

**ҒЫЛЫМИ ЖӘНЕ ЕХНОЛОГИЯЛЫҚ НЕГІЗІНДЕ ЖАСАНДЫ ГЕОХИМИЯЛЫҚ
ТОСҚАУЫЛДАРДЫҢ НЕГІЗІНДЕ КРЕМНИЙҚҰРАМДАС ТАБИҒИ МАТЕРИАЛДЫ ҚОРШАҒАН
ОРТАНЫ БҰЗАТЫН АУЫР МЕТАЛЛДАРДАН ЖӘНЕ РАДИОНУКЛИДТАРДАН ҚОРҒАУДЫ
ЖҮЗЕГЕ АСЫРУ**

С.К. Кожакметов, Г.К. Мамытбеков, Г.А. Кальменова, Р.Б. Беремжанов

Табиғи цеолиттердің ауыр металдардың соруды зерттеу бойынша соңғы жылдардың әдеби мәліметтерінің талдауы өткізілген және ауыр металдар және радионуклидтерден қоршаған ортаның объектілерінің қорғауы үшін олардың түрлендірілген формаларының қолдануы геохимиялық тосқауылдар ретінде - адамның техногенді қызметтің өнімдерінен қорғау.

**SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL BASES OF CREATION OF ARTIFICIAL GEOCHEMICAL
BARRIERS ON THE BASIS OF SILICEOUS NATURAL MATERIALS FOR PROTECTION OF
ENVIRONMENT AGAINST HEAVY METALS AND PADIONUCLIDES**

S. Kozhakhmetov, G. Mamytbekov, G. Kalmenova, R. Beremzhanov

The analysis of literary given last years on research sorbcion heavy metals by natural zeolites and uses of their modified forms as geochemical barriers to protection of objects of environment from heavy metals and padionuclides - products of technogenic activity of the person is carried out.

УДК 541.128:542.321

**ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА ИЗОМЕРА ДИАМАНТАНА**

К.С. Кулажанов, Т.О. Омарқұлов, М.Ш. Сулейменова

Алматинский технологический университет, Алматы, РК, e-mail: atukz@mail.ru

Изучена активность и селективность наноразмерных платиновых катализаторов (0,10% Pt/C) в реакции гидрогенолиза «бинора-с» в пентациклотетрадекан. Показано, что активность данного катализатора в 10 раз выше, чем у аналогичного полидисперсного контакта (при 100% селективности процесса).

В последние годы адамтановые углеводороды широко используются в синтезе новых поколения лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, термостойких полимерных соединений, искусственного алмаза [1].

По литературным данным [1, 2] для препаративного синтеза диамантана наиболее приемлемым исходным соединением является (4+4)-димер норборнадиена-гептациклотетрадекан ($C_{14}H_{16}$), тривиальное название которого «бинор-с» [1-4]. Процесс получения диамантана включает две основных стадии; гидрогенолиз «бинор-с» в пентадиклотетрадекан и его изомеризацию в диамтанан. Из этих стадии слабоизученным является процесс гидрогенолиза «бинор-с». Процесс гидрогенолиза «бинор-с» ведут в присутствии платиновой черни в ледяной уксусной кислоте с добавлением HCl при 473K и 30,5 МПа, т.е в достаточно жестких условиях и в агрессивной среде. Использование полидисперсных нанесенных платиновых катализаторов позволено устранить вышеуказанные недостатки, снизить расход дорогостоящей платины, но активность катализатора оставалось не очень высокой [3, 4].

Целью настоящей работы является изучение активности и селективности наночастиц платины в реакции гидрогенолиза «бинор-с» в пентациклотетрадекан зависимости от природы носителя и температуры восстановления катализатора и разработка эффективного и экономичного катализатора для этой реакции, чем платиновая чернь.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- изучить влияние природы носителя, растворителя. Метода приготовления и температуры восстановления платиновых катализатор и других параметров ведения процессов на скорость и селективность гидрогенолиза «бинор-с» в пентациклотетрадекан;

- провести физико-химических исследование характеристик оптимальных катализаторов и установить взаимосвязь этих данных с их активностью и селективностью в реакции гидрогенолиза «бинор-с» в пентациклотетрадекан;
- разработать технологию получения наночастиц платины и изучить его активность и селективность в указанной реакции.

