

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ
1,3-БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПРОПАНА С ИОНАМИ КОБАЛЬТА(II) И
НИКЕЛЯ(II)**

Домина Г. А. – студентка, Потапов А. С. – к.х.н., ассистент,
Хлебников А. И. – д.х.н., профессор

Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)

Координационные соединения ионов переходных металлов могут служить моделями металлоферментов, катализаторами и биологически активными веществами.

В данной работе были синтезированы комплексы Ni(II) и Co(II) с азотсодержащим лигандом 1,3-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пропаном (L). Комплексы состава $[CoL(NO_3)_2]$ и $[NiL(NO_3)_2]$ образуются при взаимодействии солей $Ni(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$ с лигандом L в соотношении 1:1 в ацетоне (схема 1). Свойства комплексов Co(II) и Ni(II) приведены в таблице 1.

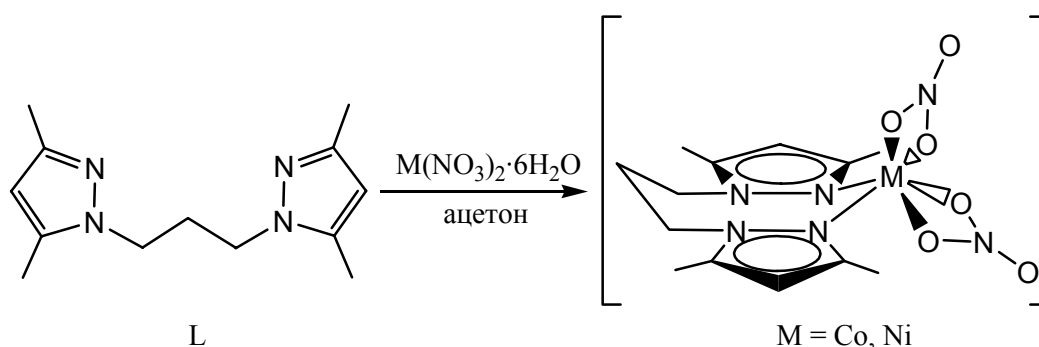


Схема 1

Таблица 1 – Свойства комплексов Co(II) и Ni(II)

Соединение	Выход, %	Цвет	Т. пл., °С	λ , См·см ² ·моль ⁻¹
$[NiL(NO_3)_2]$	89	зеленый	300	17,5
$[CoL(NO_3)_2]$	78	фиолетовый	290	10,8

Была измерена молярная проводимость растворов комплексов в ацетоне λ , по ее значению можно судить о том, является вещество электролитом или нет, а следовательно, присутствуют ли ионы во внешней сфере комплекса.

Полученные комплексы имеют низкую молярную проводимость, это говорит о том, что оба нитрат-иона находятся во внутренней сфере.

Синтезированные комплексы были исследованы методами электронной и колебательной спектроскопии. Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах лиганда и комплексов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах лигандов и комплексов в таблетках KBr

Соединение	ν_{Pz}	ν_3	$\Delta\nu_3$	β_{CH}	дыш. Pz	ν_1	ν_4	$\Delta\nu_4$	ν_2
L	1550	—	—	1390	1010	—	—	—	—
$[NiL(NO_3)_2]$	1558	1491, 1273	218	1385	1050	1020	—	—	802
$[CoL(NO_3)_2]$	1554	1499, 1282	216	1385	1050	1005	745, 706	39	808

В спектрах полученных комплексов наблюдается полоса поглощения при 1005-1020 см⁻¹ ν_1 (симметричные валентные колебания) (рисунок 1), это является дополнительным доказательством того, что нитрат ионы связаны во внутренней сфере [1].

Полоса поглощения в спектре лиганда при 1550 см⁻¹ (рисунок 1), соответствующая валентным колебаниям пиразольного кольца ν_{Pz} [2], в спектрах комплексов смещена в высокочастотную область. Таким же образом смещается полоса дышащих колебаний дыш.

Pz. Полосы поглощения в области 1390 см^{-1} (ν_{CH} – плоскостные деформационные колебания связей С-Н [2]) наблюдаются для всех 3-х соединений, но в спектрах комплексов они сдвинуты в область низкочастотных колебаний. Смещение полос поглощения свидетельствует о комплексообразовании.

Большой интервал между двумя полосами, соответствующими асимметричным валентным колебаниям связей N-O в нитрат ионе $\Delta\nu_3 \approx 220\text{ см}^{-1}$ (таблица 2) свидетельствует о бидентатной координации нитрат ионов [1].

