



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN



Л. Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ
ЕУРАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ
ЕВРАЗИЙСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Л. Н. ГУМИЛЕВА
GUMILYOV EURASIAN
NATIONAL UNIVERSITY



Студенттер мен жас ғалымдардың
«Ғылым және білім - 2015»
атты X Халықаралық ғылыми конференциясының
БАЯНДАМАЛАР ЖИНАҒЫ

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
X Международной научной конференции
студентов и молодых ученых
«Наука и образование - 2015»

PROCEEDINGS
of the X International Scientific Conference
for students and young scholars
«Science and education - 2015»

УДК 001:37.0
ББК72+74.04
Ғ 96

Ғ96

«Ғылым және білім – 2015» атты студенттер мен жас ғалымдардың X Халық. ғыл. конф. = X Межд. науч. конф. студентов и молодых ученых «Наука и образование - 2015» = The X International Scientific Conference for students and young scholars «Science and education - 2015». – Астана: <http://www.eni.kz/ru/nauka/nauka-i-obrazovanie-2015/>, 2015. – 7419 стр. қазақша, орысша, ағылшынша.

ISBN 978-9965-31-695-1

Жинаққа студенттердің, магистранттардың, докторанттардың және жас ғалымдардың жаратылыстану-техникалық және гуманитарлық ғылымдардың өзекті мәселелері бойынша баяндамалары енгізілген.

The proceedings are the papers of students, undergraduates, doctoral students and young researchers on topical issues of natural and technical sciences and humanities.

В сборник вошли доклады студентов, магистрантов, докторантов и молодых ученых по актуальным вопросам естественно-технических и гуманитарных наук.

УДК 001:37.0
ББК 72+74.04

ISBN 978-9965-31-695-1

©Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия
ұлттық университеті, 2015

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ *p*-НИТРОФЕНОЛА.

Рубцова Екатерина, Боргеков Дарын, Акинова Анна

rubtsova_katya@mail.ru

Евразийский Национальный Университет им. Л.Н. Гумилёва, Астана, Казахстан

Научные руководители – А.А. Машенцева, Ж.Е.Джакупова

Жидкофазная гидрогенизация нитробензола и его производных относится к одному из наиболее известных жидкофазных гетерогенно-каталитических процессов, который находит практическое применение при получении органических красителей, добавок к полимерным материалам и моторным топливам, биологически-активных веществ, фармацевтических субстанций и пр. Не случайно высокоэффективные экологически чистые технологии жидкофазной гидрогенизации широко используются химическими предприятиями ведущих производителей продукции тонкого органического синтеза. Одним из наиболее перспективных методов синтеза ароматических и жирноароматических аминов является каталитическое гидрирование нитросоединений [1-2]. Причем данный процесс широко применяется как в лабораторной, так и в промышленной практике. К настоящему моменту реакции жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений на классических гетерогенных катализаторах посвящено множество работ, накоплен большой экспериментальный материал по восстановлению нитросоединений на различных катализаторах [3]. Особо привлекательными для исследователей в плане разработки катализаторов являются НЧ благородных металлов. Обладая большой активной поверхностью, НЧ являются весьма перспективными и эффективными катализаторами, существенно ускоряя и облегчая протекание химических реакций [4]. При этом в форме НЧ каталитические свойства приобретают вещества и соединения, обычно никаких таких способностей не имеющие.

В данной работе нами изучена возможность применения полимерных ТМ в качестве пористой матрицы-носителя катализаторов на основе серебра и золота.

Выбор модельной реакции восстановления 4-NP до 4-AP в присутствии боргидрида натрия в первую очередь обусловлен простотой спектрофотометрического анализа кинетики реакции: исходный реагент имеет максимум поглощения при 400 нм, в то время как продукт реакции – при 299 нм.

