

Изучение механизма конверсии метанола в углеводороды на цеолитах методом десорбционной масс-спектрометрии

В.В. Брей, А.Г. Гребенюк, А.В. Бричка

*Институт химии поверхности НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, вул. Генерала Наумова, 17; факс: (044) 424-35-67*

Методом десорбционной масс-спектрометрии изучена конверсия метанола в углеводороды на восьми цеолитах. На основе анализа полученных спектров термопрограммированных реакций продуктов конверсии – диметилового эфира, пропилена и ароматических соединений, а также с привлечением литературных данных и собственных квантово-химических расчетов предложено объяснение образования олефинов в области температур 150–550 °С. При 150–250 °С формирование первичных С–С-связей возможно по синхронному механизму с участием молекул метанола и кислотно-основных центров цеолита, при 300–400 °С определяющим является иллидный механизм превращения диметилового эфира в олефины, при 500–550 °С термодеструкция привитых метоксильных групп с выделением карбениевых частиц приводит к образованию олефинов и ароматических соединений.

Разработанный фирмой "Mobil Oil" каталитический процесс превращения метанола на цеолите HZSM-5 (MTG-процесс) в смесь алифатических и ароматических углеводородов, которая может использоваться как моторное топливо, в настоящее время находит ограниченное применение [1]. Практически более важным является разработанный позднее процесс получения C₂–C₃-олефинов из метанола (MTO-процесс) на силикофосфатных молекулярных ситах [1]. Поскольку MTG-процесс – совокупность реакций (олигомеризации, изомеризации, алкилирования, перераспределения водорода), которые приводят к получению широкого набора продуктов (олефины, парафины, ароматические соединения), он может рассматриваться как модельный в гетерогенном кислотно-основном катализе. Этот процесс включен К.Танабе под последним 34 номером в его хронологический перечень обнаруженных важных каталитических реакций [2].

Опубликование С. Chang и А. Silvestri [3] данных о конверсии метанола в углеводороды на цеолите HZSM-5 инициировало цикл исследований по установлению механизма образования первичных С–С-связей [3–12]. Были предложены различные схемы [3, 4, 6, 9], однако механизм образования олефинов из метанола и природа интермедиатов по-прежнему остаются предметом дискуссий. Информативным методом изучения первичных реакций превращения метанола с образованием диметилового эфира и C₂–C₃-олефинов является десорбционная масс-спектрометрия [8, 10, 11]. В настоящей работе обсуждаются спектры термопрограммированных реакций (ТПР-спектры) метанола, полученные этим методом, на различных типах цеолитов. На основе их анализа и квантово-химического моделирования предложено объяснение процесса образования олефинов в интервале температур 150–550 °С.

Методы эксперимента

В работе были использованы следующие H-формы цеолитов: ZSM-5 (Si/Al = 9, 10, 14, 23, 34, 43), ZSM-11 (17), MCM-22 (17), β (15), морденит (5), эрионит (3,65), L (3), Y-фожазит (2,65 и 6). Образцы ZSM-5, ZSM-11 и MCM-22 были синтезированы с использованием синтетического высокодисперсного алюмосодержащего кремнезема [13] и переведены в H-формы по стандартной методике двукратного ионного обмена с 2 н раствором хлористого аммония с последующим прокаливанием при 550 °С. Образцы остальных цеолитов любезно предоставлены отделом профессора В.Г. Ильина (Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины).

Термодесорбционный эксперимент выполняли следующим образом. Образцы цеолитов (4–10 мг) вакуумировали (P = 10⁻⁴ – 10⁻⁵ тор) при 450 °С, охлаждали до 30 °С и приводились в контакт с насыщенными парами метанола в течение, как правило, 5 мин. Затем их вакуумировали и регистрировали продукты превращения метанола при линейном повышении температуры образца со скоростью, как правило, 10 °С/мин на масс-спектрометре МИ-1201. Для надежной идентификации продуктов наряду с обычным метанолом использовали его дейтерозамещенные формы CD₃OD и CD₃OH. Получено более 100 ТПР-спектров продуктов конверсии метанола.