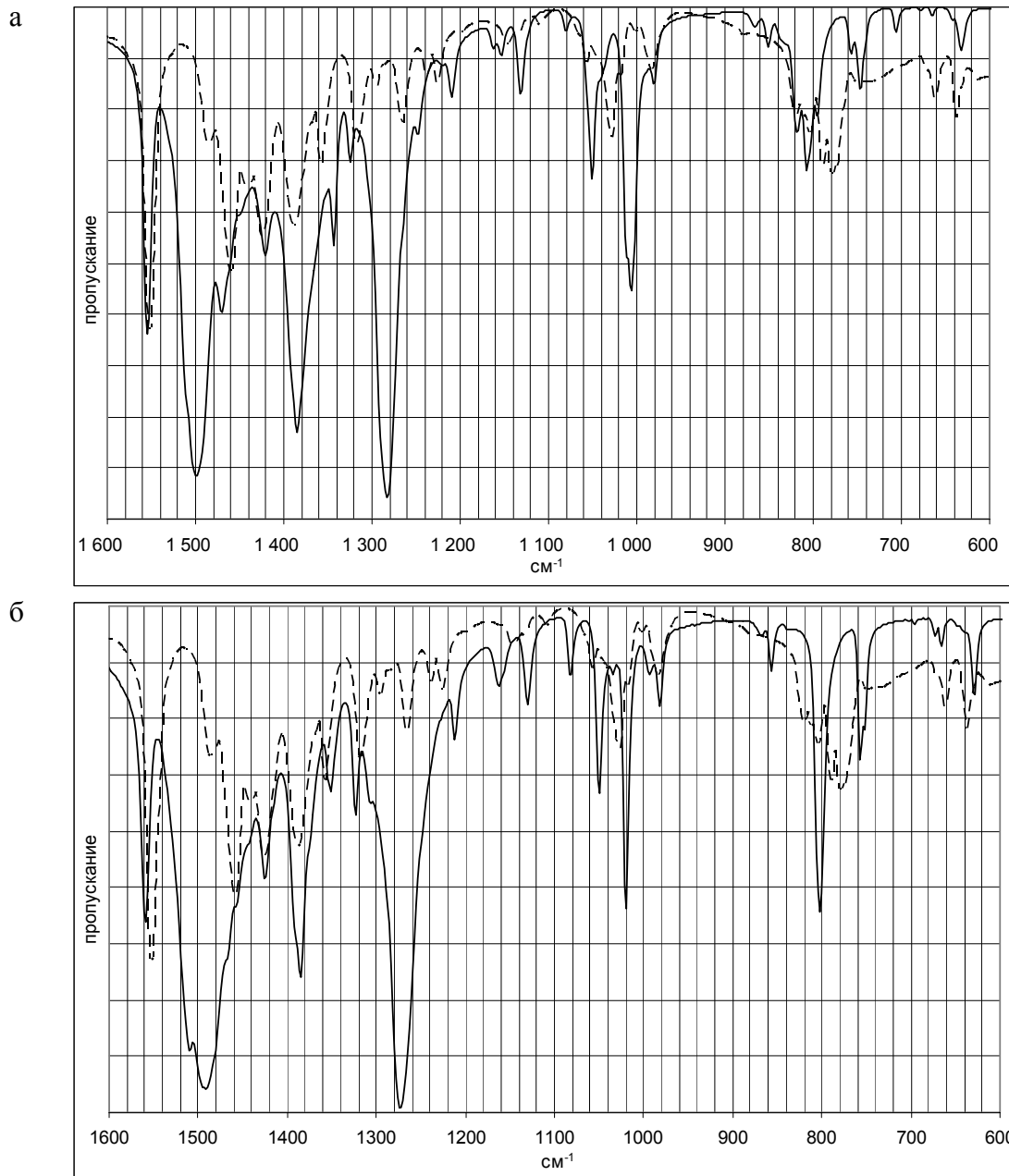


Рисунок 1 – ИК спектры поглощения лиганда и комплексов $[\text{CoL}(\text{NO}_3)_2]$ (а), $[\text{NiL}(\text{NO}_3)_2]$ (б) в области $1600\text{-}600\text{ см}^{-1}$. --- лиганд; ——— комплексы.

Полосы в области $700\text{-}750\text{ см}^{-1}$ были зарегистрированы только для комплекса кобальта, они относятся к плоскостным деформационным колебаниям ν_4 . Расщепление этой полосы составляет $\Delta\nu_4=39\text{ см}^{-1}$ (таблица 2), что подтверждает бидентатную координацию NO_3^- . Из литературных данных известно, что в случае монодентатной координации нитрат-ионов расщепления полос составляют $\Delta\nu_3 \approx 100\text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_4 = 5\div 10\text{ см}^{-1}$, а бидентатной – $\Delta\nu_3 \approx 200\text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_4 > 20\text{ см}^{-1}$ [1].

Результаты спектральных исследований в областях $1200\text{-}370\text{ нм}$ – видимая область и $370\text{-}200\text{ нм}$ – УФ область приведены в таблице 3.

