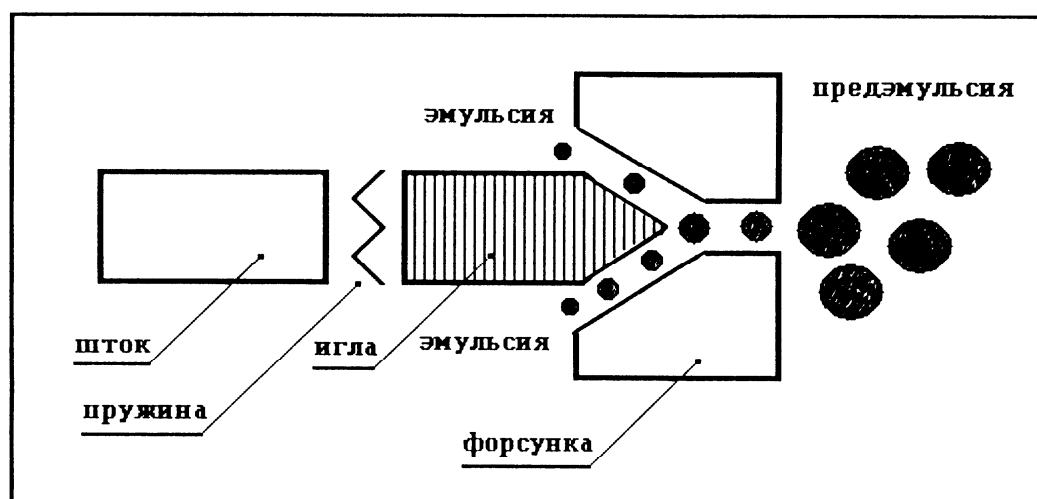


Рис.1. Схема получения эмульсии перфторуглеродов в камере высокого давления гомогенизатора при диспергационном способе.

Главным критерием выбора режима служил средний размер получаемых эмульсий и распределение частиц по диаметру. Эффективность гомогенизации на приборе «Донор-1» определяется величиной среднего размера частиц получаемой эмульсии. Средний размер

частиц и присутствующие в небольшом количестве (1–3%) крупнодисперсные частицы в процессе гомогенизации уменьшаются в зависимости от количества циклов гомогенизации, от давления гомогенизации и от температуры гомогенизации.

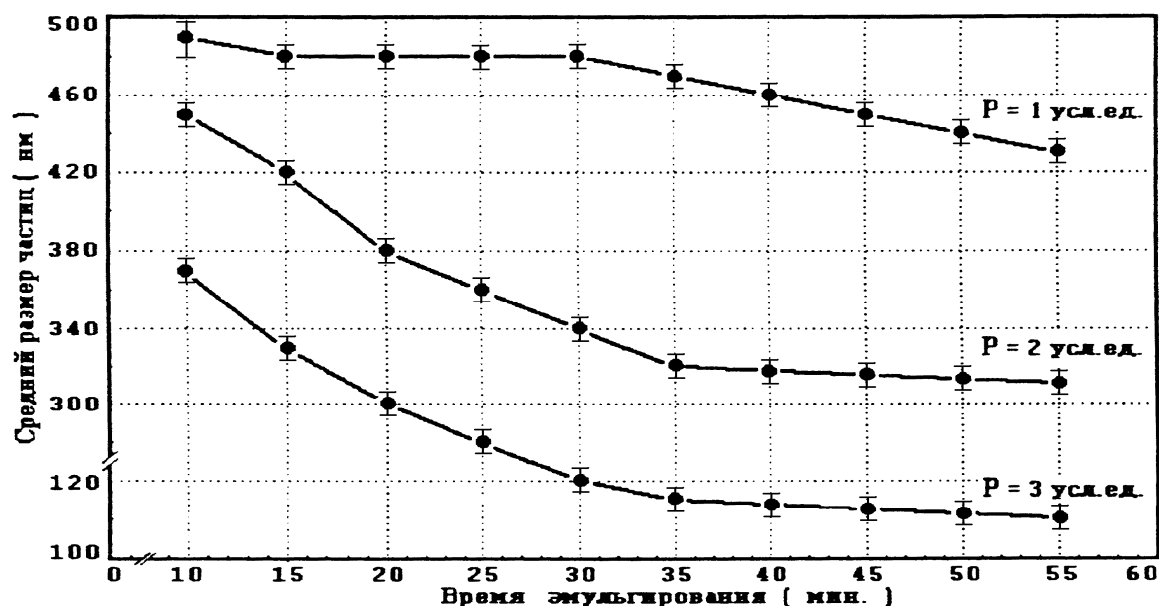


Рис. 2. Эмульгирование ПФОС с помощью проксанола при различных давлениях (P)

в дезинтеграторе.

Исследования показали, что в I группе эмульсий, изготовленных при давлении в 1 условную единицу (~100 атм) в гомогенизационной (дезинтеграционной) камере, средний размер частиц эмульсии к концу контрольного времени составлял 430 нм. Во II и III группах эмульсий при давлениях 2 и 3 усл. ед. (~200 – 300 атм) средний размер частиц составлял 310 и 110 нм соответственно (рис. 2). При этом отчетливо прослеживается, особенно в III группе, тенденция к уменьшению среднего размера частиц эмульсии по мере увеличения циклов проходов эмульсий через дезинтеграционную камеру.

В следующих группах IV, V, VI, где

давление при получении эмульсии соответственно составляло 4, 5, 6 усл. ед. (~400, 500, 600 атм), наблюдался более равномерный выход на плато частиц эмульсии среднего размера, особенно в IV и V группах, который не изменялся по мере прохождения эмульсии через дезинтегратор. При этом средний размер частиц составлял в IV и V группах к концу контрольного времени 81 и 75 нм соответственно, что удовлетворяет медико-биологическим требованиям. В VI группе экспериментальных эмульсий, где давление в камере составляло 6 усл. ед., после 40-й минуты начался процесс укрупнения частиц от 75 до 90 нм (рис. 3).

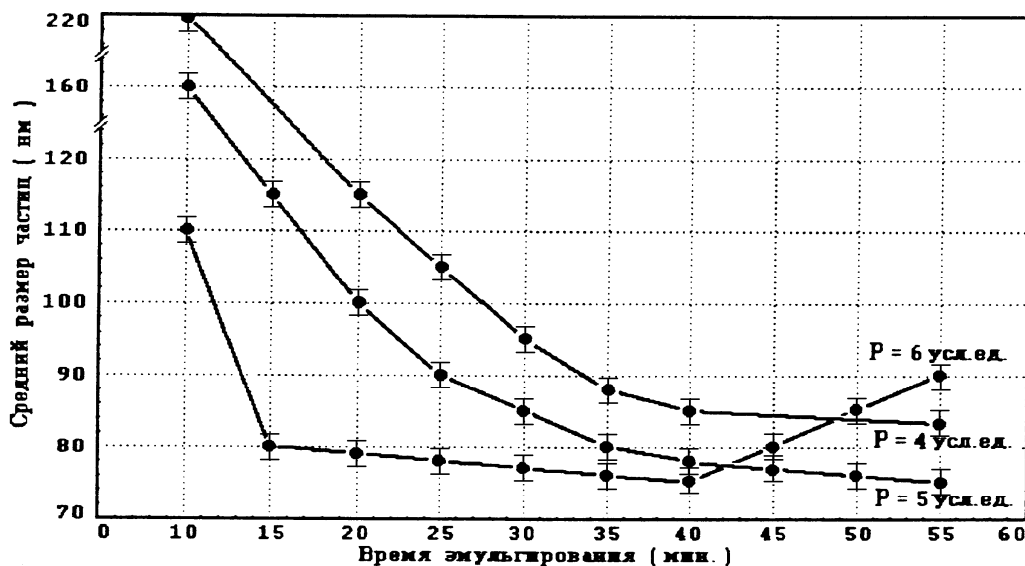


Рис. 3. Эмульгирование ПФОС с помощью проксанола при различных давлениях (P) в дезинтеграторе.

Рассматривая VII и VIII группы получения экспериментальных эмульсий при давлении в дезинтеграционной камере 7 и 8 усл. ед. (~700, 800 атм), было обнаружено, что соответственно до 30-й и 35-й минуты эмульгирования происходило уменьшение среднего размера частиц до 78 и 60 нм соответственно, после чего постепенно начинался процесс вторичного укрупнения. При этом средний размер частиц к концу контрольного времени составлял в VII группе 96 нм, в VIII группе – 80 нм (рис. 4).

При увеличении давления до 9 и 10

усл. ед. (~900, 1000 атм) в IX и X группах соответственно, наблюдался быстрый процесс уменьшения среднего размера частиц эмульсии. Так, при 10 усл. ед. в дезинтеграционной камере (X группа) к 10-й минуте эмульгирования средний размер частиц составлял 71 нм, а при 9 усл. ед. в IX группе к 15-й минуте эмульгирования средний размер соответствовал 100 нм. Достаточно быстрый процесс уменьшения среднего размера частиц эмульсии в IX и X группах сменился таким же быстрым процессом вторичного укрупнения частиц эмульсии.

При этом средний размер частиц эмульсии к концу 30-й и 35-й минуты соответственно составлял в IX группе 117 нм, в X группе – 127 нм (рис. 4). Дальнейший процесс эмульгирования при высоких давлениях в дезинтеграционной камере сопровождался резким увеличением температуры в камере, что затрудняло процесс многократного

прохождения эмульсии через дезинтегратор. Таким образом, эмульгирование при низких давлениях в 4-5 условных единиц позволило получить достаточно невысокий средний размер частиц эмульсии и поддерживать этот размер на определенном уровне при дальнейшем прохождении эмульсии через дезинтегратор.

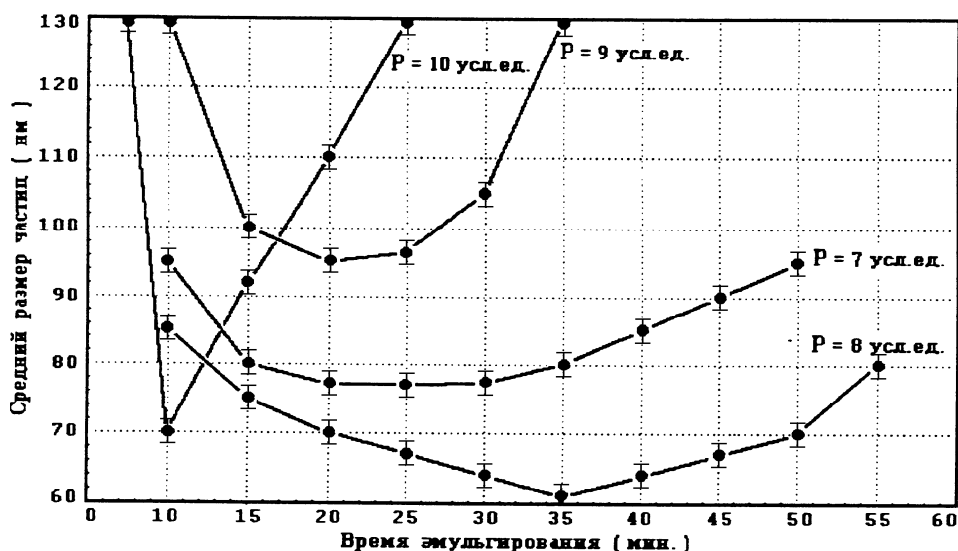


Рис. 4. Эмульгирование ПФОС с помощью проксанола при различных давлениях (P) в дезинтеграторе.

Тем не менее, встал вопрос об уменьшении среднего размера частиц эмульсий и поддержании данного размера в процессе эмульгации. Для этого было использовано комбинированное давление: 8 и 5 усл. ед. Как представлено на рис. 4., эмульгация перфторуглеродов при давлении 8 усл. ед. образует наиболее мелкие субмикронные частицы около 60 нм, но дальнейшее прохождение эмульсии через дезинтегратор (для создания более монодисперсной смеси) сопровождается вторичным укрупнением среднего размера частиц. Как показали исследования (рис. 5), для преодоления вторичного укрупнения гомогенизацию необходимо проводить с помощью комбинированного давления (высокого / среднего), при котором процесс мелкодисперсного образования (на высоком давлении, P-8 усл. ед.) необходимо прерывать до того момента, когда начинается процесс вторичного укрупнения субмикронных частиц. И продолжать гомогенизацию эмульсии уже

при среднем давлении (P-5 усл. ед.), когда не происходит крупнодисперсного образования. Комбинированное давление гомогенизации при получении перфторэмульсий позволяет создавать относительно монодисперсные эмульсии, с узким распределением дисперсности, с субмикронным диаметром частиц и без вторичного укрупнения в процессе диспергации.

2.2. Одно- и двухконтурные методы диспергационного способа получения эмульсий

Полученные ранее перфторуглеродные эмульсии в вышеперечисленных группах готовились одноконтурным методом диспергационного (гомогенизационного) способа, который схематично представлен на рис. 6. Так, из емкости (1) перфторуглерод капельно подавался в ёмкость (3), где находился проксанол, затем вся эта смесь подавалась в дезинтегратор (5) и из него обратно в ёмкость (3). Этот цикл повторялся многократно (от 5 до 15 циклов).

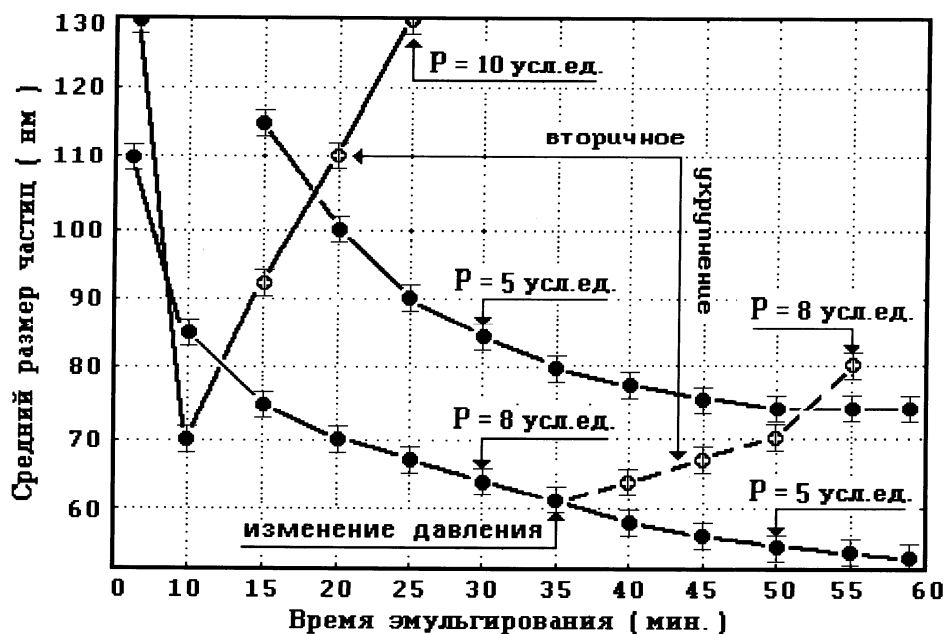


Рис. 5. Эмульгирование ПФОС с помощью проксанола при различных давлениях (Р) в дезинтеграторе.

Указанный одноконтурный метод получения субмикронной эмульсии не полностью удовлетворяет предъявляемым требованиям, так как не вся эмульсия, находящаяся в ёмкости (3), равномерно (определенное количество циклов) проходит через дезинтегратор –

гомогенизирующую микросель, остаются так называемые «застойные зоны», которые расположены по краям рабочей ёмкости (3), что, по-видимому, создаёт неоднородный по размеру состав эмульсии, остаются так называемые «хвосты» из крупных частиц размером 0.4–0.45 мкм.

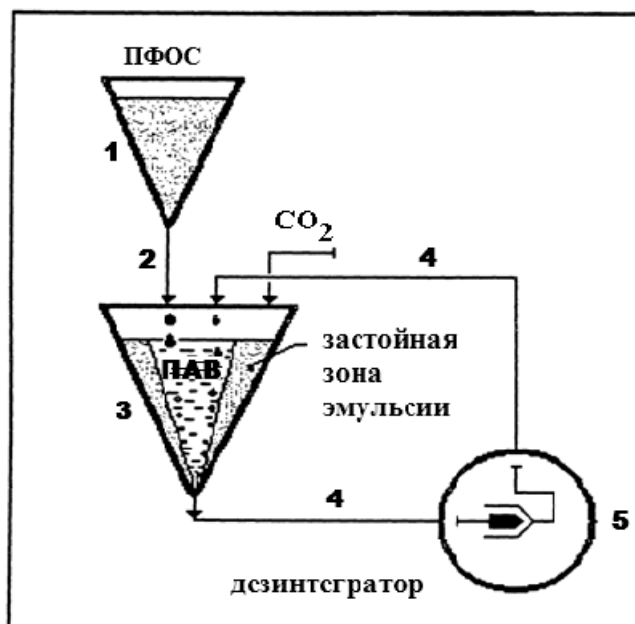


Рис. 6. Одноконтурный метод получения эмульсии гомогенизационным способом (описание в тексте) (2, 4 – трубопроводы).

