

образования.

- переходной металл носителя может входить в общий многоядерный ассоциированный комплекс, тем самым его модифицируя.

- в данном конкретном случае гидроксида никеля, это привело к увеличению активности и стабильности катализатора. Однако в принципе, при использовании других носителей ситуация может быть обратной.

Литература

1. Brooks J.S. and Thorpe S. //A Method for the Study of Surface Corrosion Beneath Protective Layers //Hyperfine Interactions. – 1989. - V 47-48, № 1 – 4. P.159-178.
2. Mehrotra K.N., Kachhwaha R. Studies on Infrared, Duffese Reflectance Spectra and Thermal Analysis of Nickel Stearate //Tenside Detergents. – 1982. – V. 19, № 2. P.92-94.
3. Бродский А.Р., Носкова Н.Ф. Природа каталитически активных комплексов систем циглеровского типа на основе элементов подгруппы железа //Координационная химия. – 1995. - Т. 21, № 2. С.83-94.

ЦИГЛЕР-НАТТА ТИПТІ ОРНЫҚҚАН КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ МЕССБАУЭРЛІК СПЕКТРОСКОПИЯСЫ.

А.Р.Бродский

Циглер-Натта типті гомогенді каталитикалық жүйелердегі каталитикалық белсенді орталықтарды тасымалдағыштың бетінде орнықтырғанда, олардың табиғатының ауыспайтыны, мессбауэрлік спектроскопияның көмегімен көрсетілген. Бұл арқылы, олардың сипаттамаларының жақсаруы, катализаторлардың белсенділігі мен тұрақтылығы жоғарылауы мүмкін.

MOSSBAUER SPECTROSCOPY OF IMMOBILIZED CATALYTIC SYSTEMS OF ZIEGLER-NATTA TYPE

A.R.Brodskii

With the help of Mossbauer spectroscopy it is shown that the nature of catalytic active centres in homogeneous catalytic systems of Ziegler-Natta type at their immobilization (attaching) on support surface essentially doesn't change. At the same time there can be an improvement of their characteristics, increase of activity and stability of catalysts.

УДК 541.128.49.35

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ТИПА ЦИГЛЕРА – НАТТА ОТ ВРЕМЕНИ.

А.Р.Бродский

АО «Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского»,
ул.Д.Кунаева,142, г.Алматы, Республика Казахстан, 050010. E-Mail: albrod@list.ru

Исследована зависимость состава каталитических систем типа Циглера – Натта от времени, прошедшего после смешения составляющих их компонентов. Обоснована необходимость проведения процесса формирования катализаторов. Показано влияние неопределенного соединения на состав каталитических систем.

Многие гомогенные каталитические системы, и в частности катализаторы типа Циглера-Натта со временем теряют свою активность. Для увеличения стабильности катализаторов проводится процесс так называемого формирования, который заключается в выдерживании этих систем после смешения, составляющих их компонентов в определенных условиях в течение некоторого времени до их использования. Даже небольшие изменения этих условий приводят к значительным отклонениям каталитических свойств систем. Наиболее подробно эта ситуация рассматривалась в работе /1/, однако, что же конкретно происходит в процессе формирования, так и осталось до конца невыясненным.

Для прояснения вопросов связанных с необходимостью процесса формирования комплексных металлоорганических катализаторов типа Циглера-Натта было проведено изучение поведения системы $\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ / $\text{Fe}(\text{St})_3\text{-AlEt}_3$ / во времени и в присутствии неопределенного соединения –циклогексена..

Соотношение Al/Fe варьировалось от 1 до 12., растворителем служил гептан, температура формирования была 313 К. Компоненты смешивались в атмосфере аргона.

Методы исследования: Мессбауэровская (гамма-резонансная) спектроскопия, электронные спектры поглощения (область 360-780 нм) и ИК-спектроскопия.

Обозначения: изомерный сдвиг - δE_I ; квадрупольное расщепление - ΔE_Q .

Величины изомерных сдвигов приведены относительно нитропрусида натрия.

Полосы поглощения электронных спектров, отвечающие d-d переходам, при значениях Al/Fe = 1 - 12 настолько уширены, что почти сливаются в одну общую, указывая на то, что энергетические уровни комплексов не соответствуют единственному уровню или их ограниченному набору, а распределены в интервале энергий, соответствующем целой системе уровней, близко расположенных друг к другу. Это может служить еще одним подтверждением правильности представлений о путях взаимодействия компонент системы, предложенных в /2/.