В статье приведены ТПР-спектры наиболее характерных продуктов конверсии метанола, а именно: диметилового эфира (ДМЭ), пропилена (этилена) и ароматических соединений. ДМЭ идентифицировали по ионам CH₃OCH₂⁺, m/e = 45 и CD₃OCD₂⁺, m/e = 50; пропилен – по C₃H₅⁺, 41 а. е. м. и C₃D₅⁺, 46 а. е. м.; этилен – по C₂H₃⁺, 27 а. е. м. и C₂D₃⁺, 32 а. е. м.; ароматические углеводороды – по C₇H₇⁺, 91 а. е. м. и C₇D₇⁺, 98 а. е. м.

Интенсивность ионных токов соответствующих продуктов нормирована на массу цеолитов.

Квантово-химические расчеты энергетических и кинетических параметров элементарных стадий некоторых превращений метанола на поверхности цеолитов выполнены методом ССП МО ЛКАО в полуэмпирическом приближении ПМЗ (параметризация молекул – 3-й вариант), реализованном в программном комплексе МОРАС [14]. Поверхность цеолитов моделировали кластерами, включающими мостиковые ОН-группы [15].

Результаты и их обсуждение

В ТПР-спектрах продуктов конверсии метанола на цеолитах следует выделить температурные области образования кислородсодержащих соединений – воды и диметилового эфира – при 200–300 °С и углеводородов – олефинов, парафинов и аренов – при 130–550 °С (рис. 1–8). Также можно отметить общие закономерности, наблюдаемые для большинства изученных цеолитов. Так, интенсивность ионных токов, наблюдаемых в экспериментах, падала в ряду метанол \gg диметиловый эфир $>$ пропилен $>$ этилен $>$ ароматические углеводороды. В продуктах реакции присутствовали также пропан ($C_3H_7^+$, 43 а. е. м.), бутан ($C_4H_9^+$, 57 а. е. м.) и другие парафины, но интенсивность соответствующих линий была небольшой по сравнению с таковыми пропилена и бутилена. Это соответствует известным данным [5], согласно которым при снижении давления метанола резко уменьшается выход C_1 – C_4 парафинов.

В ТПР-спектрах (рис. 1–8) пик образования ДМЭ, как правило, наблюдался при более низких температурах, чем при температуре возникновения этилена и пропилена. Симметричная форма пика обусловлена кинетикой образования ДМЭ, которая описывается реакцией второго порядка и отражает бимолекулярность этого процесса.

Формирование этилена и пропилена, а также ароматических соединений для исследуемых цеолитов наблюдалось в трех температурных интервалах. Низкотемпературное образование олефинов и ароматических соединений (130–250 °С) было наиболее характерно для ZSM-5 с высоким содержанием алюминия ($Si/Al = 9$), β , морденит, ZSM-11. Однако малоинтенсивные пики указанных соединений в этом температурном интервале отмечены для всех цеолитов, за исключением эрионита (рис. 8). Во второй температурной области (300–400 °С) наблюдалось наиболее интенсивное образование пропилена и этилена для большинства цеолитов. ZSM-5 не характеризовался высокой активностью при этих температурах по сравнению, например, с морденитом и Y-фожазитом (рис. 1, 2, 6), вследствие чего он меньше закоксовывается и теряет активность [5]. Возможно, поэтому данный цеолит находит практическое применение в MTG-процессе [3]. Симметричная форма пиков указывает на второй

порядок реакции формирования олефинов в этом температурном интервале. Третий, высокотемпературный (500–550 °С), интервал выделения олефинов и ароматических соединений наиболее характерен для высококремнеземистых цеолитов ZSM-5, ZSM-11, MCM-22 и не характерен для морденита. Выделение ароматических соединений (91 а. е. м.) наблюдалось при температурах, близких к таковым образования олефинов. С повышением содержания алюминия в цеолитах возрастала интенсивность пиков образования продуктов конверсии метанола.