Известно, что острая токсичность быстро увеличивается, когда имеется фракция частиц размером более 0.4 мкм. В

настоящее время признано, что наиболее приемлемым размером являются частицы эмульсии со средним диаметром 0.05-0.08

мкм. Указанные частицы намного меньше, чем эритроцит (7–8 мкм), но их число намного превышает число эритроцитов, что обеспечивает большую, в несколько сотен раз, площадь поверхности газообмена по сравнению с клетками крови. Двухконтурный метод представлен на рис. 7. Данный метод осуществляется

следующим образом: из ёмкости (1), где находится ПФОС, последний капельно подается в ёмкость (3), где находится ПАВ, затем вся эта смесь подается в дезинтегратор (5), а из него уже в новую ёмкость (8), из которой снова эмульсия поступает в дезинтегратор, а оттуда в ёмкость (3). Этот цикл повторяется многократно.

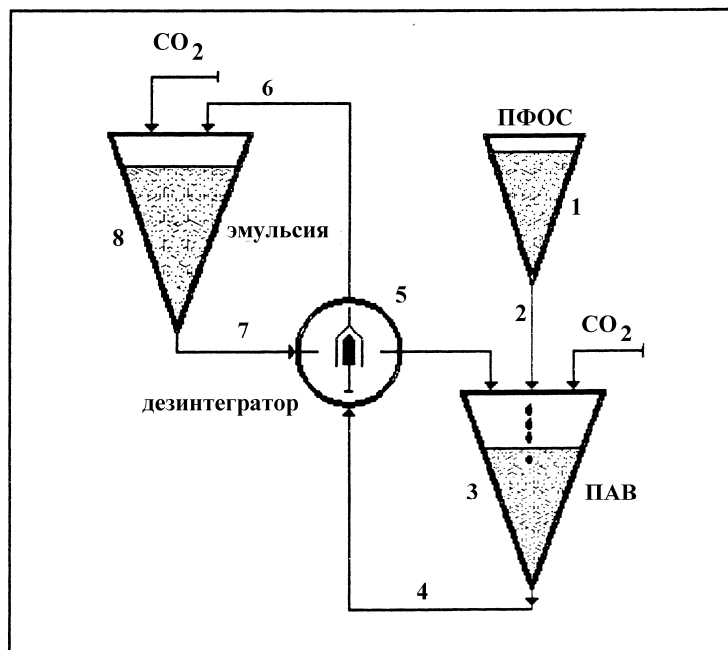


Рис. 7. Двухконтурный метод получения эмульсии гомогенизационным способом (описание в тексте) (2, 4, 6, 7 – трубопроводы).

Весь процесс изготовления субмикронных эмульсий двухконтурным методом заключается в чередовании прохождения предэмульсии через контуры ёмкостей (3) и (8), что позволяет избавиться от «застойных зон», так как эмульсия, находящаяся в одной рабочей ёмкости, при смене контура полностью и равномерно перекачивается в другую рабочую ёмкость, что позволяет создать более однородный по размеру частиц состав, чем при одноконтурном методе.

Из табл. 1 видно, что при двухконтурном методе получения эмульсии распределение, полученное с помощью электронно-микроскопических исследований методом негативного контрастирования, более предпочтительное, чем при одноконтурном методе: меньше в процентном отношении частиц, размеры которых находятся в пределах от 100 до 250 нм, отсутствуют крупные фракции от 300 до 450 нм. Кроме этого,

при одинаковом количестве циклов прохождения эмульсии в одно и двухконтурных методах через дезинтеграционную камеру в двухконтурном методе средний размер частиц эмульсии был меньше и предпочтительней, чем при одноконтурном методе.

Можно было предположить, что получение субмикронных эмульсий при ступенчатом давлении 8 и 5 усл. ед. при двухконтурном методе более предпочтительно, чем стандартным методом при постоянном давлении (Р-5 усл. ед.). Экспериментальные данные подтверждают это предположение. Наблюдается уменьшение по размеру так называемого «хвоста» эмульсии, при этом максимальный размер частиц составляет 250 нм по сравнению с максимальным размером частиц (300 нм) эмульсии, полученной при постоянном давлении (Р-5.0 усл. ед.) на двухконтурной системе.

Таблица 1. Распределение частиц эмульсии, полученное методом негативного контрастирования на электронном микроскопе, и средний размер частиц в зависимости от метода изготовления.

Диаметр частиц (нм)	1-контурный метод	2-контурный метод
до 50.0	20.7%	30.2%
от 50.0 до 100	52.1%	55.0%
от 100 до 150	20.5%	13.2%
от 150 до 200	4.7%	1.3%
от 200 до 250	1.2%	0.3%
от 250 до 300	0.5%	-
от 300 до 350	0.1%	-
от 350 до 400	0.1%	-
от 400 до 450	0.1%	-
Средний диаметр частиц	96 нм	77 нм
Количество циклов гомогенизации при постоянном давлении Р – 5.0 усл. ед. (500 атм)	10	10

Таким образом, можно заключить, что использование двухконтурного метода и ступенчатого давления гомогенизации при получении перфторуглеродных эмульсий диспергационным способом более предпочтительно, чем одноконтурный метод. Это позволяет создавать относительно монодисперсные эмульсии (более 85% частиц находится в пределах размера наночастиц до 100 нм), с узким распределением дисперсии, с максимальным диаметром частиц не более 250 нм (0.1%) и средним диаметром частиц не более 80 нм.

2.3. Одно- и двухкамерный методы диспергационного способа получения эмульсий

Наиболее часто встречающимся методом эмульгации перфторсоединений является диспергация или гомогенизация (дезинтеграция) в одной камере высокого давления гомогенизатора. При этом методе субмикронную эмульсию получают за счет многократного (многоциклового) прохождения (эмульгации) многокомпонентной смеси из нескольких или одного перфторуглерода через одну камеру высокого давления с гомогенизирующей микрощелью, при давлении от 50 до 1500 атм. Недостатком однокамерного метода гомогенизационного способа получения перфтор-

углеродных эмульсий является длительная эмульгация перфторуглеродов: 9–10 циклов прохождения эмульсии ПФОС через камеру высокого давления и невозможность получения концентрированных эмульсий (свыше 40%).

Так, например, для получения 10 условных литров 20%-ной эмульсии ПФОС в одной рабочей камере высокого давления потребуется 3–4 условных часа, или 9–10 циклов эмульгации эмульсии, что связано с низкой эффективностью работы основной рабочей камеры гомогенизатора, в которой происходит образование эмульсии. Это приводит к длительному нахождению оператора в стерильном боксе и возможной разстерилизации (осеменению) эмульсии.

Для получения концентрированных перфторуглеродных эмульсий и уменьшения времени их получения был разработан метод двухкамерного получения эмульсий, за счет последовательного подключения к основной рабочей камере гомогенизатора дополнительной (второй) аналогичной рабочей камеры гомогенизационного прибора и буферной ёмкости, выравнивающей давление между двумя камерами, работающими в различных режимах.

Чаще всего перфторуглеродную

эмульсию получают смешиванием суммарного количества перфторуглеродов с эмульгирующим агентом – проксанолом и затем многократно гомогенизируют полученную смесь с помощью гомогенизатора высокого давления. Согласно же новой модели перфторуглеродную эмульсию получают струйно-капельным пропусканием многокомпонентной смеси перфторуглеродов через основную и дополнительную (вторую) камеру гомогенизатора высокого давления, расположенные последовательно, и буферную ёмкость между ними, выравнивающую давление.

Двухкамерный метод создания перфторуглеродных эмульсий, позволяет сократить в 2 раза время получения эмульсии и уменьшить в 2 раза количество циклов эмульгации. Кроме всех выше перечисленных факторов, предложенный метод получения перфторуглеродных эмульсий имеет другое очень важное отличие: оператор, готовящий эмульсию, находится в стерильном боксе не более 1.5 – 2 условных часов, вместо 3 – 4 условных часов при одноконтурном методе. Длительное нахождение оператора в боксе при одноконтурном методе может сказаться на самочувствии оператора и привести к последующим его ошибкам в других технологических операциях. Таким образом, при двухкамерном методе происходит экономия как энергосырьевых, так и человеческих ресурсов.

Разработанный двухкамерный метод получения перфторуглеродных эмульсий, позволяет ускоренно (в 2 раза быстрее) создавать концентрированные 70-80%-ные перфторуглеродные эмульсии (с концентрацией ПФОС в 2 раза выше, чем при однокамерном методе), относительно монодисперсные эмульсии (более 85% частиц находится в пределах размера наночастиц до 100 нм), с узким распределением дисперсии, с максимальным диаметром частиц не более 250 нм (0.1%) и средним диаметром частиц не более 80 нм, предназначенных

для лечебных мазей, гелей, кремов или последующего разведения до требуемых концентраций в лекарственных формах.

Совместное использование двухкамерного и двухконтурного методов диспергационного (гомогенизационного) способа получения эмульсии ПФОС может уверенно применяться не только в лабораторных условиях, но и в опытно-промышленном производстве для получения промышленных партий высокодисперсных перфторуглеродных составов и других сред.

3. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА НА ТОКСИЧНОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ

При применении субмикронных (наноразмерных) монодисперсных перфторуглеродных составов, пригодных для клинического использования, необходимо знать допустимые пределы размеров частиц эмульсии ПФОС, токсично влияющих на организм. Размер частиц в эмульсии ПФОС имеют особое значение, так как частицы определяют стабильность эмульсии, эффективность применения, величину поверхности газообмена, реологию, токсичность, вязкость, реактогенность.

При введении в кровеносное русло эмульсия ПФОС попадает в общий кровоток и очень узкие капилляры. Известно, что капиллярный эндотелий состоит из специфического слоя клеток с различной пористостью, через который могут проникать частицы или мицеллы, диаметр которых не превышает 20–30 нм. Частицы, диаметр которых превышает 500 нм, могут вызвать в капиллярах закупорку – эмболию, кроме этого частицы с диаметром 300–500 нм, как показали многочисленные эксперименты, быстро захватываются клетками ретикуло-эндотелиальной системы и выводятся из организма через лёгкие.

В связи с этим встал вопрос определения оптимального среднего диаметра частиц эмульсии ПФОС, пригодного для внутривенного применения. Теоретически можно было предположить, что эмульсия должна быть

высокодисперсной, с узким распределением, с интервалом среднего размера частиц не менее 30 нм и не более 300 нм. Но для осуществления стерилизации эмульсии с помощью ультрафильтрации с диаметром пор мембраны 220 нм указанный интервал сужался по верхней границе до 220 нм. Для определения допустимых пределов размера частиц эмульсии, токсично влияющих на организм, были изготовлены два образца эмульсии ПФОС с различным средним размером частиц. В качестве экспериментальной модели проверки влияния дисперсного состава на токсичность эмульсии выбрана модель изолированного сердца кролика, поскольку изолированные органы являются чувствительным объектом для проверки токсичности многих препаратов, в том числе и эмульсий.

Исследования показали, что при коронарной перфузии сердца кролика эмульсией ПФОС, имеющей средний размер частиц 150 – 200 нм (первая серия экспериментов), амплитуда сердечных

сокращений – показатель работы изолированного сердца – падала до $26 \pm 5\%$ от исходного уровня к концу контрольного времени наблюдения – 5-го часа перфузии (исходный уровень принимался за 100%) (табл. 2).

Во второй серии экспериментов, где средний размер частиц эмульсии был в два раза уменьшен и составлял 70–100 нм, амплитуда сердечных сокращений на этом же временном отрезке составляла $108 \pm 7\%$. При этом изолированное сердце продолжало интенсивно работать, не уменьшая амплитуду сердечных сокращений в течение всего времени наблюдений.

Таким образом, экспериментально доказано, что при уменьшении среднего диаметра частиц эмульсии до 70 – 100 нм эмульсия ПФОС не оказывает токсического действия на работу изолированного сердца. Увеличение среднего размера частиц эмульсии ПФОС приводит к обратному эффекту, вероятно, из-за затруднений прохождения крупнодисперсных частиц эмульсии через коронарные сосуды сердца.

Таблица 2. Зависимость амплитуды сокращения сердца кролика от среднего размера частиц эмульсий ПФОС.

Средний размер частиц	Амплитуда сердечных сокращений, %			
	исход [*]	1 час	3 часа	5 часов
150–200 нм	100	72 ± 10	40 ± 12	26 ± 5
70–100 нм	100	$116 \pm 11^{**}$	$118 \pm 11^{**}$	$108 \pm 7^{**}$

где * – исходный уровень регистрировался на растворе Кребса-Гензелейта; ** – $p < 0.05$ в сравнении с предыдущей группой.

Эксперименты по кровезамещению животных с высокодисперсным составом перфторуглеродной эмульсии (70–100 нм) подтвердили наши исследования. Введение эмульсии ПФОС в кровеносное русло в дозе 10–20 мл/кг не вызывало ухудшения состояния животных.

Известно, что дисперсионный состав перфторуглеродных наноэмульсий в основном определяет её стабильность при хранении. Как показали дальнейшие исследования, наноэмульсия с высокодисперсным средним размером частиц 50–80 нм достаточно стабильна при хранении: так, без заморозки эмульсия с

указанными характеристиками может храниться в течение месяца при $+4^{\circ}\text{C}$ или две недели при комнатной температуре.

Таким образом, оптимальный диаметр (Д) частиц эмульсии ПФОС, применяемый в медико-биологической области, должен находиться в пределах:

$D_{\text{сред.}} = 0.05\text{--}0.08 \text{ мкм (50–80 нм);}$

$D_{\text{мин.}} = \text{не менее } 0.03 \text{ мкм (30 нм);}$

$D_{\text{макс.}} = \text{не более } 0.22 \text{ мкм (220 нм).}$

В заключение можно сформулировать коллоидно-химическое определение ультрамикрорегетерогенным дисперсным системам на основе перфторуглеродных эмульсий: это прямые, концентрирован-

ные, высоко- и свободно-дисперсные, гетерогенные термодинамически неустойчивые коллоидные системы, обладающие избыточной свободной энергией и огромной поверхностью газообмена (поверхность раздела фаз), в которых дисперсная фаза нерастворимых монодисперсных наночастиц перфторуглеродов покрыта поверхностно-активным эмульгатором и находится в дисперсной водной структурированной

среде во взвешенном состоянии.

В таком состоянии вещество – наночастицы перфторэмульсии (10^{-8} м) будут обладать особыми свойствами, так как это состояние является особым промежуточным между молекулярными соединениями и ультрадисперсным (коллоидным) состоянием вещества. По структурным признакам область размеров частиц в диапазоне от 10 до 30 нм (10^{-8} м) является уже переходной.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 2070033 Российская Федерация, МКИ⁶ А 61, К 9/10. Способ получения перфторуглеродных эмульсий для медицинских целей / Воробьев С.И., Иваницкий Г.Р., Маевский Е.И. – № 94040982/14 ; заявлено 28.11.94 ; опубл. 10.12.96, – 10 с., ил.
2. Пат. 2122404 Российская Федерация, МКИ⁶ А 61, К 9/10; А 61,К 9/107; А 61,К 9/10. Способ получения эмульсии на основе перфторорганических соединений для медико-биологических целей / Воробьев С. И. – № 97120304/14 ; заявлено 16.12.97 ; опубл. 27.11.98 – 11 с., ил.
3. Пат. 2200582 Российская Федерация, МКИ⁷ А 61, L 2/02; А 61,К 9/10. Способ стерилизации перфторуглеродных кровезаменителей и различных сред на основе перфторуглеродных эмульсий / Воробьев С. И. – № 2001108432/14 ; заявлено 02.04.2001 ; опубл. 20.03.2003. – 6 с.
4. Пат. 2200544 Российская Федерация, МКИ⁷ А 61,К 9/10; А 61,К 9/107; А 61,Р 7/08. Способ получения стерильных перфторуглеродных эмульсий для искусственных перфторуглеродных кровезаменителей. / Воробьев С. И. – № 2001117643/14 ; заявлено 29.06.2001 ; опубл. 20.03.2003. – 8 с., ил.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АГФУ КУЙБЫШЕВСКОГО НПЗ ПУТЕМ ЗАМЕНЫ ФРАКЦИОНИРУЮЩЕГО АБСОРБЕРА НА РЕКТИФИКАЦИОННУЮ КОЛОННУ

М.Л.Голованов, А.В. Оскирко, А.В. Тимошенко, *Е.Н.Воронов
*ОАО «Куйбышевский НПЗ»

Выполнен сравнительный анализ работы фракционирующего абсорбера и ректификационной колонны для дезтанизации сырья установки газодифракционирования ОАО «Куйбышевский НПЗ», с целью снижения энергозатрат на работу аппарата.

Углеводородные газы нефтепереработки, природный и попутный газы являются источником легких углеводородов для нефтехимической промышленности и для получения бытового газа.

Газы нефтепереработки образуются на нефтеперерабатывающих заводах за счет газов, растворенных в нефти, выделяющихся при первичной перегонке на установках АТ и АВТ, и получающихся в процессе деструктивной переработки нефти. В зависимости от состава различают предельные и непредельные газы. Предельные газы состоят из углеводородов метанового ряда, получают на установках АТ и АВТ, каталитического риформинга и гидрокрекинга. Некоторое количество предельных газов образуется также на установках вторичной перегонки бензинов, гидроочистки дистиллятов. Непредельные газы содержат углеводороды этиленового ряда, а также некоторое количество диенов, которые образуются на установках термического и каталитического крекинга, пиролиза и коксования.

Направление использования газа зависит от его состава. Например, газ каталитического крекинга, богатый бутиленами и изобутаном, – наилучший вид сырья для установок каталитического алкилирования. А из газов риформинга выделяют водородсодержащий газ с концентрацией водорода 75 – 90 об. %.