Согласно этим представлениям, вначале идет координация алюминий алкилов (или комплексных гидридов) по концевым карбонильным группам монодентатных карбоксилатных лигандов. Затем, происходит образование алкильных (гидридных) комплексов с их последующим распадом и появлением комплексов Fe(II) и, наконец, возникают полиядерные ассоциированные комплексы (ассоциаты) Fe(X).

На всех этих этапах образуются разветвленные комплексы, имеющие целую систему энергетических уровней, электронная плотность на которых равномерно распределена вследствие делокализации, что и может приводить к картине, наблюдаемой в электронных спектрах поглощения.

Интенсивность суммарной полосы поглощения зависит от значения Al/Fe (рис. 1 а, б) и для полос при $\text{Al/Fe} \leq 4$ заметно изменяется во времени (рис. 1а). Как следует из данных, приведенных на рис.1(б), интенсивность полосы до значения $\text{Al/Fe} \sim 5$ возрастает, а затем при увеличении Al/Fe заметна тенденция к уменьшению интенсивности. Первое можно связать с процессами, ведущими к большей разветвленности комплексов и увеличению их числа в системе. Второе, по-видимому, связано с наложением процессов роста относительного содержания полиядерных ассоциатов Fe(X) и одновременным уменьшением их размеров.

Начальная интенсивность полосы поглощения при всех значениях $\text{Al/Fe} \leq 4$ снижается во времени до некоторого значения, затем следует более или менее стационарный участок, причем с увеличением значения Al/Fe (но в рамках $\text{Al/Fe} > 4$) протяженность стационарного участка растет (рис.1(а)). Для комплексов с $\text{Al/Fe} > 4$ в течение всего времени наблюдения (180 минут) интенсивность полос поглощения не меняется. Для системы с $\text{Al/Fe} = 4$ некоторое ее уменьшение наблюдается лишь спустя 90 минут после смешения компонент системы.

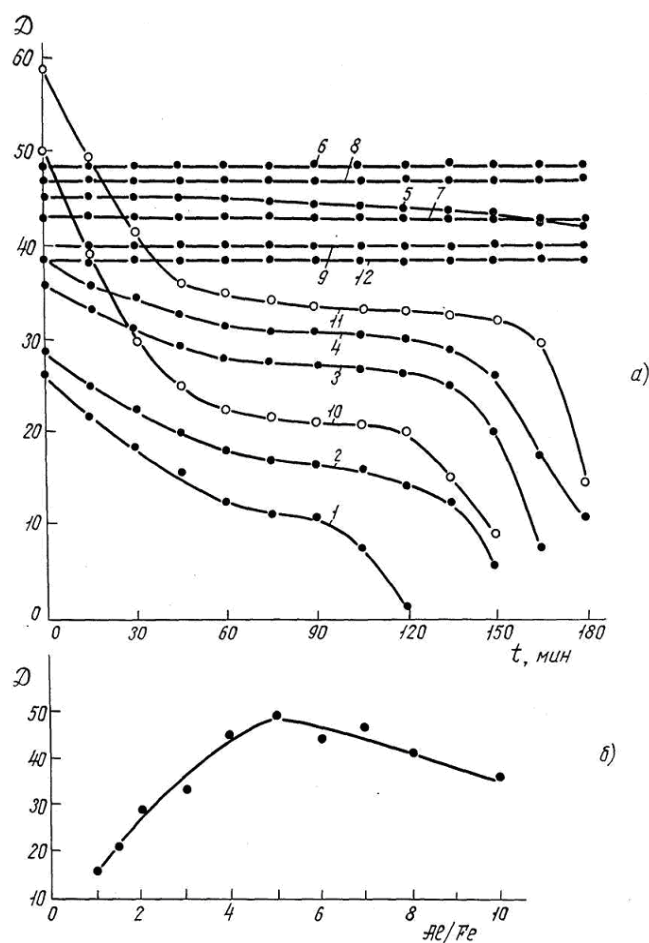


Рисунок 1 – Изменение интенсивности полос поглощения электронных спектров во времени (а); их интенсивность через 50 минут после смешения компонент (б) для систем $\text{FeSt}_3\text{-AlEt}_3$ с различным соотношением Al/Fe . Гептан, 313 К, аргоновая атмосфера.
 1, 10 - $\text{Al/Fe} = 1$; 2 - $\text{Al/Fe} = 1,5$; 3, 11 - $\text{Al/Fe} = 2$; 4 - $\text{Al/Fe} = 3$; 5 - $\text{Al/Fe} = 4$; 6 - $\text{Al/Fe} = 5$; 7 - $\text{Al/Fe} = 6$; 8 - $\text{Al/Fe} = 7$; 9 - $\text{Al/Fe} = 8$; 12 - $\text{Al/Fe} = 10$ (10, 11 - с циклогексеном).

