

Литература

1. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач. – М.: Высшая школа, 1974. – 288 с.
2. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. – М.: Наука, 1965. – 403 с.
3. Омарова Р.А., Оспанов Х.К. Научные основы реакционной способности алкиламинов при взаимодействии с неорганическими кислотами и перспективы практического использования новых алкиламидкислот. – Алматы: «Қазақ университеті», 2000. – 208 с.
4. Еркасов Р.Ш. Физико-химические основы синтеза и свойства соединений неорганических кислот с производными ацетамида перспективы их применения: автореф. ...док. хим. наук: 02.00.01. – Воронеж, 1992. – 43 с.
5. Татевский В.М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. – М.: Московский ун-т, 1953. – 320 с.
6. Киселёв Ю.М. О стабилизации состояний окисления при координации //Ж. неорганической химии. – 2002. – Т.47, №4. – С. 540-554.
7. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. – М.: Химия, 1979. – 296 с.
8. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. – Л.: Химия, 1976. – 352 с.
9. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. – М.: Химия, 1976. – 568 с.
10. Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
11. Соловьёв М.Е., Соловьёв М.М. Компьютерная химия. – М.: СОЛОН-Пресс, 2005. – 536 с.
12. Омарова Р.А., Еркасов Р.Ш., Таутова Е.Н. Теоретический расчет энтальпий образования производных ацетамида //Вестник КазНУ. Сер. химическая. – Алматы, 2006.- №3, 43.-С.-65-68.

ТЕМІР НИТРАТЫНЫҢ ҚАРБАМИДПЕН КООРДИНАЦИЯЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ТҮРАҚТЫҒЫН КВАНТТЫ-ХИМИЯЛЫҚ ЕСЕПТЕУ

С.М. Болысбекова, Р.Ш. Еркасов, Р.С. Омарова, Е.Р. Таутова

Кванттық-химиялық талдаулар, карбамид және оның нитраттарының темір (III) нитратымен қосылыстарының түзілу энтальпияларын есептеу жүргізілді. Оның осы қосылыстардың құрамы және құрылысына тәуелділігі қойылды.

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF STABILITY OF COORDINATION COMPOUNDS OF IRON NITRATE WITH CARBAMIDE

S.M. Bolysbekova, R.Sh. Erkasov, R.A. Omarova, E.N. Tautova

Carried out quantum-chemical analyses, calculations enthalpy of formation of carbamide compound and its nitrates with nitrate of iron. Established its dependence on composition and structure these compounds.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСЕЙ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

¹К.А. Гүдүн, ¹М.И. Байкенов, ¹А.Б. Агабекова, ²Ма Фэн Юн, ³Ж.К. Каирбеков, ³К.А. Жубанов

¹Карагандинский Государственный университет им. Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан

²Сыньцзяньский университет, Урумчи, КНР

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби

E-mail: ketoenol@mail.ru

Описывается процесс гидрогенизации трех- и четырехкомпонентной модельных систем в присутствии катализаторов на основе железа. Методом хромато-масс-спектрометрии определены продукты реакций.

Комплексное изучение процесса гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья, включающее поиск оптимальных температурного и временного режимов, давления, каталитических систем, роль компонентов – доноров водорода, позволяет решить ряд важных задач технологического характера. Одним из направлений исследования процесса гидрогенизации является изучение механизма гидрирования модельных соединений, таких как антрацен, фенантрен, бензотиофен, пирен

и др., моделирующих структуру тяжелого углеводородного сырья. Этой проблеме уделяется особое внимание, так как ее решение даст возможность представить механизм поведения органической массы первичной каменноугольной смолы (КС) в процессе гидрогенизации, показать возможность использования гидрированных полиароматических углеводородов, а также полимеров в качестве доноров водорода /1/. Анализ данных по реакционной способности соединений, моделирующих структурные элементы КС, в присутствии различных промотирующих добавок дает возможность прогнозировать выбор оптимальных катализаторов и условий процесса гидрогенизации КС.

Ранее, были приведены результаты исследования процесса гидрогенизации модельных смесей антрацен – фенантрен, а также антрацен – бензотиофен в присутствии гетерогенных каталитических добавок на основе сульфида железа /2, 3/.

Для изучения активности железосодержащих каталитических добавок, был проведен процесс каталитической гидрогенизации трех- и четырехкомпонентной модельной смесей полиароматических углеводородов в атмосфере молекулярного водорода.

Гидрогенизацию смесей антрацена – бензотиофена – дифенил и антрацен – бензотиофен – дифенил – фенантрен проводили в реакторе емкостью 0,05 л, при температуре 400 °С, начальном давлении газа 6,0 МПа и в течение 60 мин. За начало реакции считали момент достижения автоклавом рабочей температуры. Скорость нагрева автоклава составляла 10 °С в мин.