Разделение газа на индивидуальные углеводороды и узкие углеводородные фракции производится на газодифракционирующих установках.

Предельные и непредельные газы, как правило, перерабатываются отдельно, поэтому на нефтеперерабатывающем заводе обычно бывает не менее двух газодифракционирующих установок (ГФУ), одна из которых предназначена для переработки предельных углеводородов, другая – непредельных.

Для разделения смеси газов на индивидуальные компоненты или пригодные для дальнейшей переработки технические фракции применяются следующие процессы: конденсация, компрессия, абсорбция, ректификация, адсорбция. На газодифракционирующих установках эти процессы комбинируются в различных сочетаниях, в результате чего выделяют три основных типа установок: абсорбционно-ректификационные (АГФУ), конденсационно-ректификационные и ректификационные (ГФУ).

Существует большое число схем разделения газов, отличающихся последовательностью отбора целевых фракций, числом ректификационных колонн (от 6 до 10) и числом тарелок в колоннах, разделяющих близкие по составу смеси. Еще в 70-х годах XX в. в работе [1] был проведен сравнительный анализ шести технологических схем установок газодифракционирования, реализованных на НПЗ и НКХ России.

В этих схемах применяются различные способы деэтанализации сырья:

- в этановой ректификационной колонне с предварительной депропанализацией сырья;
- в этановой ректификационной колонне;
- с использованием фракционирующего абсорбера и абсорбционно-отпарной колонны.

В некоторых схемах деэтанализация осуществляется во второй колонне технологической схемы, после предварительной депропанализации. А в других схемах выделение этановой фракции осуществляется в первом аппарате (ректификационной колонне, абсорбционно-отпарной колонне или фракционирующем абсорбере). В схемах с фракционирующим абсорбером в качестве абсорбента используется более тяжелая фракция C_{6+} , которая отправляется на рецикл в первый аппарат.

Авторами [2] была получена зависимость относительных приведенных затрат, из которой следовало, что оптимальной является схема, состоящая из

ректификационных колонн, и в которой деэтанализация сырья осуществляется после предварительной депропанализации. То есть оказалось, что с экономической точки зрения невыгодно применять в процессах газоразделения двойную ректификацию и абсорбционные процессы. Относительные приведенные затраты технологических схем с фракционирующим абсорбером на 30–35% выше, чем затраты при использовании ректификационных колонн.

Однако почти за 30 лет, прошедшие со времени этого исследования, существенно изменились цены на энергоносители и хладагенты, что вновь делает необходимым проведение оценки экономической эффективности существующих газодифракционирующих установок НПЗ.

Объектом исследования является АГФУ Куйбышевского НПЗ, введенная в эксплуатацию в 1971 году.

Газодифракционирующая установка предназначена для переработки жирного газа и нестабильного бензина и получения пропан-пропиленовой (ППФ), бутан-бутиленовой фракций (ББФ) и компонентов товарного бензина (рис. 1).

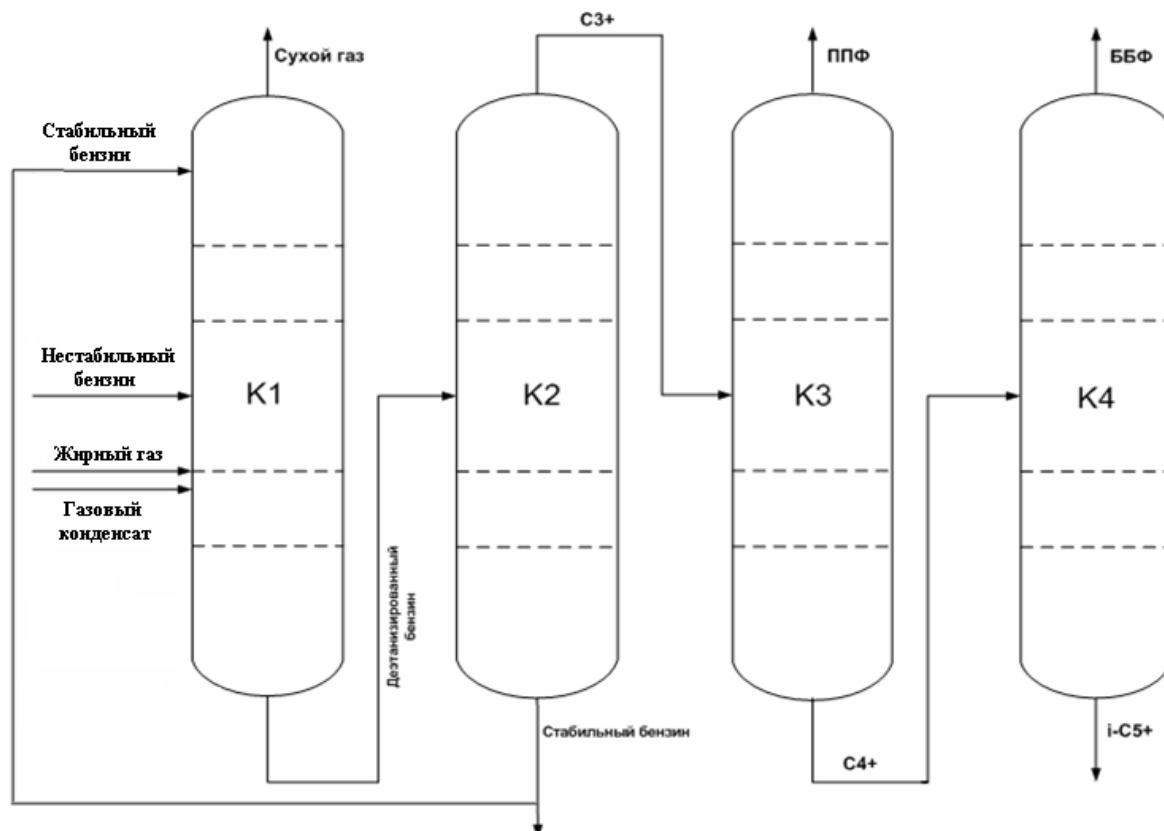


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема АГФУ Куйбышевского НПЗ.

Целью настоящей работы являлась оценка целесообразности замены фракционирующего абсорбера К1 на ректификационную колонну для повышения эффективности и снижения энергозатрат на разделение. Блок разделения К2 – К4 оставляли без изменения.

Использование ректификации в качестве начального метода разделения может привести к снижению эксплуатационных и энергетических затрат и позволит убрать рецикл по потоку стабильного бензина.

Рассматриваемая схема обеспечивает качество продуктовых потоков не ниже, чем существующая в настоящее время.

Расчет технологических схем выполняли в проектно-проверочном варианте. В качестве исходных данных задавали количество, состав и температуру

исходной смеси, эффективность колонн, давления в аппаратах, содержание основного компонента в дистилляте или кубовом потоке и тарелку питания. В результате расчета получали составы кубового потока и дистиллята, флегмовое число для ректификационной колонны, тепловые нагрузки на куб и дефлегматор, перепад давления в аппаратах и их конструктивные параметры.

Оптимальную тарелку питания определяли так, чтобы нагрузки на кипятильник и конденсатор колонны были минимальными, при поддержании качества продуктовых потоков на заданном уровне (табл. 1). Оптимальные зоны питания для фракционирующего абсорбера были определены нами ранее.

В табл. 2 представлены рабочие параметры аппаратов.

Таблица 1. Оптимальные тарелки питания аппаратов.

Наименование аппарата	Тарелки питания	$Q_{\text{кип}}$, ГДж/ч	$Q_{\text{деф}}$, ГДж/ч
Исходная схема с фракционирующим абсорбером			
Фракционирующий абсорбер К1	21/11	7.30	–
Колонна стабилизации К2	35	10.11	7.99
Пропановая колонна К3	44	4.16	2.48
Бутановая колонна К4	46	2.52	3.76
	Σ	24.09	14.23
Предложенная схема с ректификационной колонной			
Ректификационная колонна К1	36/44	10.13	0.23
Колонна стабилизации К2	24	5.04	8.96
Пропановая колонна К3	47	4.12	2.49
Бутановая колонна К4	45	2.28	3.51
	Σ	21.57	15.19

Таблица 2. Технологические параметры аппаратов

Название колонны	Температура, °С		Давление, МПа		Флегмовое число
	Верх	Низ	Верх	Низ	
Фракционный абсорбер	41.3	120.4	11.5	1.24	–
Ректификационная колонна	14.9	168.8	24	2.5	0.1

Как видно из табл. 2, поток дистиллята из ректификационной колонны выходит с температурой 14.9°С. Для его конденсации нельзя использовать оборотную воду или атмосферный воздух. Поэтому мы решили использовать известный в установках газоразделения продуктов пиролиза метод

конденсации продукта за счет его дросселирования в теплообменнике конденсатора.

На рис. 2 представлена схема организации такого процесса. За счет дросселирования требуется обеспечить количество холода, необходимое для

организации потока флегмы, и нужно определить возможность его получения за счет дросселирования части потока дистиллята.

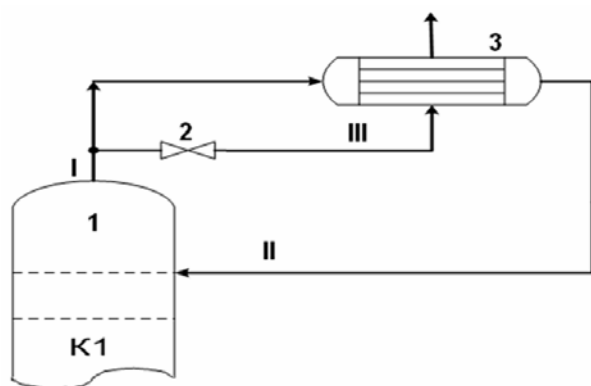


Рис. 2. Схема организации процесса дросселирования.

1 – Ректификационная колонна, 2 – дроссель, 3– холодильник конденсатор,
I – поток дистиллята, II – поток флегмы, III – поток дистиллята после дросселирования.

В соответствии с материальным балансом установки, поток сухого газа из ректификационной колонны К1 равен 1600 кг/ч. В соответствии с расчетом оптимального режима работы аппарата, флегмовое число равно 0.1. Таким образом, мы получаем величину потока дистиллята 1454.5 кг/ч, а потока флегмы – 145.5 кг/ч.

Количество тепла Q_k , которое необходимо для конденсации вышеуказанного потока флегмы, определили как:

$$Q_k = G_f \cdot \Delta H_{исп} = 50.132 \text{ МДж/ч}, \quad (1)$$

где G_f – поток флегмы; $\Delta H_{исп} = 344.66 \text{ кДж/кг}$.

При дросселировании 1454.5 кг/час потока сухого газа с исходного давления 2.4 МПа до 0.1 МПа, его температура снижается до -6°C . Теплоемкость газового потока составляет $2.05 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{C)}$. При допущении о разнице температур хладагента на входе и выходе из теплообменника $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ получили:

$$Q_{т/о} = G_d \cdot C_p \cdot \Delta T = 59.634 \text{ МДж/час}, \quad (2)$$

где G_d – поток дистиллята.

Видно, что за счет дросселирования части потока дистиллята можно обеспечить требуемое количество флегмы.

По данным теплового баланса (табл. 1) нами были рассчитаны энергетические затраты на разделение, которые графически представлены на рис. 3.

Из графика видно, что использование ректификационной колонны для деэтанализации сырья позволит снизить затраты на разделение более, чем на 10%.

Таким образом, в данной работе было рассмотрено два возможных варианта аппаратов для деэтанализации сырья установки АГФУ Куйбышевского НПЗ. Для каждого аппарата были рассчитаны оптимальные рабочие и конструктивные параметры, был произведен расчет энергетических затрат на разделение.

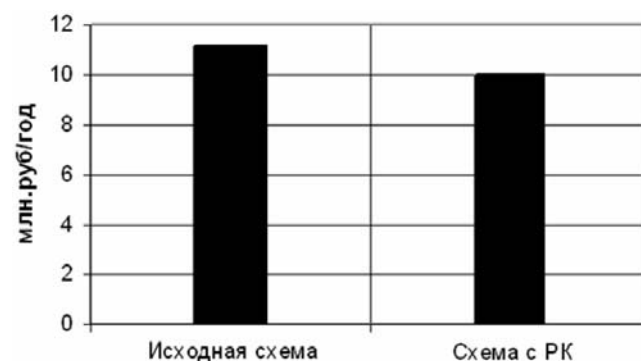


Рис. 3. Диаграмма энергетических затрат. Стоимости энергоносителей взяты за 2005 год.

Показано, что замена фракционирующего абсорбера на ректификационную колонну для деэтанализации сырья установки АГФУ позволит предприятию снизить энергозатраты более, чем на 10%. Таким образом, можно сделать вывод, что предложенная схема разделения является наиболее экономически выгодным процессом.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Эрих, В.Н. Химия и технология нефти и газа / В.Н. Эрих, М.Г. Расина, М.Г. Рудин. – Л.: Химия, 1972. – 464 с.
2. Вольфсон, И.С. Сравнительный анализ схем газоразделения на НПЗ / И.С. Вольфсон, Теляков Э.Ш. // Химия и технология топлив и масел. – 1978. – № 1. – С. 7-10.

ГАЗОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАХЛОРГЕРМАНА С ДИХЛОРПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЛА И ТИОФЕНА В ПРИСУТСТВИИ ГЕКСАХЛОРДИСИЛАНА

Е.А. Чернышев, Г.Н. Яковлева, В.Г. Быковченко*, Н.Г. Комаленкова*, В.Г. Лахтин*

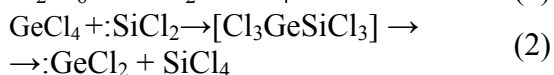
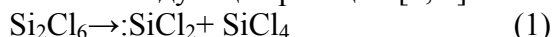
*Государственный научный центр Российской Федерации «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Представлены результаты синтезов с участием *p*- и *o*-дихлорбензолов, 2,5-дихлортиофена, GeCl_4 и Si_2Cl_6 . Определены основные соединения, образующиеся в процессе синтеза. Для синтезов с *o*-дихлорбензолом выявлено тормозящее влияние заместителей в орто-положении на внедрение :GeCl_2 в связь C–Cl.

В последние годы аналоги карбенов (силилены, гермилены) достаточно широко используются для получения разнообразных элементоорганических соединений [1–3]. Использование этих высокореакционных частиц (:SiMe_2 , :SiCl_2 , :GeCl_2 и др.) позволяет проводить синтезы более простыми способами, а в ряде случаев синтезировать вещества, получение которых другими методами затруднено.

Для синтеза германийорганических соединений, многие из которых являются биологически активными соединениями [4], нами было предложено использовать аналог дихлоркарбена – дихлоргермилен :GeCl_2 .

Для получения :GeCl_2 используется бинарная смесь реагентов «тетрахлоргерман–гексахлордисилан». При температуре 450–580°C в этой системе протекают следующие реакции [2, 3]:



Дихлоргермилены являются короткоживущими частицами [1]. Поэтому в синтезе германийорганических соединений для перехвата :GeCl_2 используют обычно неперелетные или галоидсодержащие соединения [2, 3, 5]. Ранее для перехвата дихлоргермиленов и синтеза ароматических соединений германия использовались моноклор-производные ароматических соединений: хлорбензол и

2-хлортиофен [2, 3]. С дихлорзамещенными ароматическими соединениями такие исследования не проводились.

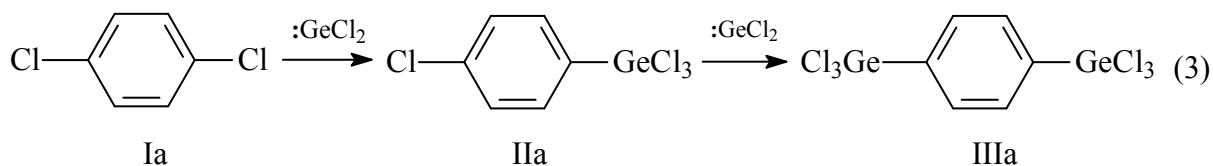
В настоящей работе в качестве исходных соединений взяты *орто*- и *пара*-дихлорбензолы, 2,5-дихлортиофен, а также тетрахлорид германия (GeCl_4) и гексахлордисилан (Si_2Cl_6).

Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с *n*-дихлорбензолом (**Ia**) проводили при 550°C и различном мольном соотношении реагентов в присутствии гексахлордисилана. Результаты опытов представлены в табл. 1 (опыты 1–3). Основными продуктами реакции являются: *n*-хлорфенилтрихлоргерман (**IIa**), 1,4-бис(трихлоргермил)-бензол (**IIIa**) и *n*-хлорфенилтрихлорсилан (**IVa**). В продуктах реакции содержится также SiCl_4 , который образуется по реакции (1) в результате термического распада Si_2Cl_6 .