В видимой области в спектре комплекса кобальта(II) наблюдается полоса при 515 нм. Положение этой полосы согласуется с предположением об октаэдрической структуре координационной сферы иона кобальта(II) [3]. В электронном спектре комплекса Ni(II) зарегистрировано три полосы, что подтверждает его октаэдрическую структуру. Согласно литературным данным, октаэдрические комплексы никеля(II) поглощают в трех областях 1400-770 нм, 900-500 нм, 530-370 нм [3].

Таблица 3 – Характеристики полос поглощения в электронных спектрах в этаноле

Соединение	1200-370 нм		370-190 нм	
	λ	ϵ	λ	ϵ
[NiL(NO ₃) ₂]	390	14,5	220	24270
	980	2,7		
	1080	2,7		
Ni(NO ₃) ₂	390	8,8	213	9510
[CoL(NO ₃) ₂]	515	14	216	18270
Co(NO ₃) ₂	515	9,3	214	8820

Литература

1. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
2. Физические методы в химии гетероциклических соединений. Ред. А. Р. Катрички. М.-Л.: Химия, 1966, – 533 с.
3. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических и координационных соединений. Ч. 2. М.: Мир, 1987. – 443 с.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВОГО КОМПОНЕНТА АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

Гынгазова М.С. - студент, Абрамин А.Л. - аспирант, Иванчина Э.Д. – д.т.н., профессор
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30,
gyngazova@mail.ru

В условиях постоянного роста спроса на нефтепродукты, в том числе на высокооктановые бензины, и ужесточения эксплуатационных и экологических требований к характеристикам топлива первостепенными задачами становятся разработка эффективных технологий и модернизация промышленных процессов.

Целью данной работы является изучение механизма процесса каталитического риформинга, рассмотрение вариантов реконструкции действующей установки ЛЧ-35-11/1000 ПО «Киришинефтеоргсинтез», проведение прогнозных расчетов работы установки с использованием метода математического моделирования, реализованного в виде компьютерной системы. Основу компьютерной системы составляют физико-химические закономерности процессов превращения углеводородов на Pt- контактах и фактические данные по эксплуатации различных платиновых катализаторов, полученные на НПЗ.

Процесс каталитического риформинга — один из ведущих процессов нефтеперерабатывающей промышленности — предназначен для повышения октановой характеристики бензиновых фракций и получения индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола и ксилолов.

Для построения математической модели реактора риформинга с непрерывной регенерацией катализатора был введен ряд допущений: [1]

- за основу выбираем модель идеального вытеснения;
- тепловой режим в реакторе - адиабатический;
- принимаем формализованный механизм превращения углеводородов;
- углеводороды объединяем в группы

С учетом всего вышеизложенного может быть записана модель реактора риформинга с движущимся слоем катализатора, представленная системой уравнений материального баланса для компонентов согласно выбранному формализованному механизму, дополненная уравнением теплового баланса.

Изменение концентрации i -го углеводорода в реакторе идеального вытеснения по времени запишется уравнением:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial l} + W$$

$$\text{при } t=0 \quad C_i=0$$

$$\text{при } l=0 \quad C_i=C_0 \text{ (на входе в реактор)}$$

где u – линейная скорость потока; l – длина слоя катализатора в реакторе; W – суммарная скорость протекания реакций.

Для описания процесса с движущимся слоем катализатора необходимо рассмотреть двухфазный поток. Пассивной фазой является газовый поток, активной – газ, находящийся в порах твердых частиц катализатора. Гидродинамический режим обеих фаз близок к идеальному вытеснению. Перенос вещества движущимися твердыми частицами катализатора не играет роли, если частицы обладают малой удельной поверхностью, плохо сорбирующей реагент.

Уравнение теплового баланса реактора с движущимся слоем катализатора

$$C_p^{cm} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -u^{cm} \cdot C_p^{cm} \cdot \frac{\partial T}{\partial l} - u^k \cdot C_p^k \cdot \frac{\partial T}{\partial l} + \sum Q_j \cdot W_j$$

$$\text{при } t=0 \quad T=0$$

$$\text{при } l=0 \quad T=T_{\text{вх}}$$

где $C_p^{см}$, C_p^k – теплоемкости смеси и катализатора; Q_j – тепловой эффект j-ой реакции; T – температура; W_j – скорость j-ой реакции.

Выбор необходимого варианта реконструкции установки каталитического риформинга определяется с одной стороны целью реконструкции: увеличение мощности установки, повышение октанового числа бензина риформинга, увеличение выходов водорода или продуктов риформинга, или удлинение рабочего цикла установки, а с другой стороны экономическими и технологическими факторами, в том числе возможностью размещения на имеющейся площадке действующей установки нового оборудования.