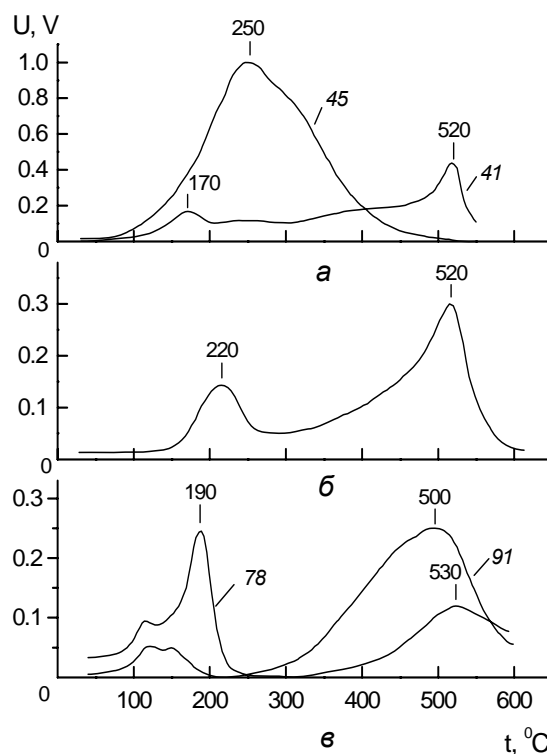


Рис.1. ТПР-спектры образования диметилового эфира ($m/e = 45$) и пропилена ($m/e = 41$) (а), этилена ($m/e = 27$) (б), бензола ($m/e = 78$) и толуола ($m/e = 91$) (в) на HZSM-5 ($Si/Al = 9$)

Как видно из представленных ТПР-спектров, кинетические показатели конверсии метанола в углеводороды на разных цеолитах довольно сильно различаются. Это соответствует принятым представлениям о том, что состав, выход и селективность по продуктам конверсии метанола на цеолитах определяются не только различной силой и концентрацией их В-центров, но и разной структурой цеолитов [5]. Примером этому является то, что в ТПР-спектрах продуктов для эрионита отсутствуют пики бензола и толуола, что согласуется с данными, приведенными в работе [5]. Это связано с тем, что малые размеры каналов в структуре эрионита (3,6 x 5,1 Å) ограничивают выделение более крупных молекул бензола.

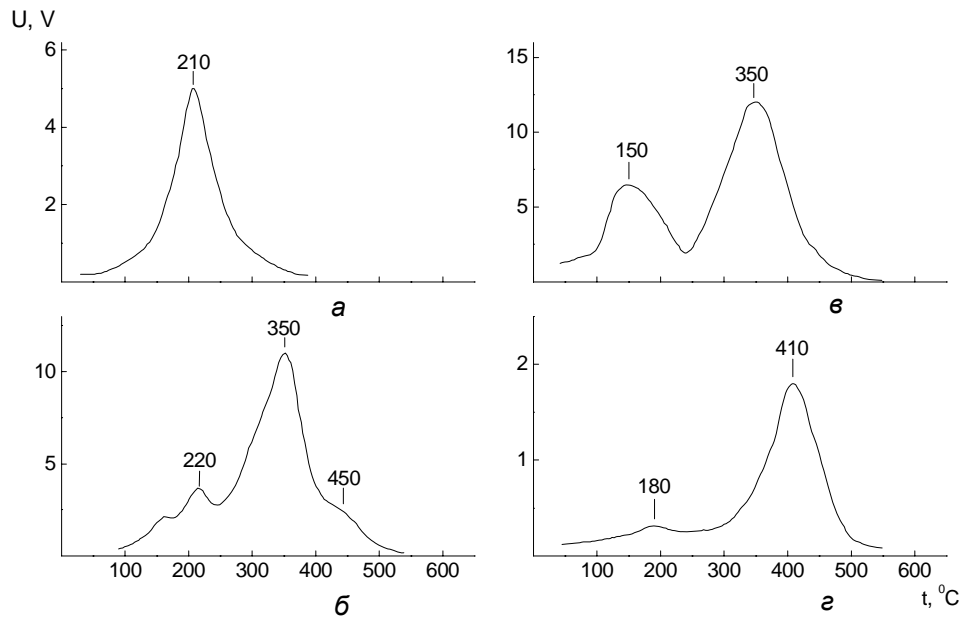


Рис. 2. ТПР-спектры выделения d-диметилового эфира ($m/e = 50$) (а), d-пропилена ($m/e = 46$) (б), d-этилена ($m/e = 32$) (в) и d-ароматических соединений ($m/e = 98$) (г) на H-мордените