Было установлено, что соединение (**IIa**), содержащее одну трихлоргермилную группу, образуется с высоким выходом (54.5%) при соотношении исходных реагентов GeCl_4 : **Ia** : Si_2Cl_6 , равном 2 : 2 : 1 (опыт 2, табл. 1). При увеличении в исходной смеси доли *n*-дихлорбензола и GeCl_4 выход соединения (**IIa**) уменьшается до 32.5%. Но одновременно увеличивается до 30% выход соединения (**IIIa**), содержащего в

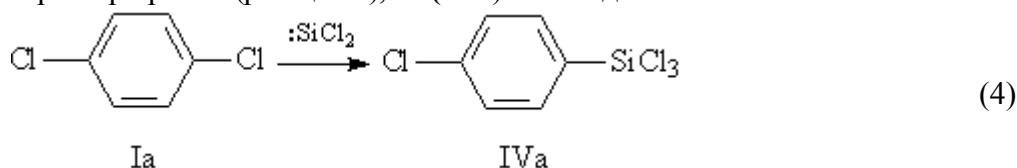
молекуле две трихлоргермилльные группы (опыт 3, табл. 1). Образование германий-органических соединений (**IIa**) и (**IIIa**)

протекает путем последовательного внедрения дихлоргермиленов по связям C-Cl *n*-дихлорбензола:



В условиях термических газофазных реакций дихлорсилилен внедряется не только по связи Ge-Cl тетрахлоргермана (реакция 2),

но и по связи C-Cl *n*-дихлорбензола с образованием *n*-хлорфенилтрихлорсилана (**IVa**) с выходом 3–6%:



Выход же 1,4-бис(трихлорсилил)бензола в условиях изученных опытов (табл. 1) составляет 0.05–0.1%. Следовательно,

внедрение дихлорсилиленов по второй связи C-Cl соединения (**IVa**) происходит в значительно меньшей степени.

Таблица 1. Условия проведения и выходы продуктов реакции тетрахлоргермана с *n*-C₆H₄Cl₂ (**Ia**) и *o*-C₆H₄Cl₂ (**Ib**) в присутствии Si₂Cl₆ (температура реакции 550°C, время реакции 30–40 с).

№ опыта	Дихлорбензол	Мольное соотношение реагентов GeCl ₄ : I : Si ₂ Cl ₆	Выход продуктов реакции ^{a)} , %			(II+III) / IV
			II	III	IV	
1	Ia	1.5 : 2 : 1	40.3	2.1	3.0 ^{b)}	14.1
2	Ia	2 : 2 : 1	54.5	2.5	5.4 ^{b)}	10.6
3	Ia	3 : 3 : 1	32.5	30.0	6.1 ^{b)}	10.2
4	Ib	2 : 2 : 1	16.3	0.2	1.6	10.3
5	Ib	2 : 3 : 1	22.0	0.3	1.8	12.3
6	Ib	3 : 3 : 1	34.2	0.7	3.1	11.2

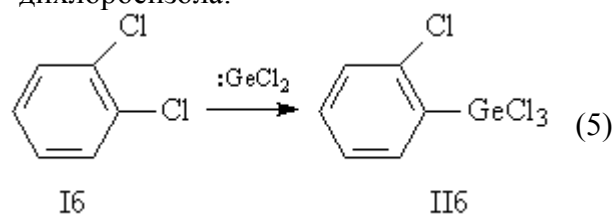
^{a)} В расчете на исходный Si₂Cl₆.

^{b)} Образуется также 1,4-бис(трихлорсилил)бензол с выходом 0.05–0.1%.

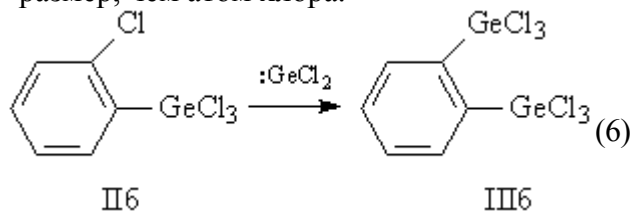
Синтезы с участием *орто*-дихлорбензола (**Ib**) проводили в тех же условиях, что и с *пара*-дихлорбензолом (**Ia**). Результаты приведены в табл. 1 (опыты 4–6). В этих синтезах были получены следующие соединения: *о*-хлорфенилтрихлоргерман (**IIb**), 1,2-бис(трихлоргермил)бензол (**IIIb**) и *о*-хлорфенилтрихлорсилан (**IVb**).

Однако выходы этих соединений оказались меньшими, чем в опытах с *n*-дихлорбензолом (опыты 1–3, табл. 1). С самым малым выходом образовался 1,2-бис(трихлоргермил)бензол – 0.2–0.7%. Снижение выходов германийорганических

соединений (**IIb**)–(**IVb**) в опытах с *о*-дихлорбензолом свидетельствует о большом тормозящем влиянии заместителей в *орто*-положении на реакции внедрения :GeCl₂ и :SiCl₂ в связь C-Cl. Так, в реакции (5) атом хлора в *орто*-положении создает значительные стерические препятствия для внедрения :GeCl₂ по связи C-Cl *орто*-дихлорбензола:



В ещё большей степени пространственное влияние *орто*-заместителя проявляется в последующем внедрении :GeCl_2 в связь $\text{C}-\text{Cl}$ *орто*-хлорфенилтрихлоргермана (реакция 6). В этом соединении *о*-заместитель – трихлоргермилная группа, имеющая больший размер, чем атом хлора.



Очевидно, в результате большого тормозящего влияния трихлоргермилного заместителя на внедрение :GeCl_2 в связь $\text{C}-\text{Cl}$ соединения (II6) реакция (6) протекает с трудом. Поэтому выходы соединения (III6) малы и составляют 0,2–0,7%. Это было подтверждено специально поставленным опытом по взаимодействию соединения (II6) с бинарной смесью $\text{GeCl}_4-\text{Si}_2\text{Cl}_6$ при температуре 550°C . Выход 1,2-бис(трихлоргермил)бензола (III6) составил около 2%.

В опытах с *о*-дихлорбензолом также был получен *о*-(хлорфенил)трихлорсилан (IV6) с выходом 2–3% по реакции, аналогичной реакции (4). Другое кремнийорганическое соединение – 1,2-бис(трихлорсилил)бензол – было обнаружено лишь в следовых количествах.

В табл. 1 приведено также соотношение выходов германийорганических (II+III) и кремнийорганических соединений (IV). Это величина находится в пределах 10–14. Она близка к значению соотношения (II+III) / IV = 9–11, полученному для газофазного взаимодействия тетрахлоргермана и хлорбензола в присутствии гексахлордисилана [5].

Опыты с 2,5-дихлортиофеном (V) проводили при температуре 550°C и различном соотношении исходных реагентов (табл. 2). В этих синтезах основными продуктами реакции являются: 2-трихлоргермил-5-хлортиофен (VI), 2,5-бис(трихлоргермил)тиофен (VII), 2-трихлорсилил-5-хлортиофен (VIII) и 2,5-бис(трихлорсилил)тиофен (IX).

Таблица 2. Условия проведения и выходы продуктов реакции тетрахлоргермана с 2,5-дихлортиофеном (V) в присутствии Si_2Cl_6 (температура реакции 550°C , время реакции 30–40 с).

№ опыта	Мольное соотношение реагентов GeCl_4 : V : Si_2Cl_6	Выход продуктов реакции*, %			
		VI	VII	VIII	IX
1	2 : 2 : 1	31.4	13.0	5.5	31.4
2	3 : 1 : 2	33.5	16.1	2.0	33.5

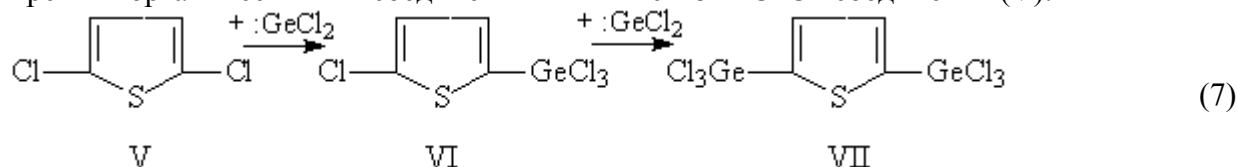
Примечание. *В расчете на исходный Si_2Cl_6

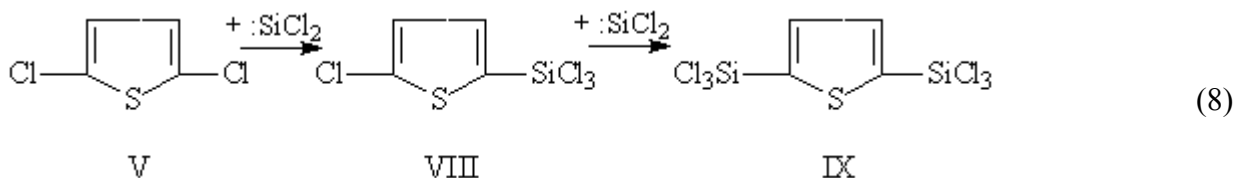
Из данных табл. 2 следует, что выходы соединения (VI) с одной и соединения (VII) с двумя трихлоргермилными группами составляют 31–33% и 13–16% соответственно. Увеличение доли GeCl_4 и Si_2Cl_6 в смеси исходных реагентов в опыте 2 (табл. 2) привело к повышению выхода соединений (VI) и (VII). Суммарный же выход германийорганических соединений (VI) и (VII) составляет 44–49%, а выход кремнийорганических соединений –

6–11%.

Таким образом, и в синтезе с 2,5-дихлортиофеном происходит преимущественное образование германийорганических соединений.

Образование германийорганических соединений (VI), (VII) и кремнийорганических соединений (VIII), (IX) хорошо описывается следующими схемами внедрения :GeCl_2 и :SiCl_2 по связям $\text{C}-\text{Cl}$ соединения (V):





В результате внедрения дихлоргермиленов по связям C–Cl соединения (V) образуются соединения (VI) с одной и соединения (VII) с двумя трихлоргермилными группами. Аналогичное внедрение :SiCl_2 по связям C–Cl дихлортиофенов приводит к образованию соединений (VIII) и (IX). Однако выходы кремнийорганических соединений значительно ниже германийорганических, что объясняется преимущественным реагированием дихлорсилиленов с GeCl_4 по реакции (2), а не с дихлортиофеном (V). Из экспериментальных данных можно сделать вывод о большей склонности 2,5-дихлортиофенов образовывать бис-(трихлоргермил)производные по сравнению с *n*-дихлорбензолом (опыт 2, табл. 1 и опыт 1, табл. 2).

Таким образом, в реакциях GeCl_4 с хлорароматическими соединениями (*o*- и *n*-дихлорбензолом и 2,5-дихлортиофеном) в присутствии гексахлордисилана происходит преимущественное образование германийорганических соединений (табл. 1 и 2).

Экспериментальная часть

Исходные вещества и продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-80 с детектором-катарометром, газ-носитель – гелий (30 мл/мин). Колонки из нержавеющей стали 0.3x200 см были заполнены твердым носителем Chromaton N-AW-DMCS с размером частиц 0.25–0.31 мм; неподвижная фаза – силиконовый эластомер SE-30 (5 масс%). Анализ проводили с программированием температуры колонок от 30 до 250°C со скоростью 12°C/мин. Для идентификации соединений использовали масс-спектрометрический метод. Масс-спектры снимали на масс-спектрометре Agilent 5989 с использованием системы прямого ввода в источник ионов при

ионизирующем напряжении 70 В и температуре 180–200°C. При расшифровке масс-спектров учитывали работы по механизму распада под электронным ударом как германий- и кремнийорганических соединений [6], так и тиофенов [7]. Значения молекулярных масс приводятся для изотопов ^{28}Si , ^{35}Cl , ^{74}Ge .

Взаимодействие пара-дихлорбензола (Ia) с тетрахлоргерманом (X) в присутствии гексахлордисилана (XI). Через кварцевый трубчатый реактор при температуре 550°C и времени пребывания реагентов в зоне реакции 30 с пропускали смесь 8.0 г (2 экв.) соединения (Ia), 10.6 г (~2 экв.) соединения (X) и 6.5 г (1 экв.) соединения (XI). Получили 23.9 г конденсата, при разгонке которого выделили 5.44 г тетрахлорсилана и 6.42 г соединения (X). Остаток перегоняли в вакууме. Получили 9.14 г фракции, содержащей 5.72 г соединения (Ia), 0.31 г соединения (IVa) [m/z 244 (M^+), 209 ($\text{M}-\text{Cl}^+$)], 3.85 г соединения (IIa) [m/z 290 (M^+), 255 ($\text{M}-\text{Cl}^+$)] и 0.26 г соединения (IIIa) [m/z 434 (M^+), 399 (MCl^+)]. В кубе осталось 1.1 г заполимеризованного остатка. Выход соединений (IIa), (IIIa) и (IVa) в расчете на исходное соединение (XI) составил 54.5, 2.5 и 5.4% соответственно. Таким же образом были проведены опыты 1 и 3 при других соотношениях исходных веществ. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Взаимодействие орто-дихлорбензола (Iб) с тетрахлоргерманом (X) в присутствии гексахлордисилана (XI). Через кварцевый трубчатый реактор при температуре 550°C и времени пребывания реагентов в зоне реакции 35 с пропускали смесь 20.6 г (2 экв.) соединения (Iб), 29.3 г (2 экв.) соединения (X) и 18.8 г (1 экв.) соединения (XI). Получили 61.1 г конденсата, при разгонке которого

выделили 18.3 г тетрахлорсилана и 20.1 г соединения (X). Остаток перегоняли в вакууме. Получили 19.5 г фракции, содержащей 15.8 г соединения (I6), 0.27 г соединения (IV6) [m/z 244 (M^+), 209 ($M-Cl$) $^+$], 3.31 г соединения (II6) [m/z 290 (M^+), 255 ($M-Cl$) $^+$] и 0.06 г соединения (III) [m/z 434 (M^+), 399 ($M-Cl$) $^+$]. В кубе осталось 3.3 г заполимеризованного остатка. Выход соединений (II6), (III6) и (IV6) в расчете на исходное соединение (XI) составил 16.3, 0.2 и 1.6% соответственно. Таким же образом были проведены опыты 5 и 6. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Взаимодействие 2,5-дихлортиофена (V) с тетрахлоргерманом (X) в присутствии гексахлордисилана (XI). Через кварцевый трубчатый реактор при температуре 550°C и времени пребывания реагентов в зоне реакции 30 с пропускали смесь 6.9 г (1 экв.) соединения (V), 29.1 г

(3 экв.) соединения (X) и 24.1 г (2 экв.) соединения (XI). Получили 57.3 г конденсата, при разгонке которого выделили 20.4 г тетрахлорсилана и 24.4 г соединения (X). Остаток перегоняли в вакууме. Получили 10.4 г фракции, содержащей 1.86 г соединения (V), 4.06 г соединения (VI) [m/z 296 (M^+), 261 ($M-Cl$) $^+$], 2.94 г соединения (VII) [m/z 440 (M^+), 405 ($M-Cl$) $^+$], 0.21 г соединения (VIII) [m/z 250 (M^+), 215 ($M-Cl$) $^+$] и 0.33 г соединения (IX) [m/z 348 (M^+), 313 ($M-Cl$) $^+$]. В кубе осталось 2.1 г заполимеризованного остатка. Выход соединений (VI), (VII), (VIII) и (IX) в расчете на исходное соединение (XI) составил 33.5, 16.1, 2.0 и 9.4% соответственно. Таким же образом были проведен опыт 1 при других соотношениях исходных веществ. Результаты опытов приведены в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Нефедов, О.М. Химия карбенов / Нефедов О.М., А.И. Иоффе, Л.С. Менчиков – М.: Химия, 1990. – 304 с.
2. Чернышев, Е.А. О термическом образовании дихлоргермилена и его синтетических возможностях / Е.А. Чернышев, Н.Г. Комаленкова, Г.Н. Яковлева // Докл. РАН. – 1994. – Т. 336, вып. 1. – С. 69-70.
3. Чернышев, Е.А. Новое в области газофазного синтеза органохлорпроизводных кремния, германия и олова на основе реакций дихлорсилилена / Е.А. Чернышев, Н.Г. Комаленкова, В.Г. Быковченко // Изв. РАН. Сер.хим. – 1998. – № 6. – С. 1063 -1070.
4. Биологическая активность соединений германия / Э.Я. Лукевиц [и др.] – Рига : Зинатне, 1990. – 191 с.
5. Газофазный синтез фенилтрихлоргермана взаимодействием тетрахлоргермана и хлорбензола в присутствии инициаторов / Е.А. Чернышев [и др.] // Журн. общ. химии. – 1995. – Т. 65, вып. 11. – С. 1869-1872.
6. Сравнение путей масс-спектрометрического распада органохлоргерманов и органохлорсиланов / В.Н. Бочкарев [и др.] // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, вып. 6. – С. 962-997.
7. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

КАЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ МОДЕЛЕЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ АЭРОБНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Г.И. Лапшенков

Нелинейные модели процесса культивирования аэробных микроорганизмов исследованы как управляемые динамические системы. Установлено, что в зависимости от кинетики процесс может иметь несколько режимов образования биомассы (стационарных состояний). По корням характеристического уравнения системы найдены значения степени устойчивости стационарных состояний. Предложено выбирать регламентный режим процесса с учетом его динамических свойств.

Процессы глубинного культивирования аэробных микроорганизмов используются для получения биомассы или последующего биосинтеза биологически активных веществ, аминокислот, витаминов. Интенсивность культивирования ограничивается кинетикой роста микроорганизмов и скоростью массопередачи кислорода из газовой фазы через культуральную жидкость к микроорганизмам. При непрерывном варианте процесс реализуют в емкостных ферментерах с мешалкой [1, 2].