В качестве оптимального варианта реконструкции был выбран процесс дуалформинг Французского Института Нефти (ФИН) с использованием четырехреакторной схемы – три реактора со стационарным слоем катализатора и новый реактор с непрерывной регенерацией катализатора.

Для оценки эффективности процесса дуалформинг было построено математическое описание и решена обратная кинетическая задача – определены константы скоростей реакций процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора ФИН – процесса дуалформинг (табл. 1).

Таблица 1 – Решение обратной кинетической задачи (расчет кинетических коэффициентов в уравнениях модели)

Химические реакции	Относительные константы скоростей реакций процесса дуалформинг
гидрокрек н-П	0,645
н-П→и-П	3,222
н-П→Н-6	1,500
гидрокрек и-П	0,541
и-П→Н-6	1,303
н-П→Н-5	1,256
и-П→Н-5	1,741

Очевидно, что благодаря более мягкому режиму в первых трех реакторах значительно увеличатся скорости таких процессов, как изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов, циклизация парафиновых углеводородов, уменьшится скорость гидрокрекинга парафиновых углеводородов, а благодаря более жесткому режиму в последнем реакторе с непрерывной регенерацией катализатора достигаются высокие значения октанового числа и степени превращения риформата.

Был проведен сравнительный анализ качества бензинов, получаемых по традиционной схеме и по процессу дуалформинг, с использованием компьютерной моделирующей системы «АСТIV+С». Результаты исследования работы установки ЛЧ-35-11/1000 ПО «Киришинефтеоргсинтез» до и после реконструкции представлены на рисунках 1-4.

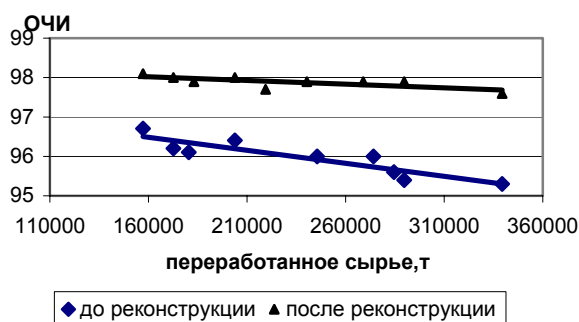


Рисунок 1 – Зависимость октанового числа катализата от объема переработанного сырья

В соответствии с результатами, представленными на рис. 1, после реконструкции октановое число риформата увеличится в среднем на 2 пункта.

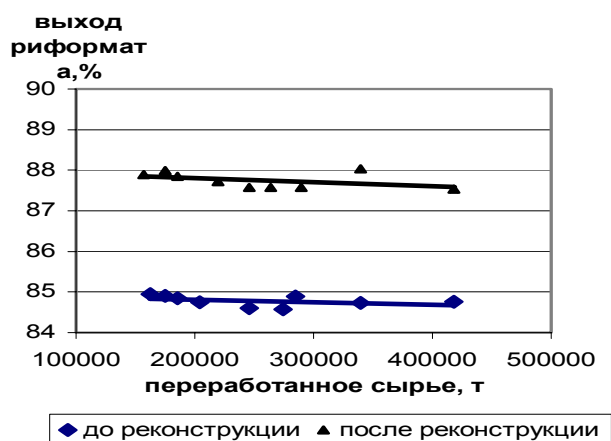


Рисунок 2 - Зависимость выхода риформата от объема переработанного сырья

В результате снижения рабочего давления выход риформата с высоким октановым числом возрастет в среднем на 2,5%.

В целом оценить эффективность работы установки после реконструкции можно по интегральному показателю октано-тонн/100 тонн переработанного сырья.

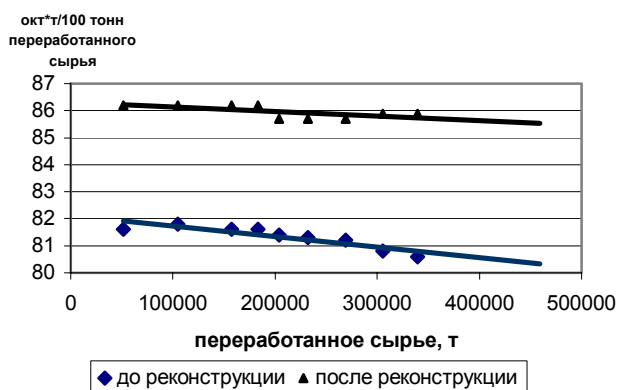


Рисунок 3 - Зависимость октано-тонн/100 тонн от объема переработанного сырья

Этот показатель увеличится в среднем на 4 пункта, что подтверждает высокую эффективность процесса дуалформинг в сравнении с традиционной схемой каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора.