Для решения поставленных задач нами было использована специальная кинетическая установка высокого давления (КУВД), позволяющей вести процесс при заданном постоянным давлением водорода 0,1-15 МПа и измерять скорость реакции по поглощению водорода в единицу времени [2, 3].

В данной работе исследовались следующие катализаторы черни металлов платиновой группы, полученные методами Фрамптона, Зелинского и боргидридным способом, нанесенные платиновые катализаторы, приготовленные методами осаждение и пропитки, а также монодисперсные нанесенные платиновые контакты синтезированные по методике разработанной сотрудниками Принстонского университета растворителями (Р. Майнер).

В качестве носителей использованы активированный уголь различных марок (БАУ, СТК, ПФАУ, сибунит, SiO₂, Al₂O₃ (КСМ) в виде порошка с размером частиц 0,01 и 0,02 мм. Носители SiO₂ и Al₂O₃ предварительно прокаливали при 773К в течении 3 часов, при этом SiO₂ очищали от ионов железа 0,2 М раствором соляной кислоты и отмывали от ионов хлора дистиллированной водой. В качестве растворителей служили смеси уксусной и соляной кислот (в объемном соотношении HAc HCl = 1:1, 2:1, 0,5:1,14:1), чистая вода, HAc и 1,42 н раствор HCl в воде.

Новый димер бициклогентадиена – кристаллическое твердое вещество (T_{пл} = 65,0-65,6С), называемая «бинор-с», является эндо-цис, эндо-гептацикло [5,3,1,1^{2,6},1^{9,11}0^{9,5},0^{8,10}] тетрадеканом [4]. Структура установлена методами элементарного анализа, ИК- и масс-спектроскопии. Синтез «бинор-с» осуществлялся в лаборатории член-корр. РАН У.М Джемилева института химии БНЦ (г.Уфа).

Хроматографическое определение «бинор-с» и продуктов гидрогенолиза (C₁₄H₁₈, C₁₄H₂₀) проводили на хроматографе «ХРОМ-5» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали колонку из нержавеющей стали длиной 6 м, с внутренним диаметром 3,5 мм, наполненную неподвижной фазой 5% SE на хроматоне N-AW-DMGS с размером частиц 0,250-0,315 мм. Температура термостата 453 К, испарительной камеры – 523 К. Газ-носитель-аргон (расход после прогрева колонки – 1,25 см³/с). Объем пробы веществ – 10⁻³ см³. Отметим, что порядок выхода на хроматограмме идентифицирован по индивидуальным веществам, а для уточнения строения изомеров пентациклотетрадекана использовались дополнительно методы ИК-спектроскопии, ПМР и ЯМР.

Изучение процесса гидрогенолиза «бинор-с» в присутствии нанесенных платиновых катализаторов показал [4], что их активность и селективность в значительной степени зависит от содержания активного металла (5-50% Pt), природы носителя (активизированный уголь различных марок, SiO₂, Al₂O₃) и метода приготовления катализатора (метод пропитки, осаждения, методы восстановления треххлористым титаном, боргидридом натрия, цитратом натрия). Всего было исследовано 56 образцов. Полученные данные процесса гидрогенолиза «бинор-с» на нанесенных катализаторах показали, что максимальная активность и селективность процесса наблюдается в присутствии наночастиц платины, нанесенных на углеродные носители марки сибунит 619-П и GEGE (промышленный французский активированный уголь, ПФАУ) приготовленных цитратным способом.[2, 3].

Нанесение различных количеств платины на активированный уголь практически не сказывается на форме кинетических кривых и гидрогенолиз «бинор-с» идет с постепенно уменьшающейся во времени скоростью. Порядок реакции по водороду – первый, а по субстрату – близок к нулевому [4]. Увеличение содержания платины в катализаторе от 3 до 5% не обеспечивает полную конверсию «бинор-с» и выход целевого продукта на этих катализаторах.

Таблица 1. Гидрогенолиз «бинор-с» на монодисперсных нанесенных платиновых катализаторах при 298 К и 1,0 МПа.