Исследование проводилось методом математического моделирования. Рассматривалось размножение одной популяции аэробных микроорганизмов на одном субстрате при следующих допущениях:

- процесс описывается моделью идеального перемешивания (концентрации компонентов культуральной жидкости во всем рабочем объеме ферментера и в выходном потоке одинаковы, отсутствует агрегация микроорганизмов);
- средний возраст клеток соответствует экспоненциальному участку кривой роста культуры микроорганизмов;
- явления лизиса и стесненности микроорганизмов не учитываются;
- образуются только первичные метаболиты;
- культивирование осуществляется при постоянстве температуры, давления, pH и объема культуральной жидкости;
- экономические коэффициенты по субстрату, кислороду и метаболиту постоянны.

При принятых допущениях математическая модель динамического режима процесса представляет собой систему взаимосвязанных нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений. Модель включает в себя материальные балансы по биомассе, субстрату, кислороду, метаболиту с учетом уравнений кинетики [2, 3, 4]. С целью сокращения числа параметров и обобщения результатов исследования модель процесса была приведена к безразмерной форме [5 – 7]:

$$\frac{dx}{d\tau} = -\delta x + \mu x \quad (1)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \delta(y_0 - y) - \mu x \quad (2)$$

$$\varepsilon \frac{dw}{d\tau} = \varepsilon k(w^p - w) - \mu x \quad (3)$$

$$\frac{du}{d\tau} = -\delta u + b\mu x \quad (4)$$

где x – концентрация биомассы микроорганизмов; y и y_0 – концентрации субстрата в рабочем объеме ферментера и в питательном потоке; w и w^p – текущая и равновесная концентрации кислорода, растворенного в культуральной жидкости; u – концентрация метаболита; k – безразмерный коэффициент массопередачи по кислороду; b – коэффициент ингибирования метаболитом; δ – скорость разбавления; ε – физиологический коэффициент, зависящий от кинетики роста культуры и стехиометрии биореакции; μ – скорость

роста микроорганизмов; τ - безразмерное время.

Из системы уравнений (1) – (4) следует, что ферментер с протекающим в нем процессом культивирования представляет собой управляемую динамическую систему, в которой изменение управляющих воздействий (скорости разбавления δ , показателя sk , учитывающего интенсивность массо-передачи кислорода по границе воздух – культуральная жидкость и концентрации субстрата в питательном потоке y_0) приводит к изменению всех управляемых величин – x , y , w и u . Ферментер является взаимосвязанной системой с 12-ю информационными каналами прохождения сигналов.

Стационарные состояния процесса культивирования находили приравнением к нулю производных в левой части уравнений (1) – (4). Процесс имеет несколько стационарных состояний (особых точек). Отметим, что первое (тривиальное) решение имеет вид:

$$x = 0, y = y_0, w = w^p, u = 0 \quad (5)$$

Оно характеризует режим вымывания микроорганизмов из ферментера при больших скоростях разбавления $\delta (\delta \geq \delta_B)$, где δ_B - скорость вымывания биомассы из ферментера. Характерной особенностью культивирования является наличие нескольких режимов образования биомассы при одних и тех же условиях протекания. Одни из них устойчивы, другие – неустойчивы. Для устойчивых режимов образования биомассы продуктивность процесса π определялась по равенству

$$\pi = \delta x \quad (6)$$

Исследование стационарных состояний на асимптотическую устойчивость «в малом», то есть только в небольшой окрестности, проводилось последовательно для каждого стационарного состояния по первому методу Ляпунова [8 – 10]. Устойчивость определялась по линеаризованной математической модели в отклонениях посредством нахождения матрицы свободного движения системы A ,

составления характеристического уравнения системы

$$\det(A - \lambda I) = 0 \quad (7)$$

и вычисления его корней λ . Здесь I – единичная матрица. Только при отрицательности действительных частей всех корней характеристического уравнения соответствующее стационарное состояние асимптотически устойчиво. Если хотя бы один корень характеристического уравнения имеет положительную действительную часть, то стационарное состояние неустойчиво.

Насколько устойчиво стационарное состояние процесса культивирования оценивали по его степени устойчивости [11], которая характеризует время свободного движения динамической системы, то есть, время возвращения процесса культивирования в стационарное состояние, если он предварительно был выведен из этого состояния кратковременным возмущающим воздействием, что всегда имеет место в условиях промышленной эксплуатации ферментера. Степень устойчивости определяется наименьшим по модулю отрицательным корнем характеристического уравнения системы, так как соответствующая ему составляющая свободного движения с наименьшей скоростью устремляется к стационарному состоянию и именно она характеризует время успокоения процесса.

Степень устойчивости стационарного состояния процесса зависит от значений управляющих переменных. При изменении последних (например, δ) степень устойчивости изменяется и может быть определена по одному корню характеристического уравнения, если зависимость $\lambda = f(\delta)$ имеет экстремальный вид, или по двум корням, если зависимости $\lambda_i = f(\delta)$, где $i=1,2$, пересекаются. Значение δ , при котором инерционность процесса минимальна, а степень его устойчивости имеет максимальное значение, обозначим через δ_λ .

При лимитировании субстратом и кислородом и отсутствии ингибирующего

влияния метаболита математическая модель процесса включает в себя только балансовые уравнения (1)-(3). Кинетика процесса при таких условиях описывается двухфакторной мультипликативной зависимостью [12, 13].

$$\mu = \frac{y}{y+1} \cdot \frac{w}{1+w} \quad (8)$$

В этом случае второе решение, соответствующее режиму образования биомассы, находили по равенствам

$$\left. \begin{aligned} x &= 0,5 \left(p - \sqrt{p^2 - 4q} \right) \\ y &= y_0 - x \\ w &= w^p - \frac{\delta}{\varepsilon k} \cdot x \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где

$$p = \left(y_0 - \frac{\delta}{1-\delta} \right) + \frac{\varepsilon k}{\delta} \left(w^p - \frac{\delta}{1-\delta} \right),$$

$$q = \frac{\varepsilon k}{\delta(1-\delta)} (1 + y_0)(1 + w^p)(\delta_B - \delta).$$

Границу между режимами вымывания и образования биомассы определяет скорость вымывания микроорганизмов из рабочего объема ферментера δ_B , вычисляемая по зависимости

$$\delta_B = y_0 w^p / [(1 + y_0)(1 + w^p)] \quad (10)$$

Влияние скорости разбавления δ (величины, обратной времени пребывания культуральной жидкости в ферментере, – основной управляющей переменной) на концентрации биомассы x , субстрата y и кислорода w в объеме культуральной

жидкости ферментера показано на рис. 1. При малых δ образование биомассы лимитируется низкими значениями концентрации субстрата.

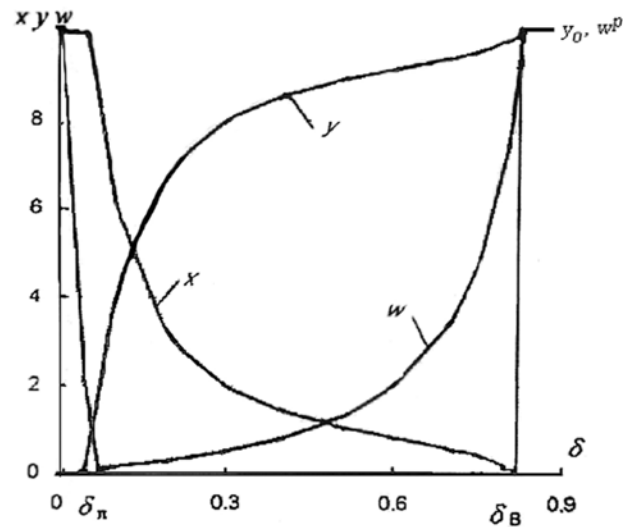


Рис.1. Зависимости концентраций биомассы x , субстрата y , кислорода w в объеме культуральной жидкости от скорости разбавления δ при лимитировании субстратом и кислородом ($y_0=10$, $w^p=10$, $\varepsilon k=0.0625$).

По мере увеличения δ концентрация x монотонно уменьшается, а концентрация y – возрастает. При $\delta = \delta_c = 0.8264$ все клетки микроорганизмов вымываются потоком культуральной жидкости из ферментера, концентрация x принимает нулевое значение, то есть реализуется режим вымывания. Экстремальный вид зависимости $w=f(\delta)$ свидетельствует о том, что скорость массопереноса кислорода, поступающего с аэрирующим воздухом в культуральную среду, является лимитирующим фактором процесса.

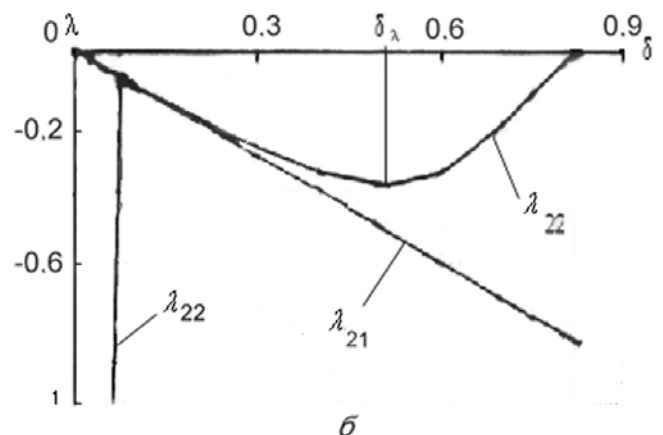
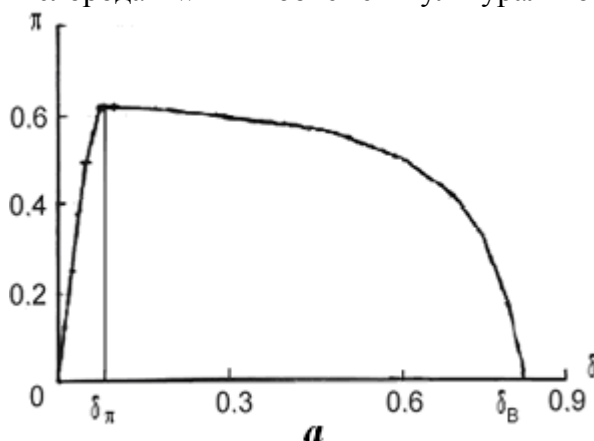


Рис. 2. Зависимости продуктивности процесса π (а) и корней характеристического уравнения λ_{21} и λ_{22} (б) от скорости разбавления δ при лимитировании субстратом и кислородом ($y_0=10$, $w^p=10$, $\varepsilon k=0.0625$).

Зависимость производительности по целевому продукту π от скорости разбавления δ имеет экстремальный характер (рис. 2 а). С увеличением δ производительность сначала монотонно возрастает от нуля при $\delta = 0$ (периодический процесс), достигает максимума при $\delta = \delta_{\pi} = 0.08$, а затем уменьшается до нуля при $\delta = \delta_{\epsilon}$.

Устойчивость стационарных состояний находилась по матрице свободного движения системы размером (3×3) , элементами которой являются выражения первых производных правых частей уравнений (1) – (3) по соответствующим координатам (x, y, w) пространства состояния:

$$\begin{aligned} a_{11} &= 0 & a_{12} &= \frac{\delta x}{y(1+y)} & a_{13} &= \frac{\delta x}{w(1+w)} \\ a_{21} &= -\delta & a_{22} &= -\frac{\delta x}{y(1+y)} - \delta & a_{23} &= -\frac{\delta x}{w(1+w)} \\ a_{31} &= -\delta & a_{32} &= -\frac{\delta x}{y(1+y)} & a_{33} &= -\frac{\delta x}{w(1+w)} - \epsilon k \end{aligned}$$

Для первого стационарного состояния корни характеристического уравнения (7) вычислялись по равенствам

$$\lambda_{11} = -\delta, \quad \lambda_{12} = \delta_B - \delta, \quad \lambda_{13} = -k, \quad (11)$$

а для второго стационарного состояния -

$$\lambda_{21} = -\delta, \quad \lambda_{2i} = -0,5(b \pm \sqrt{b^2 - 4c}), \quad (12)$$

($i=2, 3$)

$$\text{где } b = \frac{\delta x}{y(1+y)} + \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{\delta x}{w(1+w)} + k$$

$$c = \frac{1}{\epsilon} \cdot \delta \cdot \frac{\delta x}{w(1+w)} + k \frac{\delta x}{y(1+y)}$$

Первый индекс корня характеристического уравнения соответствует номеру стационарного состояния, второй индекс - порядковому номеру корня.

Было установлено, что первое стационарное состояние, соответствующее режиму вымывания биомассы, неустойчиво в области $0 < \delta < \delta_{\epsilon}$ и устойчиво при $\delta > \delta_{\epsilon}$, а второе, соответствующее режиму образования биомассы, устойчиво в области $0 < \delta < \delta_{\epsilon}$ и неустойчиво при $\delta > \delta_{\epsilon}$. Поэтому при конкретных рабочих

условиях процесс может находиться только в одном из стационарных состояний.

Степень устойчивости режима образования биомассы находилась по зависимостям корней характеристического уравнения λ_{21} и λ_{22} от скорости разбавления δ , изменяющейся в диапазоне от 0 до δ_{ϵ} (рис. 2 б). В соответствии с характером этих кривых максимальное значение степени устойчивости определялось в области $|\lambda_{22}| < |\lambda_{21}|$ по наибольшему модулю корня λ_{22} . Было установлено, что максимальное по модулю значение корня $\lambda_{22} = 0.38$ и находится при $\delta_{\lambda} = 0.51$. Отметим, что значение δ_{π} намного меньше, чем δ_{λ} .

При ингибировании субстратом и лимитировании кислородом математическая модель процесса включает в себя только уравнения (1) – (3) при условии, что кинетика процесса описывается зависимостью [14]

$$\mu = \frac{y}{1+y+\gamma y^2} \cdot \frac{w}{1+w} \quad (13)$$

где γ – коэффициент ингибирования по субстрату.

Режиму образования биомассы в этом случае соответствуют второе и третье решения, которые находят из уравнения

$$\left. \begin{aligned} ax^3 + bx^2 + cx + d &= 0 \\ y &= y_0 - y \\ w &= w^p - \frac{\delta}{\epsilon k} x \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} a &= \frac{\delta}{1-\delta} \gamma, \\ b &= 1 - \frac{\delta}{1-\delta} \gamma \left[\frac{\epsilon k}{\delta} (1+w^p) + 2y_0 \right], \\ c &= \left(y_0 - \frac{\delta}{1-\delta} \right) + \frac{\epsilon k}{\delta} \left(w^p - \frac{\delta}{1-\delta} \right) - \\ &\quad - \frac{\delta}{1-\delta} \gamma y_0 \left[2 \frac{\epsilon k}{\delta} (1+w^p) + y_0 \right], \\ d &= \frac{\epsilon k}{\delta} \frac{1}{1-\delta} (1+w^p) (1+y_0 + \gamma y_0^2) (\delta_{\lambda} - \delta). \end{aligned}$$

Отметим, что при $\gamma=0$ из системы уравнений (14) можно получить систему (9). Скорость вымывания рассчитывали по уравнению

$$\delta_B = y_0 w^p / [(1 + y_0 + \gamma y_0^2)(1 + w^p)] \quad (15)$$

а максимальное значение скорости разбавления δ_1 определяли из кинетической зависимости популяции микроорганизмов (13).

Процесс имеет три области культивирования с различным количеством стационарных состояний (рис. 3). Области разграничены двумя бифуркационными значениями δ : δ_e и δ_1 - максимальной скоростью разбавления, при которой уже невозможен рост биомассы (причем $\delta_1 > \delta_e$). При малых значениях скорости разбавления δ ($\delta < \delta_e$) процесс имеет два стационарных состояния: первое из них соответствует режиму вымывания биомассы, а второе - режиму образования биомассы. В диапазоне $\delta_e < \delta < \delta_1$ появляется третье стационарное состояние, а при значениях $\delta > \delta_1$ второе и третье стационарные состояния исчезают.

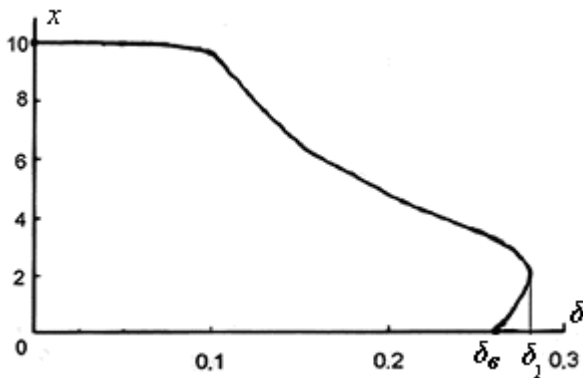


Рис.3. Зависимости концентраций биомассы x в объеме культуральной жидкости от скорости разбавления δ при ингибировании субстратом ($y_0=10$, $w^p=16$, $\varepsilon k=0.0625$, $\gamma=0.25$).

Характер устойчивости стационарных состояний процесса находился в последовательности, изложенной выше. Характеристическое уравнение системы после преобразований было представлено в виде:

$$\det \begin{pmatrix} -\lambda & a_{12} & a_{13} \\ -\delta - \lambda & -\delta - \lambda & 0 \\ -\delta - \lambda & 0 & -\varepsilon k - \varepsilon \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (16)$$

где $a_{12} = \delta x \left(\frac{1}{y} - \frac{1+2\gamma}{1+y+\gamma y^2} \right)$, $a_{13} = \frac{\delta x}{w(1+w)}$.