С помощью Мессбауэровской спектроскопии удалось проследить за поведением отдельных состояний железа с течением времени. На рис.2 показаны ГР-спектры системы, полученные в разные моменты времени после смешения компонент, а на рис.3 приведены результаты их обработки - изменение относительного содержания различных форм железа для двух значений Al/Fe (величины δE_{Γ} ; ΔE_Q мало меняются с течением времени для всех форм железа и поэтому не приводятся). Взаимодействие компонент системы проводилось при 313 К в гептане.

Из рис. 3., следует, что состав системы сразу после смешения компонент, по сравнению с аналогичными системами, прошедшими процесс формирования [2], как бы смещен в сторону больших значений Al/Fe . С течением времени он меняется, но имеется некоторый стационарный участок, в пределах которого изменения малы, причем для больших значений Al/Fe ($\text{Al/Fe} = 7$) протяженность стационарного участка увеличивается. Следовательно, по результатам ГР-спектроскопии наблюдается качественная аналогия с данными электронных спектров поглощения.

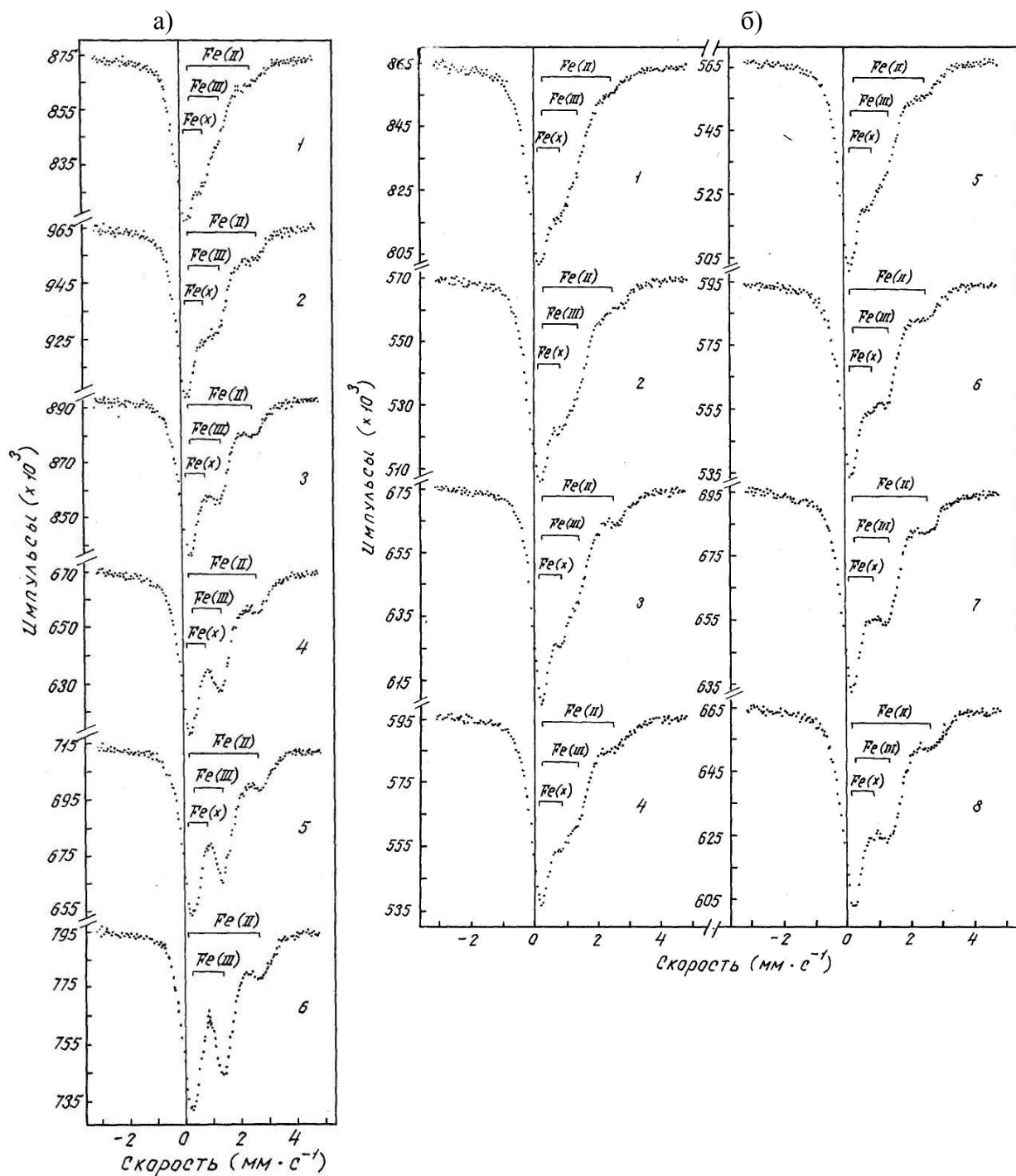


Рисунок 2 – ГР-спектры системы $\text{FeSt}_3\text{-AlEt}_3$ в гептане при 313 К с $\text{Al/Fe} = 4,5$ (а) и $\text{Al/Fe} = 7$ в различные моменты времени после смешения компонент. 1 - сразу после смешения компонент; 2 - 20 минут после смешения компонент; 3 - 50 минут; 4 - 70 минут; 5 - 90 минут; 6 - 110 минут; 7 - 130 минут; 8 - 150 минут.

Такое поведение интенсивностей полос поглощения электронных спектров и состава системы можно объяснить тем, что при вводе триэтилалюминия в системе идут процессы, отвечающие сразу всем стадиям взаимодействия компонент, о которых говорилось выше, даже при небольших