Наиболее распространенным критерием оценки стабильности катализатора является изменение температуры, обеспечивающей компенсацию дезактивации катализатора. До реконструкции установки по мере снижения активности катализатора риформинга температуру процесса необходимо было повышать для того, чтобы сохранять на заданном уровне октановое число и выход риформата, но при этом увеличивалось количество кокса на катализаторе. После реконструкции температуру на входе в первый реактор возможно будет поддерживать постоянной на уровне 489 °С (за счет поддержания более жесткого режима в последнем реакторе), что свидетельствует о возможности увеличения межрегенерационного цикла и, соответственно, приводит к снижению себестоимости продукции.

Было установлено, что реконструкция установки ЛЧ-35-11/1000 ПО «Киришинефтеоргсинтез» под процесс дуалформинг ФИН позволит увеличить выход риформата в среднем на 3%, октановое число риформата на 2 пункта, степень ароматизации, а также выход водородсодержащего газа для процессов глубокой переработки.

Список литературы

1. Кравцов А. В., Иванчина Э. Д. Интеллектуальные системы в химической технологии и инженерном образовании: Нефтехимические процессы на Pt – катализаторах. – Новосибирск: Наука, 1996. – 200 с.

СИНТЕЗ 1,2-БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-1,2-ЭТАНДИОЛОВ

Нуднова Е. А. – аспирант, Потапов А. С. – к.х.н., ассистент,

Хлебников А. И. – д.х.н., профессор

Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)

В настоящей работе был осуществлен синтез 1,2-бис(пиразол-1-ил)-1,2-этандиола, а также его диметилзамещенного производного – 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-этандиола.

В составе соединений данного класса содержатся группы, способные хелатировать ионы различных металлов, в связи с чем указанные соединения могут выступать в качестве бидентаных моно- или битопных лигандов. Кроме того, в связи с наличием двух гидроксильных групп, представляется возможным участие данных соединений в реакциях замещения, поликонденсации и пр.

Образование диолов происходило при взаимодействии 40%-ного водного раствора глиоксаля с пиразолом или 3,5-диметилпиразолом в диоксане в присутствии каталитического количества соляной кислоты (Схема 1). Синтезы 1,2-бис(пиразол-1-ил)-1,2-этандиола и 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-этандиола протекали с высокими выходами (95 и 81% соответственно) при комнатной температуре за 48 ч, а образующиеся продукты, нерастворимые в водном диоксане, легко отделялись фильтрованием.

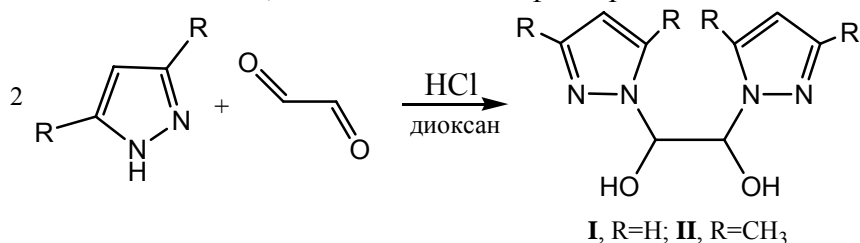


Схема 1

Структура полученных соединений подтверждена методами масс- и ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре соединения **II** наблюдается широкая полоса в области 3100 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ОН-группы, участвующей в образовании водородных связей, и полосы при 1032 и 1252 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям группы С-О-Н. Также наблюдается три полосы валентных колебаний в пиразольном цикле при 1420 , 1440 , 1553 см^{-1} , полоса плоскостных деформационных колебаний группы С-Н в пиразоле при 1333 см^{-1} и полоса в области 1032 см^{-1} , соответствующая дышащим колебаниям пиразольного кольца.

Исходя из полученного для 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-этандиола масс-спектра (Рисунок 1), можно предположить схему фрагментации данного соединения (Схема 2). В масс-спектре электронного удара соединения **II** пик молекулярного иона не был зарегистрирован, но наблюдается пик осколочного иона $[M/2]^+$ ($m/z=125$). Такое поведение свойственно 1,2-диолам [1], основным направлением фрагментации которых является разрыв связи С-С между атомами, несущими гидроксильные группы. В масс-спектре также присутствуют пики, соответствующие отрыву остатка 3,5-диметилпиразола от молекулярного иона и ряд пиков, вызванных последовательным отщеплением метильных групп от пиразольных циклов (Схема 2).

Спектры ЯМР полученных диолов имеют сложный характер, в связи с наличием дополнительных сигналов, появляющихся в результате частичного разложения данных соединений с образованием пиразолов и карбонильной группы.