Реакция каталитического восстановления 4-NP в присутствии НЧ металлов имеет псевдо-первый порядок при условии избытка восстановителя боргидрида натрия (NaBH_4), что позволяет исследовать кинетику реакции по изменению количества исходного реагента. Уменьшение интенсивного поглощения прямо пропорционально уменьшению количества 4-NP, поэтому в расчетах принимали $(C_t/C_0)=(A_t/A_0)$.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения реакционной смеси при использовании катализаторов ПЭТФ/Au и ПЭТФ/Ag, полученных при 1 ч осаждении при 25 °С. При этом, следует отметить, что в отсутствии синтезированных нами катализаторов образование 4-AP не наблюдалось даже при увеличении продолжительности реакции до 120 ч.

Эффективность катализаторов оценивали по изменению константы скорости реакции и по степени конверсии 4-NP в 4-AP. Нами были построены графические зависимости $\ln(A_t/A_0)=f(t)$, линейный характер полученных кривых позволяет рассчитывать константу скорости реакции как угол наклона прямой, как показано на рисунке 2.

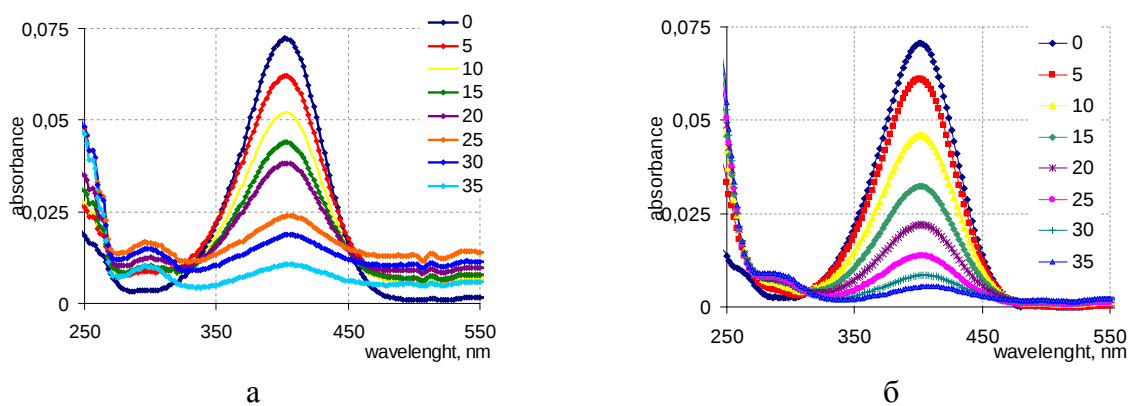


Рисунок 1 Спектры поглощения реакции восстановления 4-NP в 4-АР в присутствии катализаторов на основе серебра (а) и золота (б), полученных после 1 ч осаждения