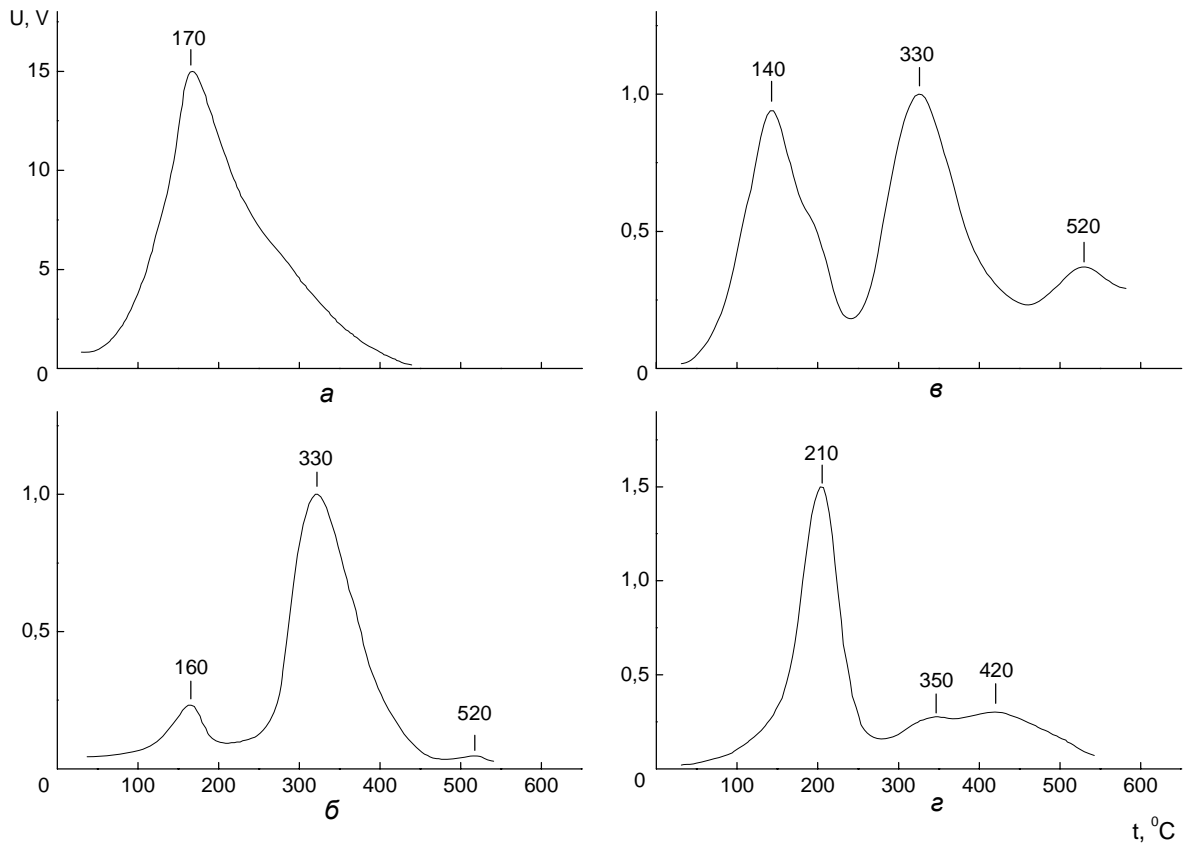


Рис. 3. ТПР-спектры образования d-диметилового эфира (а), d-пропилена (б), d-этилена (в) и d-ароматических соединений (г) на H-β