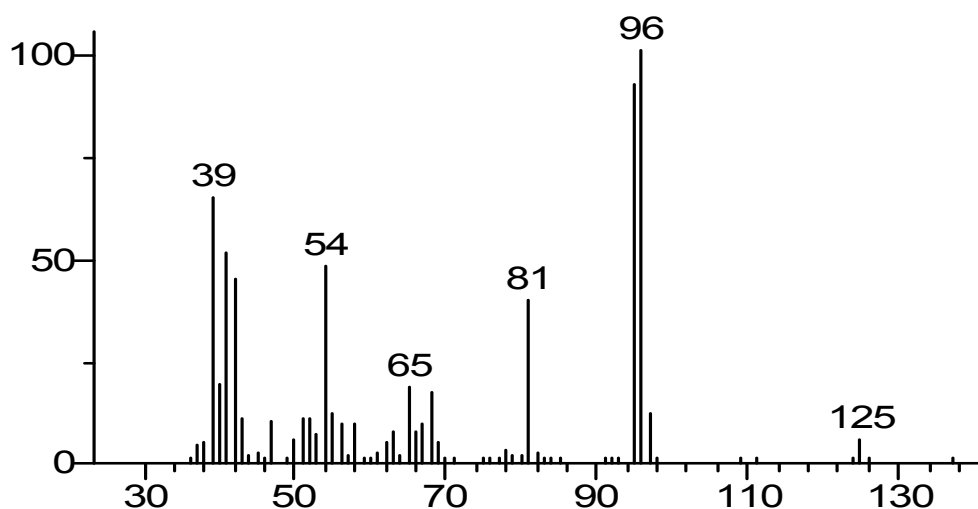


Рисунок 1 – Масс-спектр электронного удара соединения II

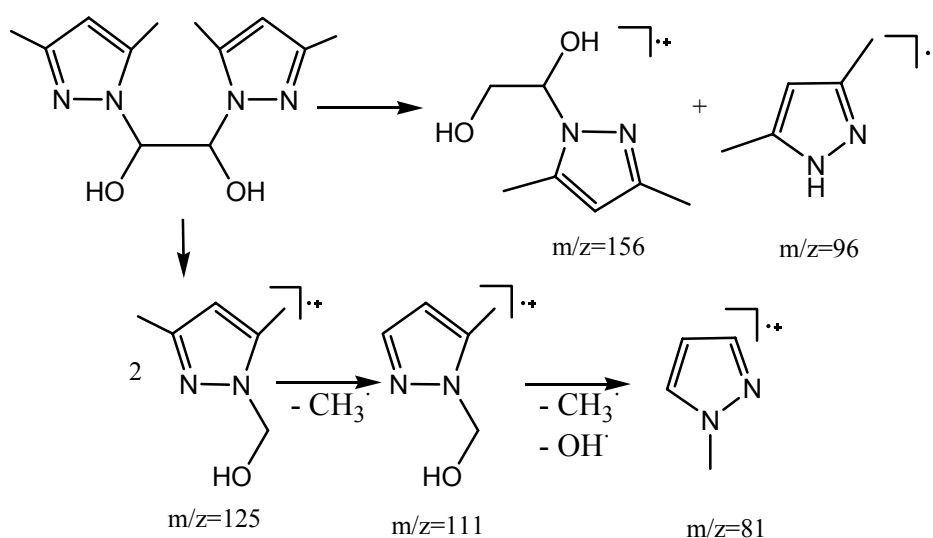


Схема 2

Такие результаты свидетельствуют о неустойчивости данных соединений в растворе, обусловленной, вероятно, соседством двух гидроксильных групп. Подобное поведение затрудняет дальнейшую модификацию полученных диолов путем их участия в реакциях, протекающих в растворе. Однако при взаимодействии 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-этандиола с морфолином в кислой среде удалось выделить продукт замещения, структура которого подтверждена данными ЯМР-спектроскопии (Схема 3).

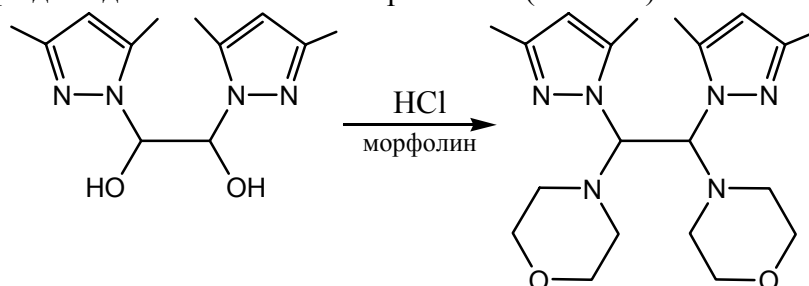


Схема 3

Таким образом, можно предполагать, что при соответствующем подборе реагентов и условий синтеза с участием полученных диолов, несмотря на их низкую устойчивость в растворе, могут приводить к желаемым продуктам.

Литература

1 Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – С. 167.