№	Катализатор	УКА		Выход продуктов реакции			Селективность, %
		1гPt*1 ⁻²	м ² /г*10 ⁻⁵	C ₁₄ H ₁₆	C ₁₄ H ₁₈	C ₁₄ H ₂₀	
1	10% Pt/C (619-П) (цитратный метод)	16,7	32,1	-	следы	100,0	100

2	15% Pt/C (619-П) (цитратный метод)	16,7	32,1	-	следы	100,0	100
3	10% Pt/C (619-П) (метод пропитки)	0,12	0,25	18	14	8	
4	10% Pt/C (619-П) (метод пропитки)	0,4	0,7	56	24	20	

Из табличных данных следует, что наибольшей активностью и селективностью обладают нанесенные платиновые контакты, полученные цитратным способом, т.е. монодисперсные катализаторы. Исследованиями на электронном микроскопе ЭМ-125К установлено, что указанные катализаторы представлены плотными частицами металла (Pt) размером 2,5-5,0 нм (в основном), которые равномерно заполняют поверхность носителя. В случае 10% Pt/C (619-П), полученные методами осаждения и пропитки, размеры частиц платины составляют 10-60 нм и распределение частиц металла на носителе неравномерное. Эти данные хорошо согласуются и дополняют ранее полученные результаты, по влиянию природы носителя и температуры термообработки нанесенных платиновых катализаторов на их активность и селективность (4,5). Поверхность катализаторов определенная по адсорбции азота составляет 520 м²/г для 10% Pt/C (619-П цитратный способ) и 120-164 м²/г для 10% Pt/C (619-П; методы осаждения и пропитки).

Из приведенных данных следует, что гидрогенолиз «бинор-с» на платине приводит к раскрытию циклопропановых колец в его молекуле с образованием пентациклотетрадекана. Как известно, в циклопропане валентные углы равны 60°, т.е. очень сильно отличаются от нормального тетраэдрического атома углерода (109,5°). Поэтому трех и четырехчленные циклы относятся к числу высоконапряженных систем. Это особенность, вероятно и является движущей силой раскрытия циклопропановых колец в молекуле «бинор-с». Кроме того добавление соляной и уксусной кислот, возможно, усиливает эффект напряженности в трехчленном цикло, что и приводит к разрыву С-С связи в указанной части молекулы «бинор-с». Добавление кислоты, по-видимому, стимулирует не только деформацию трехчленного цикла молекулы «бинор-с» с образованием карбкатионов, но и видимо, обеспечивает его ориентацию и адсорбцию циклопропановым кольцом к поверхности платины. Это обеспечивает высокую селективность процесса по выходу пентациклотетрадекана.

Из полученных экспериментальных данных следует, что на платине гидрогенолиз «бинор-с» (C₁₄H₁₆) сопровождается разрывом связи С-С с одновременным гидрированием, в результате которого образуется пентациклотетрадекан. Сложность данной реакции обусловлено многообразием побочных продуктов гидрогенолиза, так или иначе влияющих на процесс [1, 2] Если в процессах гидрирования оптимальный катализатор рассматривается в отношении достижения максимально возможной скорости реакции (в конкретных условиях), то в случае гидрогенолиза «бинор-с» доминирующей характеристикой катализатора является его селективность. Поэтому в проведенных исследованиях было принципиально важным подобрать такой катализатор, который обеспечивал бы селективный разрыв С-С связи в определенной части молекулы «бинор-с» и проводил бы процесс гидрогенизации с достаточно высокой активностью. Таким катализатором для изученной реакции оказалась платина, что видимо, обусловлено оптимальными значениями энергии связи С-С (~250 кДж/моль) Pt-H (226-259 кДж/моль) и энергией активации гидрогенолиза (46-54 кДж/моль), а также значительным эффектом напряжения трехчленного цикла в молекуле «бинор-с». Из наших экспериментальных данных следует, что указанные рациональные показатели присущи платине с размерами 2,5-5,0 нм, т.е монодисперсным платиновым катализатором.

Полученные данные свидетельствуют о том, что одним из решающих факторов, влияющих на активность и селективность процесса гидрогенолиза «бинор-с» является изменение состояния и размер частиц платины в катализаторе, и увеличение величины его поверхности.

На основании изложенного можно заключить, что нами разработана инновационная технология синтеза изомера диамантана (пентациклотетрадекана) позволяющая повысить активность наночастиц платины в 10 раз, чем у аналогичного полидисперсного нанесенного платинового катализатора.