Предварительно перемешанные исходные компоненты помещали в реактор, закрывали, продували водородом и давали избыточное давление водорода. Смесь из названных выше веществ нагревали до необходимой температуры и выдерживали в течение заданного времени. После эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры, состав продуктов реакции определяли методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

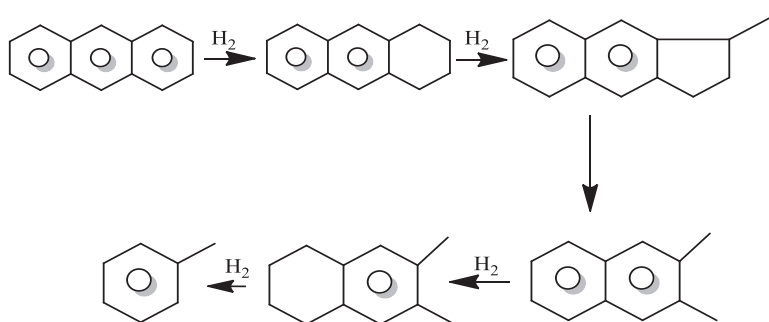
В таблице 1 приведены условия гидрогенизации модельной смеси антрацена – бензотиофена – дифенила.

Таблица 1 – Условия гидрогенизации модельной смеси антрацена, бензотиофена и дифенила

№	Антрацен, г	Бензотиофен, г	Дифенил, г	Fe ₂ O ₃ , г	FeS ₂ , г	S, г	Кат. фирмы Shenhua, г	t °С
1	1	0,5	0,5	-	0,06	-	-	400
2	1	0,5	0,5	-	-	-	0,06	
3	1	0,5	0,5	0,03	-	0,03	-	
4	1	0,5	0,5	0,03	-	0,03	-	420

Соответствующий температурный режим (400 °С) и продолжительность контакта (60 мин) выбраны нами с целью исследования образования продуктов гидрирования и деструкции. Для катализатора оксид железа(III)+сера процесс гидрогенизации повторили при температуре 420 °С (таблица 1).

Гидрокрекинг полициклических углеводородов описывается многостадийным механизмом, включающим гидрирование, гидроизомеризацию, крекинг и повторное гидрирование /4/. Например, гидрокрекинг антрацена:



На первом этапе превращения происходит ступенчатое гидрирование антрацена до ди-, тетра-, и октагидроантраценов. Циклогексановые кольца тетра- и октагидроантраценов затем изомеризуются

и крекируются до нафталинов. Последние превращаются в алкилбензолы через стадии гидрирования, изомеризации и крекинга одного из колец.

В таблице 2 приведены данные по основным составляющим (с содержанием выше 1%) реакционной смеси.

Таблица 2 – Состав основных продуктов совместной гидрогенизации антрацена, бензотиофена и дифенила (номера опытов из таблицы 1)

Продукты реакции	Выход продуктов реакции, %			
	1. FeS ₂	2. Кат-р Shenhua	3. Fe ₂ O ₃ + S (400°C)	4 Fe ₂ O ₃ + S (420°C)
толуол	5.96	9.00	6.50	6.38
1,4-диметилциклогексан	0.63	1.65	0.55	0.13
этилбензол	2.63	5.40	3.73	3.81
2-метилбензилтиол	1.04	0.39	-	0.66
2,3-диметлбензилтиол	4.15	3.15	1.81	4.01
1,2,3,4-тетрагидронафталин	3.83	0.51	4.08	2.82
нафталин	2.17	1.96	2.35	2.29
бензотиофен	8.26	8.76	8.57	8.40
6-метил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	1.08	-	1.21	1.12
1-метилнафталин	4.03	4.54	4.43	4.64
дифенил	4.93	6.07	5.24	4.91
2-этилнафталин	4.64	5.61	5.33	4.79
1,3-диметилнафталин	1.37	0.99	0.94	0.82
дифенилметан	1.67	1.23	1.60	1.49
2-изопропилнафталин	2.55	1.47	2.45	2.39
1-пропилнафталин	1.80	1.63	1.67	1.55
4-метил-дифенилметан	4.84	4.85	4.75	4.52
2-бутилнафталин	2.31	1.86	2.89	2.65
2-метилдифенил	4.30	4.80	4.35	4.11
2,2'-диметилдифенил	4.48	5.27	4.76	4.74
9,10-дигидроантрацен	6.04	5.44	6.62	9.73
1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацен	2.38	1.37	3.13	2.21
1,2,3,4-тетрагидроантрацен	4.74	5.57	5.17	4.78
антрацен	5.21	5.56	5.64	5.10