отношениях Al/Fe . Статистическая доля процессов и устойчивость образующихся комплексов зависит от значения Al/Fe . После прохождения определенного промежутка времени с начала смешения реагентов система приходит в равновесное состояние (стационарные участки кривых на рис. 1, 3). В этом состоянии она содержит комплексы железа, устойчивые при данном отношении Al/Fe как в качественном, так и в

количественном отношении. С ростом соотношения Al/Fe протяженность стационарных участков увеличивается, т.е. система становится более стабильной. Отсюда естественным образом находит объяснение необходимость процесса формирования для получения стабильного катализатора, как необходимость доведения системы до стационарного равновесного состояния. Выделенные этапы взаимодействия компонент системы, в зависимости от значения Al/Fe [2], относятся как раз к таким состояниям системы.

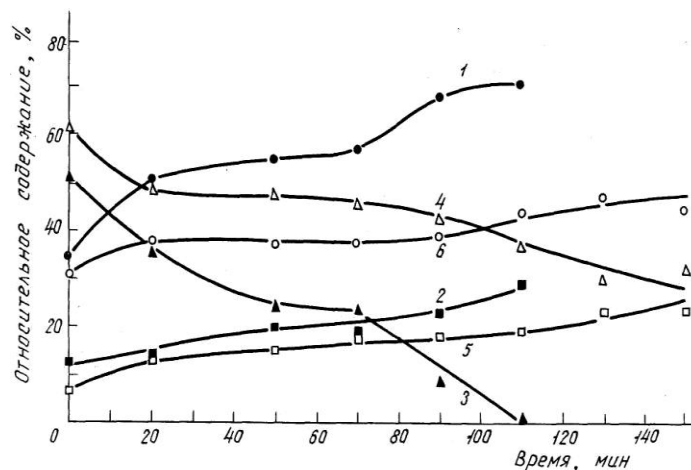
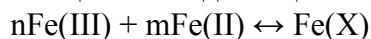


Рисунок 3 – Изменение относительного содержания комплексов железа в системе FeSt₃-AlEt₃. Al/Fe=4,5 (кривые 1-3) и Al/Fe = 7 (кривые 4-6) во времени. Растворитель гептан. Температура 313 К. (1, 6) - Fe(III); (2, 5) - Fe(II); (3, 4) - Fe(X).

С уменьшением относительного содержания в системе Fe(X) происходит антибатное увеличение количества Fe(III) и Fe(II) (рис. 3.). Учитывая это, а также ход временных зависимостей относительного содержания различных форм железа и поведение интенсивностей электронных спектров поглощения (рис. 1.), можно утверждать, что в системе FeSt₃ - AlEt₃ имеет место ассоциативно-диссоциативный процесс:



Время достижения равновесного состояния и константа равновесия этого процесса зависят от количества алюминийалкила в системе.