Литература

1. Багрий Е.И. Адамантаны, М.: Наука, 1989-438 с.
2. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Сейтжанов А.Ф. Гидрогенолиз «бинор-с» в пентациклотетра-декан на наночастицах платины // Вестник КазНПУ им. Абая, Алматы, 2008, №2(16), с.39-45.

3. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Сулейменова М.Ш., Эффективный каталитический способ получения изомера диамантана // Eurasian chem.- Tech. Journal, КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, 2002, №4, P.201-222.
4. Омаркулов Т.О., Жаманаев Е.К., Нургожаев К.Х. Гидрогенолиз «бинора-с» на нанесенных платиновых катализаторах под давлением водорода. // Ж. Физическая химия, 1993, т.67, №5, с.944-947.

ДИАМАНТАН ИЗОМЕРІН КАТАЛИТИКАЛЫҚ СИНТИЗДЕУДІҢ ИНОВАЦИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Т.О. Омарқұлов, Қ.С. Құлажанов, М.Ш. Сүлейменова

«Бинор-с» пентациклотетрадеканга гидрогенолиздеу реакциясында наноөлшемді платина катализаторларының (0,1% Pt/C) белсенділігі мен талғамдылығы зерттелген. Нәтижесінде, бұл катализатордың белсенділігі полидисперстік платина катализаторына қарағанда 10 есе жоғары екендігі көрсетілген (үрдістің 100% талғамдылығында).

THE INNOVATIVE TECHNOLOGY OF CATALYTIC SYNTHESIS OF ISOMER DIAMANTANA

K.S. Kulazhanov, T.O. Omarkulov, M.Sh. Suleimenova

The activity and selectivity nanosized platinum catalysts (0,1% Pt/C) in reaction hydrogenolysis "binor-s" in pentatsiklotetradekan is studied: It is shown that the activity of this catalyst is 10 times higher than that of a similar polydisperse contact (at 100 % selectivity of process).

УДК 541.128

ГИДРИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ НА Pd-ЧЕРНИ В УНИВЕРСАЛЬНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

К.С. Кулажанов, Т.О. Омаркулов, М.Ш. Сулейменова

Алматинский технологический университет, Алматы, РК, e-mail: atukz@mail.ru

Обсуждены основные кинетические закономерности и механизмы гидрирования гексена-1, гептена-1 и циклогексена в присутствии Pd-черни при различных значениях рН и давления водорода. Показано, что в зависимости от химического строения гидрируемого соединения, рН среды и давления водорода в реакции гидрогенизации принимает участие водород, имеющий различную прочность связи с катализатором.

Известно, что одним из решающих факторов в осуществлении жидкофазных гидрогенизационных процессов является рН-среды [1, 2]. Влияние рН-среды и состава буферного раствора на процесс жидкофазной гидрогенизации в условиях атмосферного давления подробно изучено в работах Геришера, Форести и Сокольского с сотрудниками [1]. Однако в известной нам литературе влияние этого фактора на процесс каталитической гидрогенизации под давлением водорода практически не освещено.

Между тем вопрос о влиянии рН-среды на кинетику и механизм каталитической гидрогенизации под давлением водорода интересен как с теоретической, так и практической точек зрения. Такие исследования позволяют не только сделать вполне обоснованные предположения о механизме каталитических реакций, но и способствуют подбору селективных и эффективных катализаторов для осуществления гидрирования в препаративных или производственных целях [1, 2].

Целью настоящей работы является изучение влияния рН-среды на процесс жидкофазной гидрогенизации алкенов различного строения в присутствии палладиевой черни под давлением водорода.

Особенностью данной работы является изучение кинетических закономерностей в достаточно широком интервале давлений от 0,1 до 15,0 МПа. Для решения поставленных задач нами была использована специальная кинетическая установка «КУВД», позволяющая измерять скорость гидрирования по поглощению водорода в единицу времени при любом постоянном давлении и температурах от 273 до 473К.

Гидрирование гексена-1, гептена-1 и циклогексена проводилось в универсальном буферном растворе Бриттона-Робинсона. В качестве катализатора использовалась Pd-чернь, приготовленная по