Корни характеристического уравнения для первого стационарного состояния также были равны

$$\lambda_{11} = -\delta, \lambda_{12} = \delta_B - \delta, \lambda_{13} = -k, \quad (17)$$

а для 2-го и 3-го стационарных состояний определялись по зависимостям

$$\lambda_{21} = -\delta, \lambda_{2i} = -0.5(b \pm \sqrt{b^2 - 4c}), \quad i=2,3 \quad (18)$$

где $b = \frac{\delta x}{y} - \frac{\delta x(1+2\gamma)}{1+y+\gamma \cdot y^2} + \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\delta x}{w(1+w)} + k$

$$c = \frac{1}{\varepsilon} \delta \frac{\delta x}{w(1+w)} + k \left[\frac{\delta x}{y} - \frac{\delta x(1+2\gamma)}{1+y+\gamma \cdot y^2} \right]$$

Первое состояние неустойчиво при $0 < \delta < \delta_e$ и устойчиво при $\delta > \delta_e$, второе - устойчиво при значениях δ в интервале $0 < \delta < \delta_1$, а третье - неустойчиво при любых δ . При $\delta = \delta_1$ возникает сложное состояние равновесия «седло - устойчивый узел». Это обуславливает способность системы переходить из одного устойчивого состояния в другое, имеет место катастрофа типа «сборка». Так при нахождении в режиме образования биомассы (во втором состоянии) и при возрастании скорости разбавления до значений, превышающих δ_1 , процесс культивирования срывается в режим вымывания микроорганизмов (в 1-е состояние). Для входа в режим образования биомассы (во 2-е состояние) скорость разбавления следует понизить до величины δ_e . Из 3-го (неустойчивого) состояния процесс культивирования всегда будет устремляться либо в 1-е, либо во 2-е устойчивое состояние при изменениях технологических переменных: скорости разбавления δ , начальной концентрации субстрата y_0 , коэффициента массопередачи k и др. Таким образом, поведение культиватора аналогично работе инерционного релейного устройства с зоной нечувствительности.

Производительность процесса по биомассе π в зависимости от δ имеет экстремальный характер (рис. 4 а). С

увеличением δ производительность сначала возрастает до максимального значения, равного 0.9808 при $\delta_\pi=0.1144$, а затем уменьшается до значения 0.5464 при $\delta_1=0.2802$, после чего продолжает падать

до нуля при $\delta = \delta_e = 0.2614$. На интервале $\delta_e < \delta < \delta_1$ зависимость $\pi = f(\delta)$ имеет две ветви: верхняя соответствует устойчивому стационарному состоянию, а нижняя – неустойчивому.

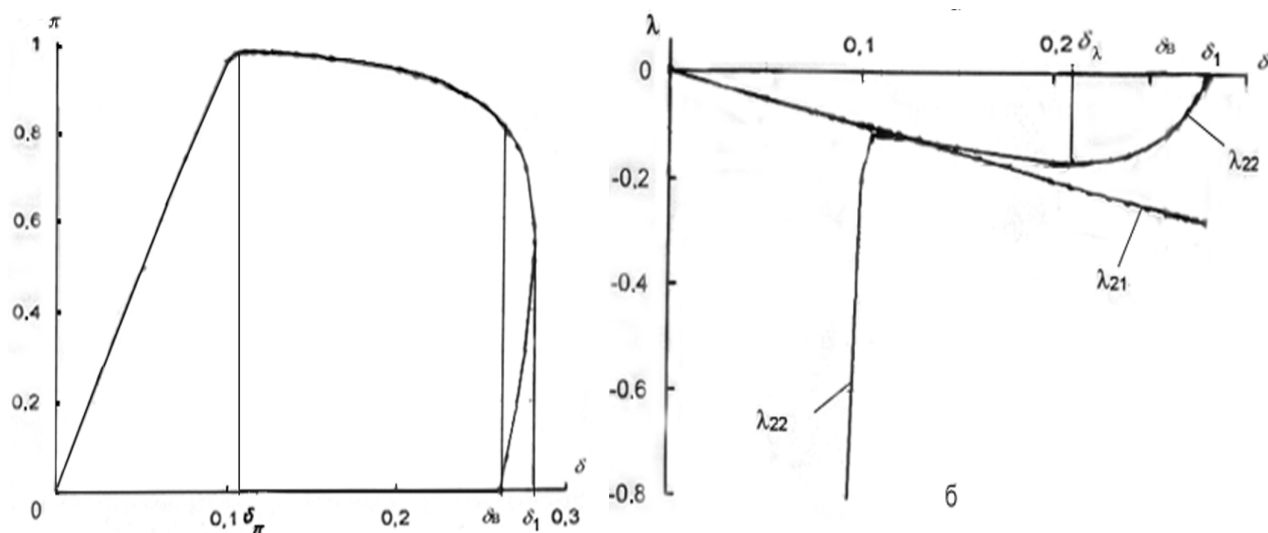


Рис.4. Зависимости продуктивности процесса π (а) и корней характеристического уравнения λ_{21} и λ_{22} (б) от скорости разбавления δ при ингибировании субстратом ($y_0=10$, $w^p=10$, $\varepsilon k=0.0625$, $\gamma=0.25$).

Зависимости корней λ_{21} и λ_{22} характеристического уравнения (16) от скорости разбавления δ показаны на рис. 4 б. Максимальная степень устойчивости 2-го стационарного состояния, как и в предыдущем случае, оценивалась по наибольшему модулю корня λ_{22} , равному 0.1674, которое находилось при $\delta_\lambda=0.21$. При этом также сохранилось неравенство $\delta_\pi < \delta_\lambda$.

При ингибировании субстратом и метаболитом математическая модель процесса состоит из уравнений (1) – (4), дополненных кинетической зависимостью [15].

$$\mu = \frac{y}{1+y+\gamma \cdot y^2} \cdot \frac{w}{1+w} \cdot \frac{1}{1+u} \quad (19)$$

Стационарные состояния, соответствующие режиму размножения и роста биомассы, рассчитывались по уравнениям

$$\delta = 0.5 \left\{ \left[\frac{\varepsilon k (1 + w^p)}{x} + D \right] - \sqrt{\left[\frac{\varepsilon k (1 + w^p)}{x} + D \right]^2 - 4 \frac{\varepsilon k w^p}{x} D} \right\} \quad (20)$$

$$y = y_0 - x$$

$$w = w^p - \frac{\delta x}{\varepsilon k}$$

$$u = bx$$

где $D = (y_0 - x) / [(1 + y_0 - x + \gamma(y_0 - x)^2)(1 + bx)]$

При разных условиях протекания процесса культивирования по этим уравнениям может быть найдено от одного до трех стационарных состояний.

Скорость вымывания в данном случае рассчитывали по равенству (15).

Для исследования устойчивости стационарных состояний процесса культивирования было составлено характеристическое уравнение и приведено к виду

$$\det \begin{pmatrix} -\delta - \lambda & -\delta - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & -\delta - \lambda & \varepsilon k + \varepsilon \lambda & 0 \\ -a_{11} & -a_{12} & -a_{13} - \varepsilon k - \varepsilon \lambda & -a_{14} \\ 0 & 0 & -b\varepsilon k - b\varepsilon \lambda & -\delta - \lambda \end{pmatrix} = 0, \quad (21)$$

где

$$\begin{aligned} a_{11} &= yw / [(1 + y + \gamma^2)(1 + w)(1 + u)] \\ a_{12} &= (1 - \gamma^2)wx / [(1 + y + \gamma^2)^2(1 + w)(1 + u)] \\ a_{13} &= yx / [(1 + y + \gamma^2)(1 + w)^2(1 + u)] \\ a_{14} &= -xyw / [(1 + y + \gamma^2)(1 + w)(1 + u)^2] \end{aligned}$$

Характеристическое уравнение (21) имеет четыре корня. Разложение его определителя на сомножители показало, что 1-й и 4-й корни характеристического уравнения равны $\lambda_1 = \lambda_4 = -\delta$.

При ингибировании субстратом и метаболитом наблюдается четыре области культивирования, разграниченных бифуркационными значениями δ_e , δ_1 и δ_2

(рис. 5). При интенсивном ингибировании метаболитом наблюдается следующее соотношение этих значений - $0 < \delta_2 < \delta_1 < \delta_e$ (рис. 5, а). На интервале от 0 до δ_2 существуют два стационарных состояния: первое, при котором наблюдается режим вымывания, - неустойчиво, а второе соответствует устойчивому режиму образования биомассы.

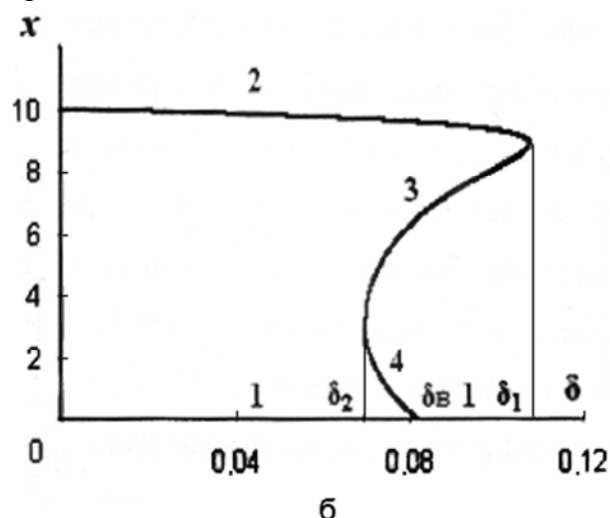
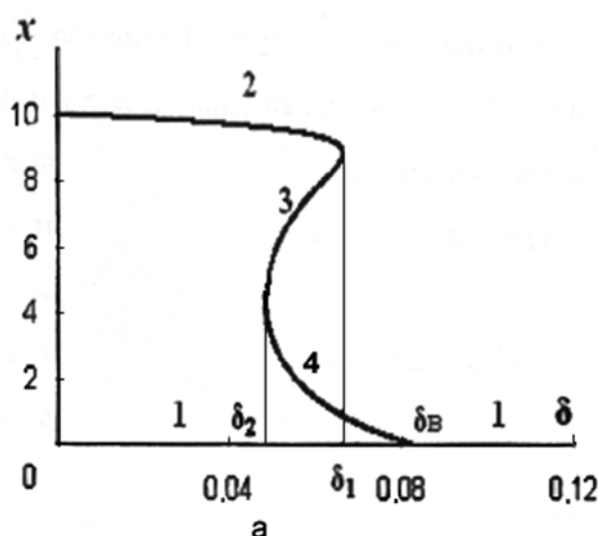


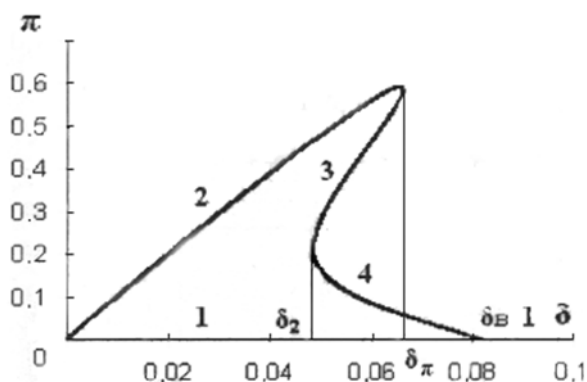
Рис.5. Зависимости концентраций биомассы x в культуральной жидкости от скорости разбавления δ при ингибировании субстратом и метаболитом ($y_0=10$, $w^0=10$, $\varepsilon k=1$, $\gamma=1$, $b=0.4$ (а), $b=0.2$ (б)); числа у кривых – порядковый номер стационарного состояния.

На участке от δ_2 до δ_1 имеется четыре стационарных состояния, два из которых (2 и 4) устойчивы, а два других (1 и 3) – неустойчивы; при сколь угодно малом возмущении процесс из 3-го состояния устремляется в одно из устойчивых, а из 1-го – в 4-е устойчивое состояние. На интервале скоростей разбавления $\delta_1 - \delta_e$ наблюдается два стационарных состояния: неустойчивое (1) и устойчивое (4). При

скоростях разбавления $\delta > \delta_e$, т.е. при малом времени пребывания культуральной жидкости в ферментере, остается только первое устойчивое состояние. Таким образом, при значениях $0 < \delta < \delta_2$ и $\delta > \delta_1$ возможно одно стационарное состояние; в области $\delta_2 < \delta < \delta_1$ принципиально могут быть два устойчивых стационарных состояния

ферментера, одно из которых соответствует высокой, а другое – низкой концентрации биомассы; предыстория процесса определяет, какое из этих состояний реализуется в текущий момент времени. Анализ показал, что при скоростях разбавления δ_1 и δ_2 процесс культивирования имеет сложные состояния равновесия типа «седло – устойчивый узел», из которых процесс может срывать в другие устойчивые состояния в соответствии с катастрофой типа «сборка». Аналогичным образом можно проанализировать смену стационарных состояний при небольшой степени ингибирования процесса метаболитом (рис. 5 б).

Зависимость производительности процесса $\pi = f(\delta)$ имеет экстремальный характер с максимумом при $\delta = \delta_\pi = 0.064$ (рис. 6 а). Отметим, что при более сложной кинетической зависимости модели величина δ_π принимает меньшие значения.



На рис. 6 б приведены зависимости корней λ_{21} и λ_{22} характеристического уравнения (21) от δ . Максимальная степень устойчивости 2-го стационарного состояния, находилась по координатам пересечения зависимостей $\lambda_{21}=f(\delta)$ и $\lambda_{22}=f(\delta)$. Численно она равна $|\lambda_{22}| = |\lambda_{21}| = 0.064$ при значении $\delta_\lambda = 0.064$. Таким образом, при принятых условиях проведения процесса режимы максимальной производительности и максимальной степени устойчивости совпали.

Рабочий режим стадии культивирования аэробных микроорганизмов обычно выбирается из условия устойчивого образования биомассы при максимальной производительности процесса. При этом инерционные свойства процесса как динамической системы игнорируются; не учитывается, как быстро процесс возвращается в заданное стационарное состояние, не учитывается степень его устойчивости.

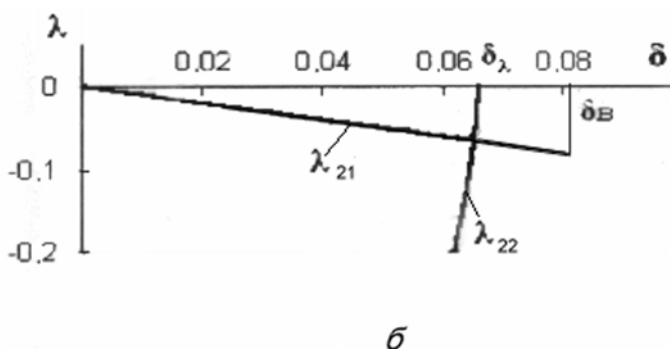


Рис.6. Зависимости продуктивности процесса π (а) и корней характеристического уравнения λ_{21} и λ_{22} (б) от скорости разбавления δ при ингибировании субстратом и метаболитом ($v_0=10$, $w^p=10$, $\varepsilon k=1$, $\gamma=1$, $b=0.4$).

Был проведен выбор оптимального режима описанных выше процессов культивирования с учетом степени устойчивости. Установлено, что в первых двух случаях значения δ_π и δ_λ не совпадают ($\delta_\pi < \delta_\lambda$). Это позволило сделать вывод, что при выборе оптимального режима протекания процесса скорость разбавления δ необходимо устанавливать в интервале между значениями δ_π и δ_λ , а конкретное

значение выбирать с учетом весовых коэффициентов, определяемых методом экспертных оценок.

Анализ влияния коэффициента массопередачи кислорода $\varepsilon \cdot k$ (второй управляющей величины) и y_0 (третьего управления) показал, что при различных вариантах кинетических зависимостей, статические характеристики имеют аналогичный вид, но отличаются количественно. Такой же вывод можно сделать и о степени устойчивости процесса.

Было установлено, что с усложнением кинетики степень устойчивости процесса принимает меньшие значения, а максимальная степень устойчивости достигается при меньших величинах скорости разбавления δ_λ .