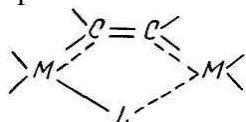
Введение в систему при значениях Al/Fe = 1; 2 циклогексена ($4,2 \cdot 10^{-4}$ моля), увеличивает интенсивность полос поглощения в электронных спектрах, а также протяженность стационарного участка на кривых (рис. 1а). Кривые "сдвигаются" в сторону, отвечающую большему количеству алюминийалкила в системе. Добавка циклогексена вызывает аналогичное смещение и "стационарного" состояния, стабилизируя его и замедляя дальнейшие превращения.

Сравнение ИК-спектров и электронных спектров поглощения систем при Al/Fe = 1; 2, содержащих и не содержащих циклогексен, подтверждает эти наблюдения. Спектры при наличии циклогексена показывают те же изменения, которые наблюдались для систем без циклогексена при вводе в них дополнительного количества триэтилалюминия (рис. 1, 4).

Так, добавка циклогексена к системе при Al/Fe = 1, 2 приводит к увеличению интенсивности полос в электронных спектрах поглощения (рис.1). В ИК-спектрах при Al/Fe = 1 циклогексен снижает интенсивность полосы поглощения при 1740 см^{-1} (отвечающей свободным карбоксильным группам монодентатного стеаратного лиганда) более чем в 1,5 раза. Значительное уменьшение интенсивности этой полосы наблюдается при добавлении циклогексена и при Al/Fe = 2 (рис. 4). С увеличением отношения Al/Fe различия в ИК- и электронных спектрах поглощения систем в присутствии неопределенного соединения или без него нивелируется.

Исходя из этих фактов, следует заключить, что циклогексен при низких значениях Al/Fe

(Al/Fe < 4) выступает связующим агентом и увеличивает разветвленность системы. Возможно, это происходит вследствие образования мостиковых структур типа:



т.е. непердельное соединение (в данном случае циклогексен) подобно алюминийалкилу способно вызывать смещение равновесия



в сторону полиядерных ассоциатов.