ТЕРМОХИМИЯ СОРБЦИИ МЕТИОНИНА на КБ-4

Д. В. Овсянникова – ассистент

Воронежская государственная технологическая академия (г. Воронеж)

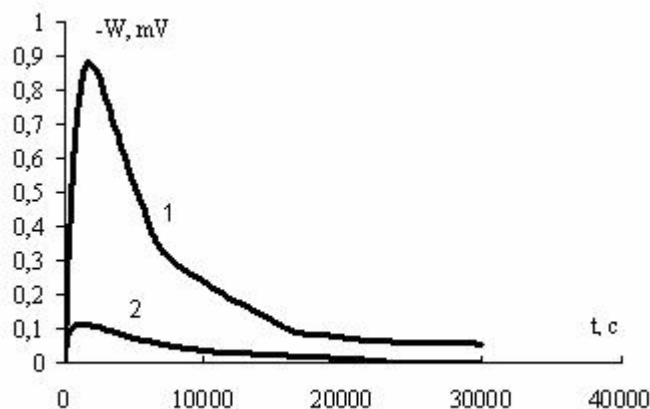
Изменение энтальпии в системе при ионном обмене для разбавленных внешних растворов определяется изменением энергии взаимодействия противоионы-ионит. Для органических ионов этот суммарный эффект при обмене с ионами Ме складывается из энергии разрыва электривалентной связи сольватированный ион Ме – ионит и из энергии образования как электривалентной, так и дополнительных связей органический противоионит. По-видимому, в большинстве случаев энергия связи органического иона с ионитом меньше, чем соответствующая величина для ионов Ме из-за соотношения радиусов ионов, а также из-за стерических затруднений для органических ионов.

Задачей исследования было изучение тепловых эффектов взаимодействия слабокислотного гелевого карбоксильного катионита с метионином при различных рН.

Объектами исследования были карбоксильный катионит КБ-4 в протонированной, депротонированной и медной формах и алифатическая серосодержащая аминокислота – метионин.

Определение тепловых эффектов проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 методом прямой микрокалориметрии. Погрешность определений составила 4%.

Методика снятия тепловых эффектов заключалась в следующем: навеску воздушно-сухого ионита $m=0,2$ г помещали в лодочку, плавающую на поверхности раствора метионина $V=50$ мл, затем гильзу с раствором и ионитом закручивали крышкой и термостатировали систему в течение суток. Затем перемешивали реагенты и фиксировали тепловые эффекты происходящих процессов. По результатам опыта построены термокинетические кривые типа $W=f(\tau)$ (рис.1), где кривая 1– КБ-2(Cu^{2+}), кривая 2– КБ-4 (Cu^{2+}).



Из них определено максимум тепловыделения и время его достижения, а также общее время протекания процесса. Отмечено, что максимум тепловыделения на Na^+ -форме минимальный, на Cu^{2+} -форме процесс протекает наиболее длительно.

КБ-4	τ проц, с	$\tau_{\text{max}}, \text{c}$	$W_{\text{max}}, \text{mV}$
Na^+	3000-8000	100-120	0,050-0,094
H^+	7200-16800	1200-2100	0,036-0,720
Cu^{2+}	9600-15300	420-900	0,026-0,073

Зависимость ΔH от рН для исследуемых форм катионита приведена на рис. 2-4. Для H^+ -формы (рис.2) в кислой и нейтральной средах сорбция протекала с низким тепловыделением, его заметный рост обнаружен при $\text{pH}>8$, т.е. в области существования аминокислоты в виде аниона. Для Na^+ -формы (рис.3) определена возможность взаимодействия и значимые

экзотермические эффекты в области существования Met в виде катиона, минимальные тепловые эффекты в изоэлектрической точке (pI=5,72).

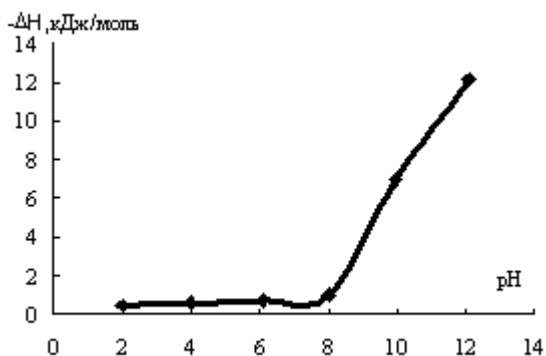


Рисунок 2 – Энтальпия сорбции Met на KB-4 (H⁺)