Исследование трехкомпонентной системы, моделирующей органическую часть КС, состоящей из антрацена, бензотиофена и дифенила, в присутствии каталитического количества Fe₂O₃ и элементарной S показало, что основным направлением в этом процессе является гидрокрекинг (68,44 %). В реакционной смеси содержится 16,93 % продуктов гидрирования антрацена и бензотиофена, продуктов гидрирования дифенила не обнаружено. Степень конверсии смеси модельных соединений составила 85,37 %. ХМС анализом установлен ряд продуктов гидрирования и гидрогенолиза исследуемой смеси модельных соединений. Продукты гидрирования представлены (%): 9,10 - дигидроантраценом – 6,62; 1,2,3,4-тетрагидроантраценом – 5,17; октагидроантраценом – 3,13 и дигидротиофеном – 3,88.

В таблице 2 представлен состав продуктов гидрогенизации трехкомпонентной смеси модельных соединений (катализатор – оксид железа + сера; температура – 420 °C). При равной степени конверсии заметно увеличение выхода гидрированных продуктов на 20 %. По данным ХМС анализа степень конверсии исходных компонентов равна 85,34 %, при этом образуется 20,47 % гидрированных соединений и 64,93 % продуктов гидрогенолиза.

В продолжение изучения процесса гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья на модельных объектах, в качестве катализатора процесса гидрогенизации трехкомпонентной смеси соединений (антрацен, бензотиофен, дифенил) был использован сульфид железа.

Методом ХМС анализа определены продукты гидрирования и гидрогенолиза исследуемой смеси модельных соединений, основные компоненты которой представлены в таблице 2. В

присутствии сульфида железа конверсия смеси модельных соединений составляет 85,9 %, преобладающим направлением является гидрокрекинг (67,1%). В гидрогенизате содержится 18,8 % продуктов гидрирования антрацена и бензотиофена, тогда как продуктов гидрирования дифенила не обнаружено.

Участие катализатора фирмы Shenhua в процессе гидрогенизации двухкомпонентной смеси модельных соединений дает наиболее высокий, из описанных выше примеров, выход продуктов гидрирования (43,29%), где основными были 9,10-дигидроантрацен (13,86%) и 1,2,3,4-тетрагидроантрацен (23,56%). По результатам ХМС анализа, приведенным в таблице 2, видно, что трехкомпонентная смесь дает более низкий выход гидрированных продуктов.

Гидрогенизацию четырехкомпонентной модельной смеси антрацен – бензотиофен – дифенил – фенантрен (количество в граммах соответственно 1:0,5:0,5:0,5) провели в присутствии катализатора сульфид железа (0,06 г).

Ранее было показано, что состав искусственной смеси состоящей из двух-, трёх- и четырёхкольчатых углеводородов (нафталин, антрацен и пирен) изменяется в ходе гидрогенизации в присутствии катализаторов на основе железа. Им было также установлено, что антрацен быстрее гидрируется, в отличие от пирена. В продуктах высокотемпературного гидрирования полициклических ароматических систем преобладают смешанные нафтеноароматические углеводороды с одним, максимум двумя, нафтеновыми кольцами /5/. В таблице 3 показаны продукты деструкции, гидрирования и изомеризации 4-х компонентной модельной смеси.

Таблица 3 – Состав продуктов совместной гидрогенизации модельной смеси антрацен – бензотиофен – дифенил – фенантрен (катализатор FeS₂)

Название соединения	Содержание, %
2,6-диметилтиофенол	1,4
Нафталин	2,0
Бензотиофен	5,6
2,3-дигидробензотиофен	1,6
1-метилнафталин	6,7
Дифенил	32,2
2-этилнафталин	5,5
1-метил-4-фенилметилбензолбензол	3,0
2-бутилнафталин	0,7
1-метилдифенил	4,4
2,2'-диметилдифенил	5,6
9,10-дигидрофенантрен	2,0
Дибензил	0,8
1,2,3,4-тетрагидроантрацен	3,7
Антрацен	23,7
Фенантрен	1,4

При переработке смеси полиароматических углеводородов мы наблюдаем реакции гидрирования, изомеризации и деструкции гидрированных колец (таблица 49). Концентрация в гидрогенизате антрацена (с 40,0 до 23,7%), бензотиофена (с 20, до 5,6%) и фенантрена (с 20, до 1,4%) заметно уменьшается, а концентрация дифенила (с 20,0 до 32,2%) значительно возросла. Аналогичные результаты получены в работе /5/. Автором отмечено, что антрацен очень быстро гидрируется, нафталин и пирен - с умеренной скоростью, а образуемые гидроароматические углеводороды имеют по одному нафтеновому кольцу.