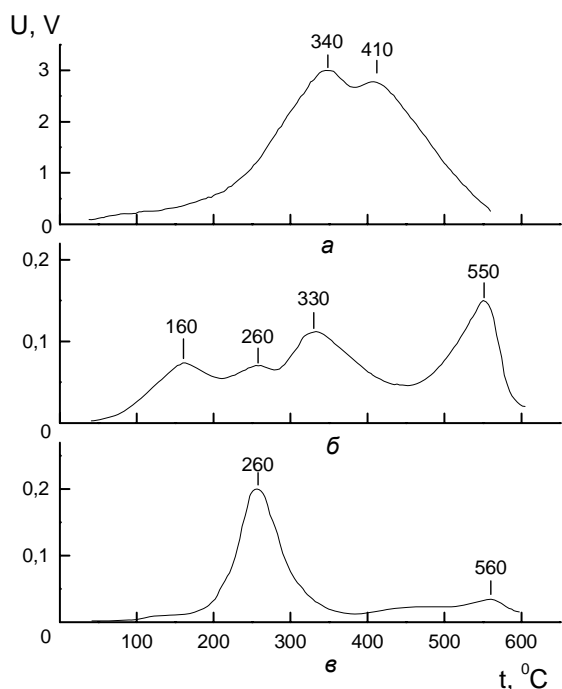


Рис. 4. ТПР-спектры выделения d-диметилового эфира (а), d-пропилена (б) и ароматических соединений (в) на HZSM-11

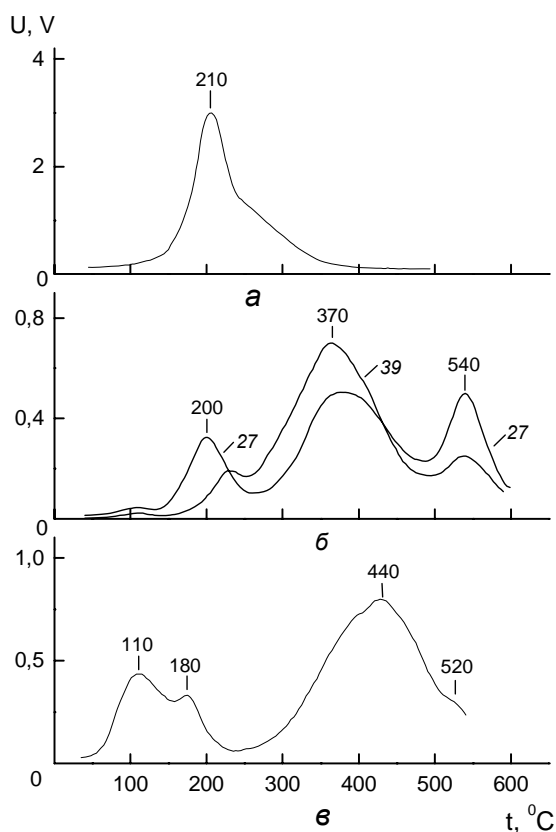
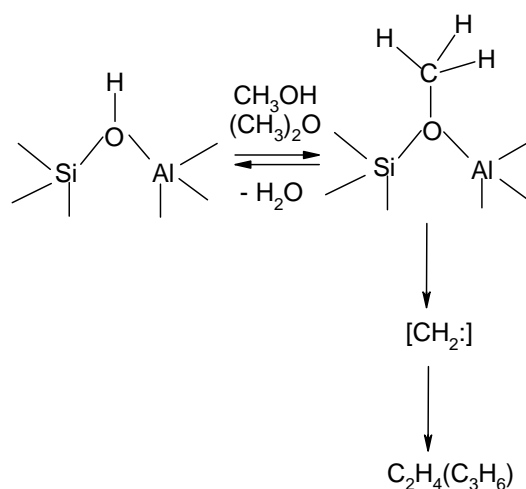


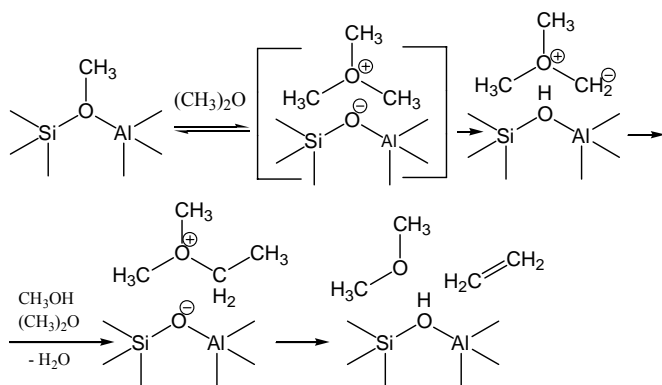
Рис. 5. ТПР-спектры образования диметилового эфира ($m/e = 45$) (а), этилена ($m/e = 27$) и пропилена ($m/e = 39$) (б), толуола ($m/e = 91$) (в) на H-MCM-22