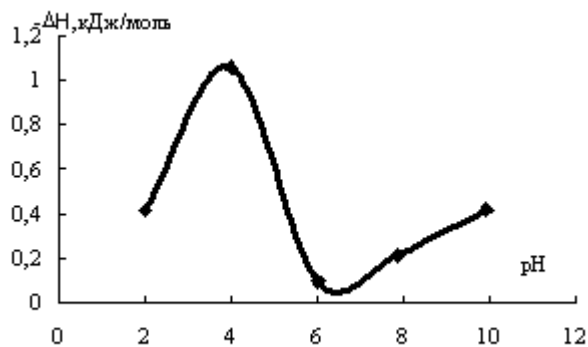


Рисунок 3 – Энтальпия сорбции Met на KB-4 (Na⁺)

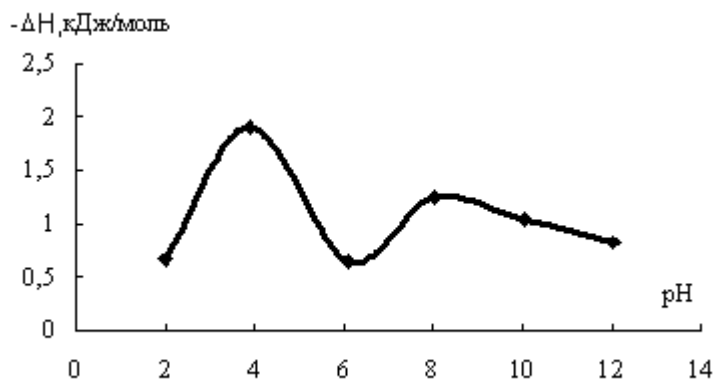


Рисунок 3 – Энтальпия сорбции Met на KB-4 (Cu²⁺)

Медная форма может поглощать Met в той же области pH, что и Na⁺-форма, то есть Met⁺. Кроме того, при pH > 8 возможно поглощение Met⁻ через катион меди.

Таким образом, данные, полученные калориметрическим методом, описывая энергетику процесса, подтверждают результаты сорбционных исследований о возможности извлечения Met карбоксильными катионитами.

ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ИЗНОШЕННЫХ ШИН.

Лобко А.В. - студент, Сафиуллина З.Р. - студент, Галлямов М.А. - к.т.н., доцент, Галлямов А.М. - к.т.н., доцент

Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет (г. Уфа)

Охрана окружающей среды напрямую связана с ресурсосбережением, так как запасы природных богатств в недрах Земли не бесконечны. В настоящее время нерациональное использование природных ресурсов привело не только к их истощению, но и к значительному загрязнению окружающей среды.

Шины по своему химическому составу являются длительным источником загрязнения и содержат компоненты, относимые к разряду «опасных отходов, наносящих вред здоровью человека». Шинная резина - это комплекс весьма ценных компонентов, извлечение и дальнейшее использование которых позволило бы существенно снизить потребление некоторых дефицитных природных ресурсов. Поэтому материал шин целесообразно утилизировать.

На основе изучения отечественного и зарубежного опыта, была разработана технология измельчения изношенных шин, в которой оптимизированы как аппаратное оформление, так и параметры процесса измельчения [1].

Положительными особенностями предложенного способа измельчения в разработанном варианте исполнения технического оборудования являются:

- низкие капитальные вложения, благодаря использованию простаивающего оборудования и производственных площадей;
- существующее оборудование модернизируется соответствующим образом, что дешевле, чем приобретение специализированного оборудования;
- применение высоких скоростей резания приводит к сокращению расхода энергии, уменьшению удельной установленной мощности;
- измельчение ведется при нормальной температуре и давлении, без применения воды, минимизируются негативные воздействия на компоненты окружающей среды. Для повышения эффективности использования резиновой крошки ее модифицируют, обрабатывая специальными веществами, и придают ей свойства вторичной резины.

Для повышения эффективности использования резиновой крошки ее модифицируют, обрабатывая специальными веществами, и придают ей свойства вторичной резины.

В процессе модифицирования на поверхность частицы измельченного вулканизата прививаются молекулы модификатора и вулканизирующего агента. Причем изменением количества и состава ингредиентов получают сырье с разными потенциальными возможностями, что позволяет далее при вулканизации получать изделия с различными свойствами.

Модифицированная крошка (дисперсная вулканизируемая композиция) готова для производства резинотехнических изделий обычными способами вулканизации, как самостоятельно, так и в составе первичных резиновых смесей.

Специалистами предприятия разработана технология, позволяющая гибко использовать имеющиеся у заказчика мощности, и экономить на капитальных затратах. В среднем, удельные капитальные затраты составляют 950 руб. на 1 тонну годовой производительности, таким образом исходя из сложившихся цен на модифицированную крошку затраты окупаются за 1 - 1,5 года.

Основываясь на собственных научных и опытно-конструкторских разработках, изготовлена опытно-промышленная установка по переработке ИШ в г. Уфе на предприятии учреждения УЕ-394113 ГУИН МВД РФ по РБ.