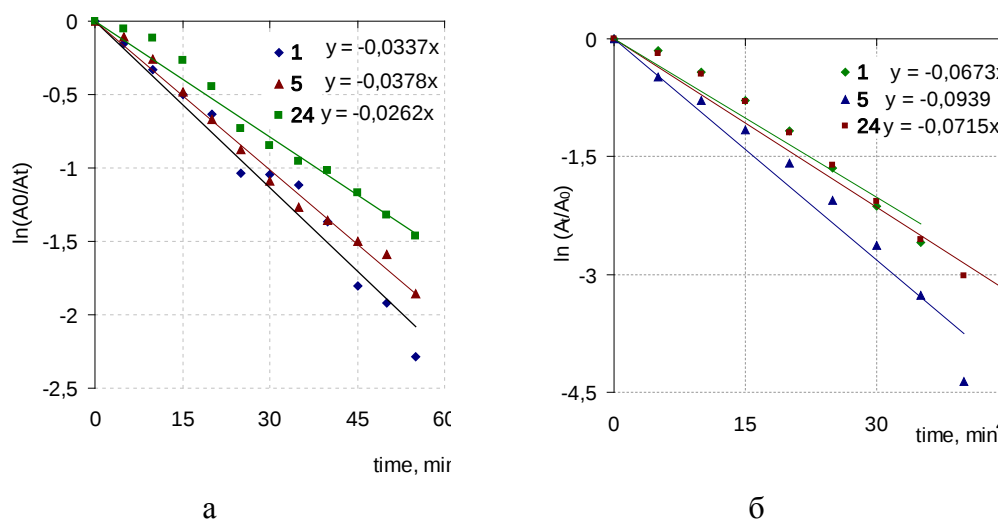


Рисунок 2 Зависимость $\ln(A_t/A_0)=f(t)$ для НТ серебра (а) и золота (б)

В нижеприведенной таблице 1 представлены значения констант скоростей реакции каталитического гидрирования 4-NP.

Таблица 1 Константы скорости реакции каталитического восстановления (4-АР) в присутствии НТ металлов при $t=25^{\circ}\text{C}$

Время осаждения, ч	Константа скорости, мин^{-1}	
	ПЭТФ/Au	ПЭТФ/Ag
1	$0,087 \pm 0,02^*$	$0,046 \pm 0,006$
5	$0,084 \pm 0,01$	$0,0447 \pm 0,004$
24	$0,082 \pm 0,005$	$0,032 \pm 0,010$
Примечание: данные представлены с учетом стандартного отклонения для трех испытаний		

Дополнительная информация, которая может быть получена из значений константы скорости – это наличие/отсутствие индукционного периода, т.е. времени, необходимого для активации композитного НК.

Было обнаружено, что в случае использования НТ серебра с увеличением количества циклов испытаний катализатору необходимо некоторое время для активации (4 и 5 цикл). Для НТ золота некоторые отклонения наблюдаются лишь для третьего цикла.

Как видно из представленных данных все полученные нами массивы НТ серебра и золота могут быть использованы в качестве катализаторов реакции восстановления 4-NP.

При этом следует отметить, что активность НТ золота при комнатной температуре (на основании данных констант скоростей) в среднем в 2,5 раза выше, чем аналогичные показатели у НТ серебра [5].

Изучение температурной активности композитных катализаторов состава ПЭТФ/Ag

Для исследования зависимости каталитической активности от температуры среды нами были синтезировано более 40 идентичных образцов композитов состава ПЭТФ/Ag (время осаждения – 1 ч) и каталитическую активность далее изучали уже в интервале температур 12–45 °С.

Необходимо отметить, что изменение температурного режима также влияет и на продолжительность протекания реакции.

В таблице 2 представлены значения рассчитанных констант скоростей исследуемой реакции, продолжительность протекания реакции и степень конверсии 4-NP после проведения первого цикла испытаний.

Таблица 2 Данные исследования температурной зависимости каталитической активности композитных катализаторов состава «ПЭТФ/Ag»

Параметр	Температура, °С						
	15	19	25	29	35	40	45
Продолжительность реакции, мин	80	65	40	40	35	35	30
$k \times 10^{-2}$, мин ⁻¹	0,93	2,55	4,24	4,91	6,4	8,5	8,86
Степень конверсии 4-NP, %	66,1	70,2	78,03	79,0	86,5	87,0	88,3

График изменения константы скорости реакции восстановления 4-NP боргидридом натрия в зависимости от температуры представлен на рисунке 3.

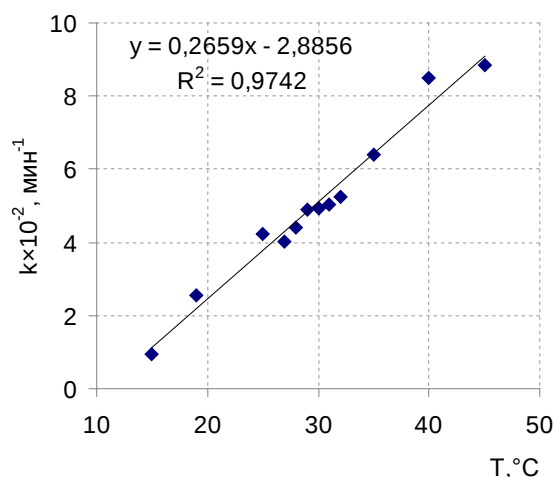


Рисунок 3 Изменение константы скорости в зависимости от температуры проведения реакции

Эта зависимость носит линейный характер, о чем свидетельствует значение коэффициента R^2 максимально близкого к единице.