Приведенные результаты следует учитывать при выборе оптимального режима процесса культивирования при различной кинетике и разных технологических особенностях проведения процесса.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кантере, В.М. Теоретические основы технологии микробиологических производств / В.М. Кантере. – М. : Агропромиздат, 1990. – 272 с.
2. Бейли, Дж. Основы биохимической инженерии / Дж. Бейли, Д. Оллис – М. : Мир, 1989. – Т. 1, – 692 с., Т. 2, – 590 с.
3. Баснакьян, И.А. Математическое описание основных закономерностей процесса культивирования микроорганизмов / И.А. Баснакьян, В.В. Бирюков, Ю.М. Крылов // Итоги науки и техники. Микробиология. – 1976. – Т.5. – С. 5-75.
4. Романовский, Ю.М. Математическое моделирование в биофизике / Ю.М. Романовский, Н.В. Степанова, Д.С. Чернавский. – М.: Наука, 1975. – 343 с.
5. Лапшенков, Г.И. Динамика биотехнологического процесса в условиях множественности стационарных состояний / Г.И. Лапшенков, Л.Ю. Харитоновна // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 2. – С. 185-191.
6. Харитоновна, Л.Ю. Степень устойчивости культивирования аэробных микроорганизмов при ингибировании субстратом / Л.Ю. Харитоновна, Г.И. Лапшенков, Т.В. Зиновкина // Ученые записки МИТХТ. – 2003. – вып. 7. – С. 74 - 77.
7. Лапшенков, Г.И. Качественный анализ культивирования микроорганизмов при ингибировании субстратом и метаболитом / Г.И. Лапшенков, Т.В. Зиновкина, А.В. Новоселов // Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-16) : труды 16-й Междунар. научн. конф., С.-Пб., 2003. – С.Петербург, 2003. – Т. 1. – С. 170 - 173.
8. Ляпунов, А.М. Общая задача об устойчивости движения / А.М. Ляпунов. М.-Л. : Гостехиздат, 1950. – 472 с.
9. Вольтер, Б.В. Устойчивость режимов работы химических реакторов / Б.В. Вольтер, И.Е. Сальников. – М.: Химия, 1981. – 200 с.
10. Теория автоматического управления. Ч.2. / Под ред. А.В. Нетушила. – М.: Высшая школа, 1972. – 432 с.
11. Цыпкин, Я.З. О степени устойчивости линейных систем / Я.З. Цыпкин, П.В. Бромберг // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. –1945. – № 2. – С. 1163 – 1168.
12. Ryder, D.N. Model for the growth of aerobic microorganisms under oxygen limiting conditions / D.N. Ryder, C.G. Sinclair // Biotechnology and bioengineering. – 1972. – Vol. 14, № 5. – P. 787- 798.
13. Sinclair, C.G. Models for the continuous culture of microorganisms under both oxygen and carbon limiting conditions / C.G. Sinclair, D.N. Ryder // Biotechnology and bioengineering. – 1975. – Vol. 17, № 3. – P. 375 - 398.
14. D'Adamo, P.D. Analysis of growth data with inhibitory carbon source / P.D. D'Adamo, A.F. Rozich, J.R. Gaudy // Biotechnology and bioengineering. – 1984. – Vol. 26, № 4. – P. 397- 402.
15. Паников, Н.С. Кинетика роста микроорганизмов. Общие закономерности и экологические приложения / Н.С. Паников. – М. : Наука, 1991. – 309 с.

УРАВНЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ВЕКТОРНОГО ПОЛЯ НОД И СКАЛЯРНОГО ПОЛЯ ТЕМПЕРАТУР (ДАВЛЕНИЙ) В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ-ПАР

Л.А.Серафимов, А.К.Фролкова, Т.В.Челюскина

Представлен вывод фундаментального уравнения, связывающего векторное поле нод жидкость-пар и скалярное поле равновесных температур (или давлений) в двухфазных многокомпонентных системах.

Для анализа особенностей дистилляции и ректификации многокомпонентных неидеальных, в том числе азеотропных смесей необходим этап качественного исследования этих процессов, который базируется на использовании уравнения, связывающего изменение температуры (при постоянном давлении) или давления (при постоянной температуре), состава одной из фаз и ноды гетерогенного равновесия [1, 2]. Такое уравнение часто называют уравнением фазового обмена или уравнением фазового равновесия, хотя фактически оно содержит в качестве составляющих фазовый эффект химических потенциалов и фазовый эффект энтропии при изобарических условиях или фазовый эффект объема при изотермических условиях. Математически уравнения, приведенные в [1, 2], являются билинейной формой, образованной вектором равновесной ноды и бесконечно малым вектором изменения состава. Скалярная величина билинейной формы представляет собой произведение энтропии (или объема) фазового перехода на дифференциал температуры (или давления). Вывод этого уравнения для бинарных смесей предложен Ван-дер-Ваальсом [3] и подробно изложен в работе [4].

Уравнение было распространено Шрайнемакерсом на трехкомпонентные смеси. На основе этого уравнения Шрайнемакерс сформулировал правило, носящее его имя, и представил первую классификацию фазовых портретов трехкомпонентных систем [5, 6].

На многокомпонентные системы уравнение обобщено А.В.Сторонкиным, поэтому справедливо называть его уравнением Ван-дер-Ваальса-

Шрайнемакерса-Сторонкина. Вывод уравнения осуществлен в [1] преобразованием уравнения g-потенциала Гиббса, в [7] – сочетанием уравнений нулевого потенциала (Ψ) двух равновесных фаз. Согласно выводу [7], рассматриваемое уравнение есть ни что иное как представление разности нулевых потенциалов в несобственных координатах – координатах потенциала Гиббса [8].

Уравнение, полученное Сторонкиным для n-компонентной смеси, имеет при постоянном давлении следующий вид:

$$-\Delta S^{LV} dT = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik} dx_k \quad (1)$$

Здесь ΔS^{LV} — изменение энтропии при фазовом дифференциальном переходе бесконечно малого количества смеси из жидкости (L) в пар (V), равное

$$\Delta S^{LV} = s^V - s^L - \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial s^L}{\partial x_i}$$

$$g_{ik} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_k} \quad \text{— вторая производная g-}$$

потенциала; y и x — составы равновесных паровой и жидкой фаз, соответственно.

Уравнение (1) отнесено к изменению состава жидкой фазы $d\bar{x}$. Аналогичное уравнение может быть записано относительно изменения состава паровой фазы $d\bar{y}$.

Уравнение Ван-дер-Ваальса-Шрайнемакерса-Сторонкина универсально и содержит всю информацию о гетерогенном равновесии двухфазной системы [8], однако его использование для исследования качественных особенностей стационарного температурного поля (или поля давлений) и векторного поля нод в

смесях, содержащих более трех компонентов, наталкивается на определенные математические трудности. Поэтому, по нашему мнению, в ряде случаев удобнее пользоваться уравнением, представленным в работах [10, 11] и проанализированным в [12].

Для вывода рассматриваемого уравнения может быть использована любая из характеристических функций, записанная для двух фаз. Вместе с тем, наиболее краткий вывод получается с помощью нулевого потенциала. Рассмотрим подробно этот вывод для случая постоянного давления.

Уравнения нулевого потенциала для равновесных паровой и жидкой фаз записываются в виде [13]:

$$\Psi^V = S^V dT^V + \sum_{i=1}^n y_i d\mu_i^V \quad (2)$$

$$\Psi^L = S^L dT^L + \sum_{i=1}^n x_i d\mu_i^L \quad (3)$$

где μ_i - химический потенциал I-ого компонента в фазах.

В условиях фазового равновесия при $P = \text{const}$

$$dT^V = dT^L = dT$$

$$d\mu_i^V = d\mu_i^L = d\mu_i$$

Вычитая из уравнения (2) уравнение (3), получим:

$$(S^V - S^L) dT + \sum_{i=1}^n (y_i - x_i) d\mu_i = 0 \quad (4)$$

Или с учетом равенства суммы концентраций всех компонентов в фазах единице, имеем:

$$(S^V - S^L) dT + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) d(\mu_i - \mu_n) = 0 \quad (5)$$

Число степеней свободы открытой двухфазной n-компонентной системы при постоянном давлении согласно правилу фаз Гиббса равно n-1. Следовательно, независимыми в уравнении (5) являются n-1 концентрация любой из фаз, например, жидкой. В связи с этим дифференциал температуры может быть выражен как скалярное произведение градиента температуры на вектор изменения состава жидкой фазы, т.е.:

$$dT = \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial T}{\partial x_k} dx_k \quad (6)$$

Используя (5) и (6), получим:

$$(S^V - S^L) \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial T}{\partial x_k} dx_k + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) d(\mu_i - \mu_n) = 0 \quad (7)$$

С другой стороны, дифференциал разности химических потенциалов также можно представить в виде скалярного произведения градиента этой разности на вектор изменения состава. При этом необходимо учитывать, что каждый химический потенциал является при постоянном давлении функцией состава и температуры. В свою очередь, температура согласно (6) зависит от состава. Поэтому

$$d(\mu_i - \mu_n) = \varphi[\bar{x}, T(\bar{x})].$$

С учетом приведенных выкладок второе слагаемое в уравнении (7) имеет вид:

$$\sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) d(\mu_i - \mu_n) = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial x_k} dx_k + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x_k} dx_k \quad (8)$$

Сочетая (7) и (8), получим:

$$\left[S^V - S^L + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial T} \right] \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial T}{\partial x_k} dx_k + \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial x_k} dx_k = 0 \quad (9)$$

$$\text{где } \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial T} = \frac{\partial^2 g^L}{\partial x_i \partial T} = - \frac{\partial S^L}{\partial x_i} \quad (10)$$

$$\frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial x_k} = \frac{\partial^2 g^L}{\partial x_i \partial x_k} = g_{ik} \quad (11)$$

С учетом (10), (11), вынеся за скобки dx_k и обозначив

$$\left[S^V - S^L - \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial S^L}{\partial x_i} \right] = \Delta S^{LV} \quad (12)$$

получим:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left[\Delta S^{LV} \frac{\partial T}{\partial x_k} + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik} \right] dx_k = 0 \quad (13)$$

Вектор $d\bar{x} \langle dx_1, dx_2, \dots, dx_{n-1} \rangle$ зависит от способа изменения состава и будет равным нулю только в случае, если состав постоянен. Следовательно, в общем случае уравнение (13) будет справедливо тогда и только тогда, когда каждое выражение в

квадратных скобках под знаком суммы будет равняться нулю, т.е.

$$\Delta S^{LV} \frac{\partial T}{\partial x_k} + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik} = 0 \quad (14)$$

$$-\Delta S^{LV} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x_1} \\ \frac{\partial T}{\partial x_2} \\ \frac{\partial T}{\partial x_3} \\ \dots \\ \frac{\partial T}{\partial x_{n-1}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & \dots & g_{1n-1} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & \dots & g_{2n-1} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & \dots & g_{3n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{n-1,1} & g_{n-1,2} & g_{n-1,3} & \dots & g_{n-1,n-1} \end{pmatrix}_{P,T} \begin{pmatrix} y_1 - x_1 \\ y_2 - x_2 \\ y_3 - x_3 \\ \dots \\ y_{n-1} - x_{n-1} \end{pmatrix} \quad (15)$$

Уравнение (15) при изобарических условиях устанавливает связь между вектором ноды $(\overline{Y - X})$ и градиентом равновесной температуры. ΔS^{LV} является скалярным множителем вектора градиента. Выражение (12) можно записать в виде:

$$\Delta S^{LV} = S^V - S^L - (\overline{Y - X}) grad S^L \quad (12a)$$

Здесь разность $(S^V - S^L)$ – скалярная величина, вычитается из которой ска-

Поскольку индексы могут принимать значения $i=1, 2, 3, n-1$; $k=1, 2, 3, \dots, n-1$ и величины второй производной g -потенциала не зависят от порядка дифференцирования, уравнение (14) можно записать в виде:

лярное произведение двух векторов. Причем в условиях, далеких от критических, $S^V - S^L \gg (\overline{Y - X}) grad S^L$ и величина ΔS^{LV} всегда положительна.

Покажем, что от уравнения (15) можно перейти к уравнению Ван-дер-Ваальса-Шрайнемакенса-Сторонкина (1). Умножим обе части уравнения (15) на вектор состава жидкой фазы. Получим, соответственно: для левой части

$$-\Delta S^{LV} (dx_1, dx_2, \dots, dx_{n-1}) \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x_1} \\ \frac{\partial T}{\partial x_2} \\ \frac{\partial T}{\partial x_3} \\ \dots \\ \frac{\partial T}{\partial x_{n-1}} \end{pmatrix} = -\Delta S^{LV} dT \quad (16)$$

для правой части билинейную форму вида:

$$(dx_1, dx_2, \dots, dx_{n-1}) \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & \dots & g_{1n-1} \\ g_{21} & g_{22} & \dots & g_{2n-1} \\ g_{31} & g_{32} & \dots & g_{3n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{n-1,1} & g_{n-1,2} & \dots & g_{n-1,n-1} \end{pmatrix}_{P,T} \begin{pmatrix} y_1 - x_1 \\ y_2 - x_2 \\ y_3 - x_3 \\ \dots \\ y_{n-1} - x_{n-1} \end{pmatrix} = (d\overline{x})(G)(\overline{Y - X}) \quad (17)$$

Здесь (G) – матрица, образованная вторыми производными потенциала Гиббса, которая в силу устойчивости фазы относительно непрерывных изменений всегда положительно определена.

Если произвести действия,

предусмотренные уравнениями (16) и (17), получим уравнение (1).

Приведем примеры приложения уравнений (15) и (1) к различным состояниям двухфазной системы.

Рассмотрим особую точку

концентрационного пространства, в которой составы паровой и жидкой фаз одинаковы. В этом случае оба уравнения (15) и (1) дают в левой части нуль, так как согласно (15) $gradT = 0$, а согласно (16) $dT = gradT d\bar{x} = 0$.

Рассмотрим изменение состава жидкой фазы вдоль изотермо-изобары.

Здесь уравнение (15) устанавливает взаимосвязь между вектором ноды и вектором градиента температуры, в то время как уравнение (1) дает $dT = 0$. Последнее объясняется тем, что в этом случае вектор-градиент температуры и вектор изменения состава ортогональны, и, следовательно, дифференциал температуры, который является скалярным произведением этих векторов, равен нулю.

Рассмотрим жидкую смесь постоянного состава. Согласно (15) конкретному составу отвечают вполне определенные нода жидкость-пар и градиент температуры. В уравнении же (1) правая и левая части обнуляются и таким образом в этом случае его применять нельзя.

Одной из форм уравнения (1), которая приведена в работе [1], является форма, выраженная через фазовые эффекты (σ), которые подробно рассмотрены Сторонкиным для трехкомпонентных смесей и обобщены им же на системы с большим числом компонентов.

Обычно рассматривают разность

$$\begin{vmatrix} \sigma_1 - \sigma_n \\ \sigma_2 - \sigma_n \\ \dots \\ \sigma_{n-1} - \sigma_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial(\mu_1 - \mu_n)}{\partial x_1} & \frac{\partial(\mu_1 - \mu_n)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial(\mu_1 - \mu_n)}{\partial x_{n-1}} \\ \frac{\partial(\mu_2 - \mu_n)}{\partial x_1} & \frac{\partial(\mu_2 - \mu_n)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial(\mu_2 - \mu_n)}{\partial x_{n-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial(\mu_{n-1} - \mu_n)}{\partial x_1} & \frac{\partial(\mu_{n-1} - \mu_n)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial(\mu_{n-1} - \mu_n)}{\partial x_{n-1}} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} y_1 - x_1 \\ y_2 - x_2 \\ \dots \\ y_{n-1} - x_{n-1} \end{vmatrix} \quad (20)$$

$$\text{Учитывая, что } \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial x_j} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (21)$$

из уравнения (20) получим:

$$\begin{vmatrix} \sigma_1 - \sigma_n \\ \sigma_2 - \sigma_n \\ \sigma_3 - \sigma_n \\ \dots \\ \sigma_{n-1} - \sigma_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & \dots & g_{1n-1} \\ g_{21} & g_{22} & \dots & g_{2n-1} \\ g_{31} & g_{32} & \dots & g_{3n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{n-1,1} & g_{n-1,2} & \dots & g_{n-1,n-1} \end{vmatrix}_{P,T} \begin{vmatrix} y_1 - x_1 \\ y_2 - x_2 \\ y_3 - x_3 \\ \dots \\ y_{n-1} - x_{n-1} \end{vmatrix} \quad (22)$$

фазовых эффектов, соответствующую изменению разности химических потенциалов при добавлении к жидкой фазе бесконечно малого количества dm паровой фазы при постоянных температуре и давлении, т.е.:

$$\sigma_i - \sigma_n = \frac{d(\mu_i - \mu_n)}{d \ln m} \quad (18)$$

Представим уравнение (18) для каждого компонента в виде:

$$\sigma_i - \sigma_n = \sum_1^{n-1} \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial x_i} \frac{dx_i}{d \ln m} \quad (18 \text{ а})$$

Из материального баланса рассматриваемого процесса конденсации имеем:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{d \ln m} = y_1 - x_1 \\ \frac{dx_2}{d \ln m} = y_2 - x_2 \\ \dots \\ \frac{dx_{n-1}}{d \ln m} = y_{n-1} - x_{n-1} \end{cases} \quad (19)$$

Система уравнений (19) идентична по форме системе уравнений, описывающих процесс равновесного испарения, с той лишь разницей, что здесь $d \ln m > 0$, так как масса жидкой фазы при конденсации возрастает.

Уравнения типа (18), записанные для всех компонентов от 1 до $n-1$ с учетом выражений (18 а) и (19), образуют систему, которую можно представить в векторном виде:

Сравнивая уравнения (22) и (15), нетрудно установить, что, так как ΔS^{LV} является скалярным множителем, вектор градиента равновесной температуры и вектор разностей фазовых эффектов химических потенциалов коллинеарны и разнонаправлены, т.е.:

$$\Delta S^{LV} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x_1} \\ \frac{\partial T}{\partial x_2} \\ \frac{\partial T}{\partial x_3} \\ \vdots \\ \frac{\partial T}{\partial x_{n-1}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma_1 - \sigma_n \\ \sigma_2 - \sigma_n \\ \sigma_3 - \sigma_n \\ \dots \\ \sigma_{n-1} - \sigma_n \end{pmatrix} = 0 \quad (23)$$

Впервые это было установлено в работе [12].