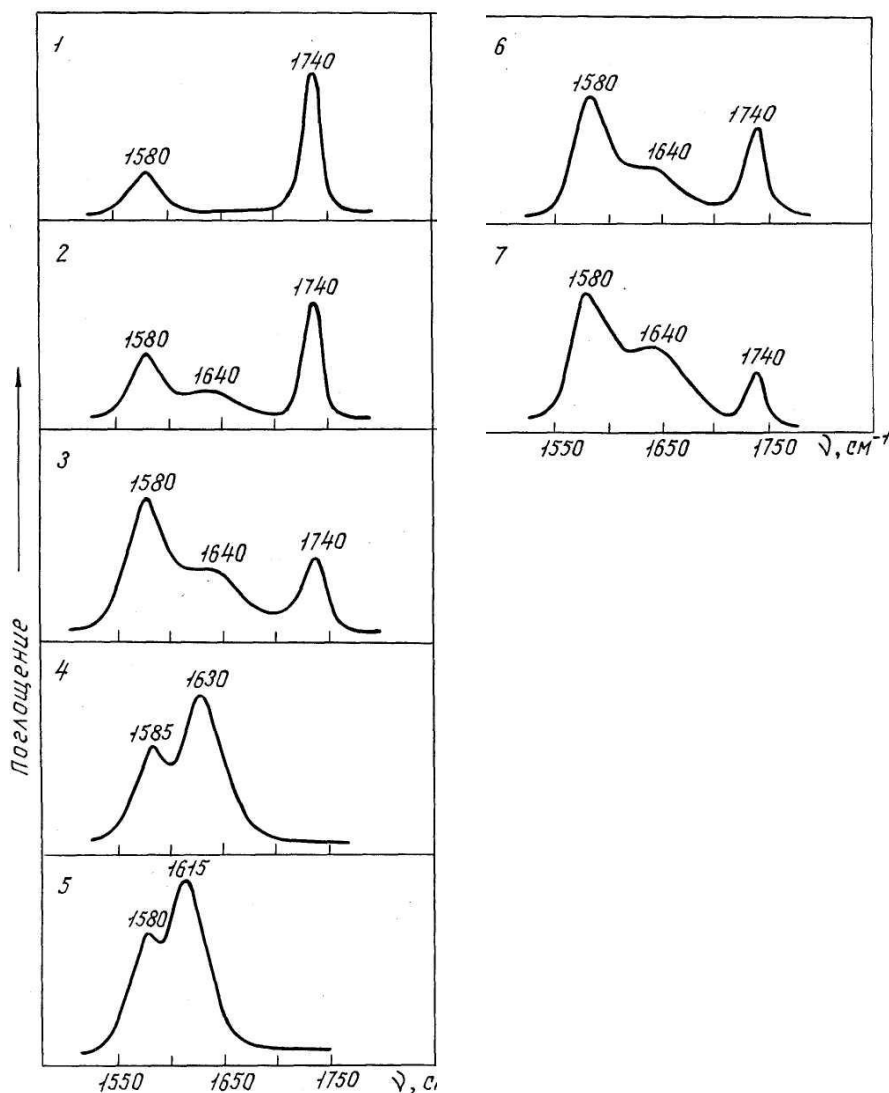


Рисунок 4 – ИК-спектры системы FeSt₃-AlEt₃, сформированной в атмосфере аргона при варьировании соотношения Al/Fe. Растворитель гептан, 293 К. 1 - раствор FeSt₃; 2, 6 - Al/Fe = 1; 3, 7 - Al/Fe = 2; 4 - Al/Fe = 4; 5 - Al/Fe = 8, (6, 7 - с циклогексеном)

Таким образом, из изложенного выше следует, что процессы, проходящие в исследованных каталитических системах в ходе их синтеза, имеют динамический характер, проходят во времени. По прошествии определенного промежутка времени состав катализаторов достигает квазистационарного состояния, длительность которого зависит от количества алюминийорганического соединения в системах. Непредельное соединение, может влиять на состав и длительность квазистационарных состояний каталитических систем, особенно при небольших значениях отношения Al/Fe.

Литература

1. Сокольский Д.В., Носкова Н.Ф. Катализаторы типа Циглера-Натта в реакции гидрирования – Алма-Ата: Наука Казахской ССР, 1977. – 136 с.
2. Бродский А.Р., Носкова Н.Ф. Природа каталитически активных комплексов систем циглеровского типа на основе элементов подгруппы железа //Координационная химия. – 1995. - Т. 21, № 2. С.83-94.

ЦИГЛЕР-НАТТА ТИПТІ ГОМОГЕНДІ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ ҚҰРАМЫНЫҢ УАҚЫТҚА ТӘУЕЛДІЛІГІ

А.Р.Бродский

Циглер-Натта типті каталитикалық жүйелердің құрамының, оларды құрап тұрған компоненттерді араластырылғаннан кейінгі өткен уақытқа тәуелділігі зерттелді. Катализаторлардың құрылу үрдісін өткізу қажеттілігі дәлелденді. Каталитикалық жүйелердің құрамына, шексіз қосылыстың әсері көрсетілді.

TIME DEPENDENCE OF STRUCTURE OF HOMOGENEOUS CATALYTIC SYSTEMS OF ZIEGLER-NATTA TYPE

A.R.Brodskii

Dependence of structure of catalytic systems of Ziegler-Natta type from time passed after mixture of their components is investigated. Necessity of carrying out of process of catalysts formation is proved. Influence of unsaturated compounds on catalytic systems structure has been shown.

УДК 691.3:678.5.03

УДК 662.741.332.2

ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ КЕНДЕРЛЫКСКОГО УГОЛЬНО-СЛАНЦЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОСТОЧНО-КАЗАХСТАНСКОЙ ОБЛАСТИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Карабалин У., Сериков Ф., Львов О., Якупова Э., Макишев Э., Каирбеков Ж., Исмагулов М.

АО «Казахский институт нефти и газа»,
НИИ новых химических технологий и материалов КазНУ им. аль-Фараби

Обладая высокой теплотворной способностью горючей массы, горючие сланцы, вследствие огромного количества золы, являются одним из низкосортных топлив и обычно используются как топливо лишь при условии сжигания их на месте добычи без сколько-нибудь значительных транспортировок. Однако, прогресс в науке и технологии, перенаправил использование горючих сланцев с энергетического в нефтехимическое русло. Большой процент содержания водорода и выход летучих на горючую массу, достигающий до 80 %, дает возможность утилизировать сланцы, как сырье для газификации, а также химической переработки с целью получения разного рода масел, моторного топлива, химических продуктов и горючего газа.

Республика Казахстан обладает огромными запасами углеводородного сырья и других полезных ископаемых. В частности, в Республике Казахстан находятся крупные месторождения бурых углей и горючих сланцев, к которым проявляется все больше интереса