Одновременно с реакциями гидрирования смеси полиароматических углеводородов (таблицы 2, 3) протекают реакции разрыва связи C-S и гидрирования в бензотиофене с образованием 2,3-дигидробензотиофена и 2,6-диметилтиофенола.

Сравнение результатов гидрогенизации трех- и четырёхкомпонентной смеси модельных полиароматических соединений показало значительное изменение в соотношении продуктов гидрирования и гидрогенолиза, и показателя степени конверсии в зависимости от выбранного катализатора. Трехкомпонентная система дала практически одинаковые результаты по степени конверсии и невысокое различие в продуктах гидрирования и гидроизомеризации. Это, по-видимому,

связано с протеканием ступенчатого гидрирования антрацена, фенантрена и дифенила до ди-, тетра- и октагидроантрацена, ди- и октагидрофенантронов; дифенил образует продукт гидроизомеризации. Циглогексановые кольца тетра- и октагидроантраценов, фенантрена далее гидроизомеризуются и крекируются до нафталинов. Последние превращаются в алкилбензолы через стадии гидрирования, гидроизомеризации и крекинга одного из колец /6/.

Литература

1. Nuzzi M., Marcandelli B. Hydrogenation of phenantrene in the presence of Ni catalyst. Thermal dehydrogenation of hidrophenantrenes and role of individual species in hydrogen transfers for coal liquefaction // Fuel Processing technology. – 2003. – Vol. 80. — P. 35 – 45.
2. Ма Фэн Юнь, Уанг Вэн, Гуа Инг, Байкенов М.И., Жубанов К.А., Халикова З.С. Влияние природы катализатора на гидрогенизацию модельных соединений антрацен-бензотиофен // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. – 2009. – № 3. – 92 – 98.
3. К..А.Gudun,М.И.Baikenov,Ма Feng yun. Hydrogenation of a Model Mixture of Anthracene with Benzothiophene // Solid Fuel Chemistry. – 2010. – Vol.44. – No.6. – P.419 – 422.
4. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. – М.: Наука. – 1990.–300 с.
5. Калечиц И.В. Моделирование ожижения угля. – М.: РАН, 1999. 228 с.
6. Иманбаев С.Ш., Байкенова Г.Г., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И. Влияние каталитическо-кавитационной обработки на индивидуальный химический состав каменноугольной смолы // Материалы конф. РХО им. Д. И. Менделеева: «Инновационные химические технологии и биотехнологии новых материалов и продуктов». – М., 2010. – С. 259 – 261.

ҮШ ЖӘНЕ ТӨРТКОМПОНЕНТТІ ПОЛИАРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕР ҚОСПАСЫН КАТАЛИТИКАЛЫҚ ГИДРОГЕНДЕУ

¹К.А. Гудун, ¹М.И. Байкенов, ¹А.Б. Агабекова, ²Ма Фэн Юн, ³Ж.К. Каирбеков, ³К.А. Жубанов

Мақалада темір негізіндегі катализатор қатысында үш және төрт компонентті модельді жүйенің гидрогенизация үрдісі сипатталынып отыр. Реакцияның өнімдері хромато-масс-спектроскопия әдісімен анықталынды.

CATALYTIC HYDROGENATION OF THREE-AND QUATERNARY MIXTURES POLYAROMATIC HYDROCARBONS

¹K.A. Gudun, ¹M.I. Baikenov, ¹A.B. Agabekova, ²Ma Fan Yun, ³Zh.K. Kairbekov, ³K.A. Zhubanov

Describes the process of hydrogenation of three-and four-model systems in the presence of catalysts based on iron. The method of gas chromatography-mass spectrometry identified the reaction products

УДК 544.6:621.383

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ХАЛЬКОПИРИТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ОДНОСТАДИЙНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ, ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

М.Б. Дергачева, К.А. Уразов, С.З. Кабдулов, Б.К. Кенжалиев, Г. Ж. Бейсембаева

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г.Алматы
m_dergacheva@mail.ru

Изучено электроосаждение тонких пленок полупроводниковых соединений $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$ на твердых электродах для тонкопленочных солнечных элементов. Показано, что получение соединений стехиометрического состава возможно в одну стадию из одного электролита. Определены оптимальные условия получения соединений. Подтвержден их состав, структура и определена морфология поверхности.

Одностадийное электроосаждение полупроводников на основе многокомпонентных соединений меди позволяет решить важную задачу тонкопленочных технологий и разработать метод получения высококачественной пленки, абсорбирующей солнечное излучение, с помощью достаточно простого и воспроизводимого метода. Ключевой точкой является развитие процессов на больших площадях