Если уравнение (22) умножить на

вектор-строку $d\bar{x} \langle dx_1, dx_2, \dots, dx_{n-1} \rangle$, то с учетом уравнений (16) и (17) можно получить вторую форму уравнения Ван-дер-Ваальса-Шрайнемакенса-Сторонкина, которая имеет вид:

$$-\Delta S^{LV} dT = \sum_{i=1}^{n-1} (\sigma_i - \sigma_n) dx_i \quad (24)$$

Перечисленных примеров достаточно, чтобы сделать вывод: формы уравнений (1) и (24) взаимно преобразуемы с уравнением (15), однако уравнения (15) и (24) отличаются своим выводом, областью более широкого применения и дают возможность получения более корректных математических трактовок. Вместе с тем все рассмотренные уравнения характеризуют гетерогенное равновесие и используются при решении различных исследовательских задач.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32958).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сторонкин, А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2 /А.В. Сторонкин. – Л.: Изд. ЛГУ, 1967. – 488 с.
2. Сторонкин, А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. / А.В. Сторонкин. – Л.: Изд. ЛГУ, 1969. – 190 с.
3. Ван-дер-Ваальс, И.Д., Констам Ф. Курс термостатики. Т.1 / И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констам. – М.: ОНТИ, 1936. – 452 с.
4. Додж, Б.Ф. Химическая термодинамика / Б.Ф. Додж. – М.: Изд. ИЛ, 1950. – 786 с.
5. Schreinemakers // ГАН Tensions de Vapeur de melunges ternaries Ces ArChies 2. – 1898. –Vol. 1. – P. 411; 1899. – Vol. 2. – P. 21; Z .Phys. Chem. – 1901. – Bd 36. – S. 257, 413, 710; Bd 37. – S. 129; Bd 38. – S. 227; Bd 40. – S. 962.
6. Schreinemakers // Cristaux mixters dans systemes ternaries Ces ArChies (2). – 1906. – Vol. 11. – P. 53.
7. Жаров, В.Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В.Т. Жаров, Л.А. Серафимов – Л. : Химия, 1975. – 240 с.
8. Серафимов, Л.А. Представление термодинамических функций состояния в несобственных координатах / Л.А. Серафимов // Ученые записки МИТХТ. – 2001. – Вып. 4. – С. 3.
9. Семенченко, В.К. О неточностях в формулировке принципа смещенного равновесия / В.К. Семенченко // Журн. физ. химии. – 1975. – Т. 49, № 1. – С. 247.
10. Серафимов, Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей / Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии – 1987. – Т. 21, № 1. – С. 74-85.
11. Серафимов, Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л.А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351.
12. Серафимов, Л.А. Исследование модифицированной формы уравнения Ван-дер-Ваальса-Сторонкина / Л.А. Серафимов, А.К. Фролова // Теор. основы хим. технологии – 1999. – Т. 33, № 4. – С. 341.
13. Мюнстер, А. Химическая термодинамика / А. Мюнстер. – М. : УРСС, 2002. – 295 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ СТРУКТУР ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

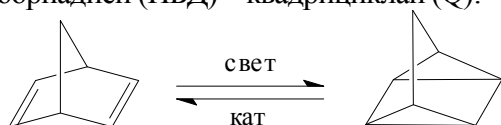
С.В. Леонтьева, В.Р. Флид

Предложены пути химической модификации норборнадиена для практического использования в качестве аккумулятора солнечной энергии. Синтезированные новые карбоциклические аддукты были испытаны в реакции аллилирования (т.е. в реакции содимеризации с ненасыщенным соединением аллилацетатом) в присутствии двух каталитических систем: $Pd_3(OAc)_6 - PPh_3$ и $Ni(C_3H_5)_2 - P(i-C_3H_7O)_3$. Предполагается также возможность применения супрамолекулярных структур, сочетающих норборнадиеновый (НБД) фрагмент и производные ретиналя (5,6-диоксо-5,6-секоретиналь и 4-оксоретиналь), для создания на их основе молекулярных переключателей и оптических волноводов посредством изомеризации НБД в квадрициклан.

По оценкам специалистов при самом экономном расходе топлива все его виды, используемые сейчас человечеством (уголь, нефть, природный газ, уран), в обозримом будущем (100 – 150 лет) будут истрачены. Кроме того, все большую остроту приобретают проблемы, связанные с изменением климата на планете из-за выбросов в атмосферу огромных количеств углекислого газа и продуктов неполного сгорания топлива. Появилась насущная необходимость в переключении на альтернативные, экологически чистые источники энергии (солнечная, ветровая, океаническая и т.п.).

Диапазон возможных путей аккумуляирования солнечной энергии (СЭ) широк. Среди химических и биохимических способов следует отметить фотокаталитические процессы, фото-разложение воды, а также различные фотобиологические процессы, включая искусственный фотосинтез [1].

Перспективным направлением преобразования СЭ является аккумуляирование ее в виде энергии напряжения метастабильных фотоиндуцированных изомеров органических соединений. Наиболее интересна для этих целей система норборнадиен (НБД) – квадрициклан (Q).



Преимущества ее заключаются в том, что аккумуляирование энергии в ней происходит за счет образования метастабильной квадрициклановой структуры, содержащей высоко-напряженные фрагменты: два циклопропановых и циклобутановое кольца, следствием чего является высокий тепловой эффект обратной темновой реакции (110 кДж/моль), и, кроме того, НБД и Q – жидкости, что удобно с технологической точки зрения. Среди недостатков следует отметить низкий квантовый выход валентной изомеризации в отсутствие сенсibilизаторов и УФ-область поглощения света (до 300 нм) [2].

Для практического использования в качестве аккумулятора СЭ необходима химическая модификация НБД, которая позволила бы сместить значения максимума поглощения соединения ($\lambda_{тр}$) в область максимума поглощения Солнца (400–600 нм) и одновременно увеличить квантовый выход изомеризации. В последние годы одним из ведущих направлений аккумуляирования СЭ стало применение полимерных систем, содержащих незамещенный НБД либо его производные в боковой или основной цепи макромолекулы. Такие системы обладают большей устойчивостью по сравнению с несвязанным НБД и позволяют запасать до 94 кДж/моль солнечной энергии.

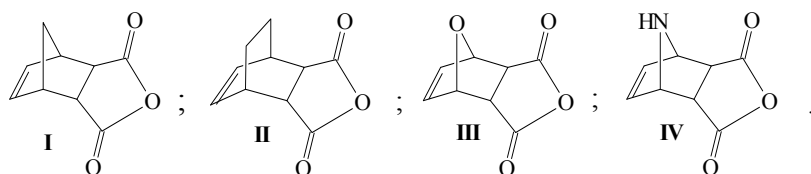
Перспективно также использование 2,3-дизамещенных НБД.

Норборнадиен (НБД) – универсальный субстрат, который производится в промышленных масштабах и применяется для получения широкого спектра органических продуктов. Существенная особенность его и других соединений бицикло[2.2.1]гепт-2-енового (норборненового) ряда заключается в повышенной реакционной способности внутрициклической двойной связи из-за высокого напряжения углеродного каркаса. Использование НБД и получение различных органических соединений на его основе является частью важной проблемы, связанной с рациональным

использованием цикlopentadiена, который образуется в нефтехимии в качестве побочного продукта и служит доступным и дешевым сырьем для получения норборнадиена [1, 2].

В данной работе предложено несколько достаточно удобных и селективных методов получения производных норборнадиена и его аналогов, содержащих вместо мостиковой метиленовой группы различные гетероатомы (кислород, азот и т.д.).

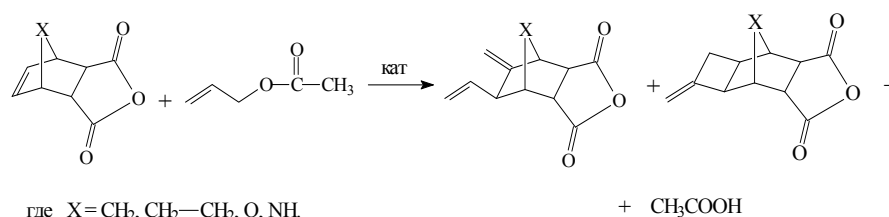
Во-первых, нами синтезированы аддукты малеинового ангидрида с 1,3-циклопентадиеном (I), 1,3-циклогексадиеном (II), фураном (III) и пирролом (IV) на основе реакции Дильса-Альдера:



Данные соединения были испытаны в реакции аллилирования (т.е. в реакции содимеризации с ненасыщенным

соединением аллилацетатом) в присутствии двух каталитических систем:

$\text{Pd}_3(\text{OAc})_6 - \text{PPh}_3$ и $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 - \text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3$:



Соотношение компонентов катализатора – переходный металл / фосфорорганический лиганд во всех экспериментах составляло $\text{Pd} / \text{PPh}_3 = 2$ и $\text{Ni} / \text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3 = 3$, так как оно является оптимальным при аллилировании норборнена, норборнадиена и их производных [3]; остальные условия (температура, растворитель, соотношение реагентов и т.д.) также соответствовали оптимальным условиям при использовании карбоциклических аналогов.

Повышение температуры в общем случае стимулирует образование метиленвинильных производных по сравнению с метиленциклобутановыми.

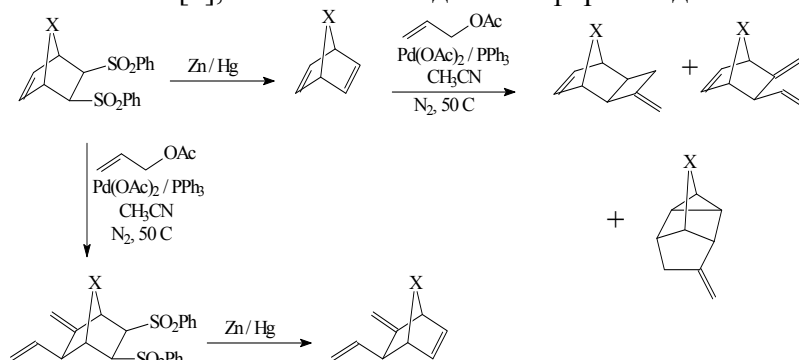
Сопоставление каталитического действия никелевых и палладиевых систем позволяет сделать вывод, что никелевый

катализатор в целом активнее палладиевого, и при его использовании метиленциклобутановые производные образуются с относительно более высоким выходом. Однако использование палладиевой каталитической системы позволяет осуществлять аллилирование оксо- и аза-норборненов (III и IV) более избирательно без нарушения норборненового каркаса.

Во-вторых, с целью модифицирования НБД только по одной из двойных связей для защиты второй двойной связи были использованы фенилсульфонильные защитные группы. К раствору (Е)-1,2-бис(фенилсульфонил)этилена в дихлорметане добавляли 1,3-циклопентадиен (фуран, пиррол и др.) и получали соответствующие аддукты. При их взаимодействии с аллилацетатом

(катализатор – $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{PPh}_3$) получены производные норборнана с метиленовым и винильным заместителями [3], после чего

защитные фенилсульфонильные группы удаляли при помощи амальгамы цинка в диметилформамиде:

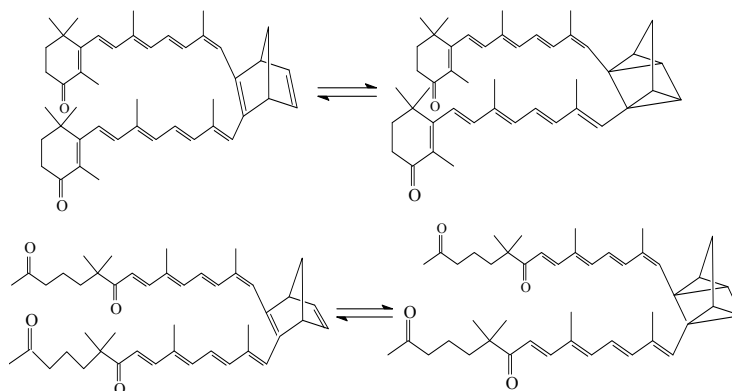


где $\text{X} = \text{CH}_2, \text{O}, \text{NH}$.

Данное направление в синтезе перспективно и удобно тем, что позволяет получать целенаправленно норборненовые производные, сохраняя активную внутрициклическую двойную связь для последующих превращений, например, традиционной или метатезисной полимеризации.

В-третьих, возможности супрамолекулярной химии позволяют создавать принципиально новые материалы, обладающие заданными структурными, конформационными, термодинамически-

ми, кинетическими и динамическими свойствами [4]. В связи с этим может оказаться перспективна супрамолекулярная структура, сочетающая норборнадиеновый (НБД) фрагмент и производные ретиналя: 5,6-диоксо-5,6-секоретиналь и 4-оксоретиналь. Такие соединения, аккумулируя световую энергию посредством изомеризации НБД в квадрициклан, могут быть использованы для создания на их основе молекулярных переключателей и оптических волноводов [5]:



ЛИТЕРАТУРА:

1. Smith, M. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure (5th ed.) / M. Smith, J. March. – New York: Wiley, 2001. – 1021p.
2. Flid, V. // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2001. – Vol. 3. – P. 73.
3. Евстигнеева, Е.М., Нетрадиционное аллилирование норборнадиена, катализируемое комплексами палладия / Е.М. Евстигнеева, О.С. Манулик, В.Р. Флид // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45. – С. 188-191.
4. Лен, Жан-Мари Супрамолекулярная химия. Концепция и перспективы / Жан-Мари Лен – Новосибирск. : Наука, 1998. – 334 с.
5. Дубоносов, А.Д. Норборнадиен-квадрициклан – абиотическая система для аккумуляции солнечной энергии / А.Д. Дубоносов, В.А. Брень, В.А. Черноиванов // Успехи химии. – 2002. – № 71. – С. 1040.

ABSTRACT

M.A. Ryashentseva. Rhenium containing catalysts are in the petroleum chemical and in organic reactions. 12

We have made an overview of the studies of rhenium-containing catalysts for the industrial petroleum chemical processes in their historical development: the reforming of hydrocarbons, gasoline fractions, disproportion of olefines – metathesise, and the possibility of future application of rheniumcontaining catalysts in organic reactions.

E.A. Ananieva, E.V. Egorova, L.B. Larin. Current status and future tends of combined process producing acetone and phenol. 1. The market review and modern state phenol preparation processes. 27

The combined preparation of phenol and acetone from cumol is one of the large-scale production processes of general organic synthesis. Accordingly increasing requirements of isopropylbenzene hydroperoxid as the raw material for the preparation of phenol and acetone and as the individual product, leads to constant development of effective methods of improving process with aim to minimize energy expenses and resources costs.

The review of consumption market, phenol production, dynamic of the average product cost is described and the main directions and volumes of cargo are performed.

S.I.Vorobyev, E.V. Eskova, U.V.Luzganov, M.M. Ignatova. Making disperse nanosystems on the base of perfluoride organic compounds. 44

In this paper different methods of colloid dispersions nanosystems synthesis were perflurorganic investigated and also an influence of partical size distribution on the toxicity of the obtained emulsions was concerned.

M.L.Golovanov, A.V.Oskirko, A.V. Timoshenko, E.N. Voronov. Efficiency increasing of Kuibyshevski refinery gas fractionation unit due to replacement of fractionation absorber to rectification column. 55

The efficiency comparative analysis was carried out for fractionation absorber and rectification columns for feed deethanization at the Kuibyshevski Refinery gas fractionation unit for power inputs decreasing.

E.A. Chernyshev, G.N. Yakovleva, V.G. Bykovchenko, N.G. Komalenkova, V.G. Lakhtin. Tetrachlorogermane gas-phase interaction with benzene and thiophene dichloroderivatives in hexachlorodisilane presence. 59

Gas-phase interaction of dichlorogermylenes formed in $\text{GeCl}_4\text{--Si}_2\text{Cl}_6$ system with o- and p-dichlorobenzene (Ia, Ib), 2,5-dichlorothiophen (V) was studied. :GeCl_2 was shown to insert by (Ia, (Ib), (V) C-Cl bond and form their derivatives with one or two trichlorogemylene groups. Reactions proceeding in organochlorogermanes synthesis are discussed.

G.I. Lapshenkov. Qualitative investigation of non-linear models of aerobic microorganisms cultivation 64

Non-linear models of aerobic microorganisms cultivation were studied as controlled dynamic systems. It was found out that depending on kinetics there can be several regimes of biomass formation (stationary states) in the process. By the roots of characteristic equation we found out values of stationary states' stability degree. We propose to choose process regulations regime according to its dynamic characteristics

L.A. Serafimov, A.K. Frolova, T.V. Chelyuskina. The equation of the connection of the tie-line vector field and temperatures (pressures) scalar field in two-phase liquid – vapor systems. 73

The conclusion of fundamental equation, connecting the tie-line vector field and a temperatures (pressures) scalar field in two-phase multicomponent systems was represented.

S.V.Leont'eva, V.R.Flid. Synthesis new substances of norbornene's series toward photochemical energy storage 78

Modification of norbornadien (NBD) for using as solar energy storage was attempted. Synthesed adducts was investigated in the reaction of catalytic allylation by $Pd_3(OAc)_6 - PPh_3$ and $Ni(C_3H_5)_2 - P(i-C_3H_7O)_3$ complexes and reaction parametres were optimized. Supramolecular substances, combined NBD and 4-oxoretinal or 5,6-dioxo-5,6-sekoretinal, were suggested toward photochemical energy storage and optical memory systems by means of the photochromic valence isomerization of the NBD – quadricyclane system.

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ)

• К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

- Электронная версия журнала (CD-ROM и Интернет) выходит с января 2006 г.
 - Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не менее чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
-

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.