Определение энергии активации

Сущность действия катализаторов состоит в понижении энергии активации реакции, следовательно, чем меньше данная величина, тем быстрее будет протекать катализируемая реакция и тем перспективнее будет дальнейшее использование нашего катализатора.

Для определения значения кажущейся энергии активации нами был построен проведенны идентичные испытания в диапазоне температур 15–45 °С, после расчета константы скорости, для каждой из температур с использованием графического метода из графика в координатах $\ln k - 1/T$, при этом как видно из аррениусовского графика это соотношение – прямая линия (рисунок 4).

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T}, \quad (1)$$

где $\ln k$ – логарифм натуральный константы скорости реакции, $\ln A$ – натуральный логарифм предэкспоненциального множителя, E_a – энергия активации, T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Линейная зависимость ($\ln k - 1/T$) позволяет определить энергию активации E_a по тангенсу наклона прямой и предэкспоненциальный множитель A по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, когда $1/T=0$.

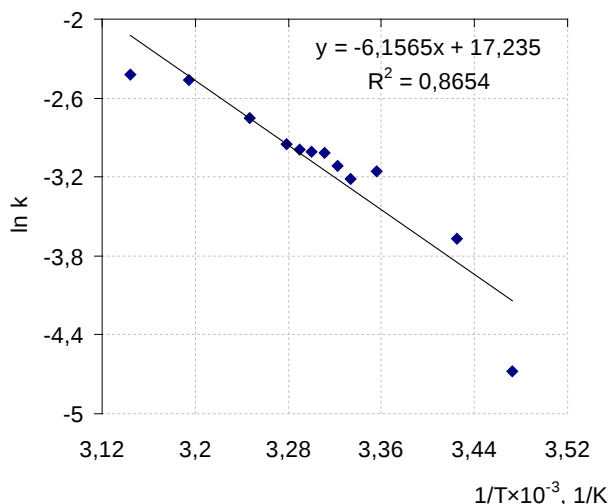


Рисунок 4 Зависимость $\ln k = f(1/T)$

Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя составило 51,19 кДж/моль и $3,06 \cdot 10^7$ соответственно.

Заключение

На примере реакции жидкофазного восстановления 4–NP исследована каталитическая активность нанокompозитных мембран состава ПЭТФ/Ag и ПЭТФ/Au, полученных в результате осаждения в течение 1,5 ч и 24 ч при температуре 25 °С. Обнаружено, что каталитическая активность композитов состава ПЭТФ/Au в 1,9 раза выше, чем у образцов ПЭТФ/Ag и данное соотношение является постоянным даже при увеличении времени осаждения.

Исследование зависимости активности композитных катализаторов состава ПЭТФ/Ag от температуры реакционной среды показало, что скорость реакции восстановления 4–NP линейно возрастает с увеличением температуры. Скорость реакции и степень конверсии исходного реагента в интервале температур 15–45 °С возрастают в 9,5 раз и на 22,2% соответственно. Энергия активации данной реакции составила при этом 51,19 кДж/моль.

Список использованных источников

- 1 Mashentseva, A. Synthesis, structure and catalytic activity of Au/polyethylene terephthalate composites / A. Mashentseva, D. Borgekov, M. Zdorovets, A. Russakova // Acta Phys. Pol. A. – 2014. – Vol. 125, P.1263 -1266.
- 2 Буданов, М. А. Кинетика реакций жидкофазной гидрогенизации продуктов неполного восстановления нитробензола : Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / М. А. Буданов; Иваново, 2012, 16 с.
- 3 Gong, J. Structure and surface chemistry of gold-based model catalysts. // Chemical Reviews. - 2012. - Vol. 112, P. 2987–3054.
- 4 Боргеков, Д. Б. Каталитическая активность композитов Au/PET, Ag/PET и Au/Ag/PET. / Д. Б. Боргеков, М. Ж. Кокарев, А. А. Машенцева // Ядерная и радиационная физика: Материалы 9-ой межд. конф.: Алматы: ИЯФ, 2013, С.266-267.
- 5 Borgekov, D. Catalytic application of silver-PET membrane composites. / D. Borgekov, A. Akinova, A. Mashentseva, A. Russakova, J. Dzhakupova // The International Workshop Radiation Effects in insulators and non-metallic materials, Astana, 2-4 June, 2014, P.28.

ӘӨЖ 543.215.3

МЫРЫШ (II) КАТИОНДАРЫН ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ-ҚАТТЫ ФАЗАЛЫ СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ АНЫҚТАУ

Сайымқұлова Айдын

aika_sai@mail.ru

Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті, 5B060600 – Химия
мамандығы студенті, Астана, Қазақстан
Ғылыми жетекші – К. С. Тосмағанбетова

Бұл жұмыста семикарбазид гидрохлорид балқымасындағы стеарин қышқылы реагент ретінде қолданылады. Себебі, оның балқу температурасы төмен, экстракциялау жеңіл жүргізіледі және материалдық жағынан қол жетімді болып табылады.

Зерттеу жұмысында келесі реагенттер қолданылды: темір сульфаты $Zn SO_4$, концентрлі азот қышқылы HNO_3 , аммиак ерітіндісі NH_3 , квалификациясы «т.т.а» стеарин қышқылы, «т.т.а» семикарбазид гидрохлорид, ионсыздандырылған су. $T_{zn} = 1мг / мл$ болатын мырыш (II) стандартты ерітіндісін дайындау үшін 1.26 г т.т.а темір сульфаты құрамында 1мл концентрлі азот қышқылы бар суда ерітіліп, 100мл колбаға белгіге дейін ионсыздандырылған сумен толтырылды.

Ерітіндінің рН-ы «Эксперт-001» иономері арқылы өлшенді, оның дәлдігі $\pm 0,02$ рН бірлігінде жүргізіледі. Температураны тұрақты ұстап тұру үшін «U-10» термостаты қолданылды, оның өлшеу дәлдігі $\pm 10C$. Алынатын сынаманың дәлдігі тура болу үшін ВЛР-200g-М аналитикалық таразысы қолданылды, оның дәлдігі $+0,0001г$.

Экстракцияны жүргізу барысы: Металдың сулы ерітіндісін белгілі бір рН-қа келтіріп, термостатталған экстракциялық сосудқа құйып, ерітіндіні біраз уақыт қыздырады. Одан соң есептеліп алынған органикалық экстрагент пен реагентті сосудқа салып, реагент ерігеннен кейін экстракциялауды бастайды. 3 минут экстракциялаудан кейін сулы және органикалық фазаға бөлінген қоспаны стақанға құйып, суытады. Алынған қатты экстрактіні декантациялап бөліп алады. Мырыш (II)-ті диффузиялық шағылу спектроскопиямен анықтау үшін қатты үлгілер жасалынады. Ол үшін экстракцияның жүргізу барысында алынған қатты органикалық экстракттарды балқытып, шыныдан жасалған пластинка үстіне вазелин жағылған сақинаны қойып, қатты органикалық экстрактының балқымасы құйылады. Сақинаның (диффузиялық шағылудың DRA-CA-301 қосымшасы) диаметрі $d = 25$ мм. Құйылған экстракт қатқаннан соң, бір жағы тегіс қатты үлгі алынады. Осы органикалық фаза