Анализ полученных ТПР-спектров конверсии метанола и предлагаемых в литературе механизмов образования олефинов дает основание полагать, что в рамках единого механизма сложно объяснить возможность формирования первичных С–С-связей в таком широком (150–550 °С) температурном интервале. Наиболее очевидным является объяснение высокотемпературного образования олефинов (500–550 °С) через термодеструкцию привитых на В-центрах метоксильных групп с выделением промежуточных карбеноидных частиц CH_2^- , которые безактивационно конденсируются в олефины [3, 11]:



Этот механизм детально обсужден на примере ряда цеолитов в работе [16]. Деструкция привитых групп описывается реакцией первого порядка, что проявляется в асимметричной форме высокотемпературных пиков и требует значительных энергетических затрат ($E_a = 204$ кДж/моль [16]). Таким образом, образование привитых метоксильных групп блокирует активные В-центры цеолитов и нежелательно для МТГ-процесса.

Наиболее характерное для цеолитов образование олефинов в области средних температур (300–400 °С) можно объяснить с позиций илидного или оксониевого механизма конверсии диметилового эфира [6]. Согласно этой схеме, вначале из молекулы диметилового эфира и с участием привитой метоксигруппы образуются триметилксониевые ионы $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+$, которые трансформируются в метилендиметилксониевый илид $(\text{CH}_3)_2\text{O}^+-\text{CH}_2^-$, связанный с поверхностью. Последующее метилирование такого интермедиата метанолом или ДМЭ дает этилдиметилксониевые ионы, которые в результате β -элиминирования превращаются в этилен и ДМЭ:



Лимитирующей стадией является бимолекулярная реакция образования триметилкоксиониевых ионов, которая, в свою очередь, лимитируется концентрацией привитых метоксильных групп. Это подтверждается симметричной формой пиков выделения пропилена при этих температурах, соответствующей реакции второго порядка (рис. 3, 5, MCM-22 и β). Рассчитанная из ТПР-спектров энергия активации этой реакции составляет 125 ± 12 кДж/моль. Авторы работ [8, 17] также использовали гипотезу об образовании оксониевых ионов для трактовки собственных экспериментальных данных. Возможность существования указанных оксониевых и илидных структур как интермедиатов подтверждается квантово-химическими расчетами энергетики их образования [18].

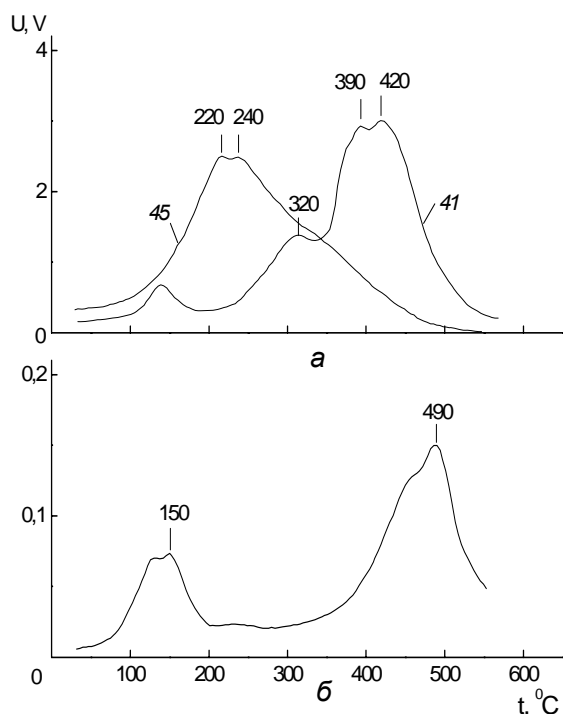
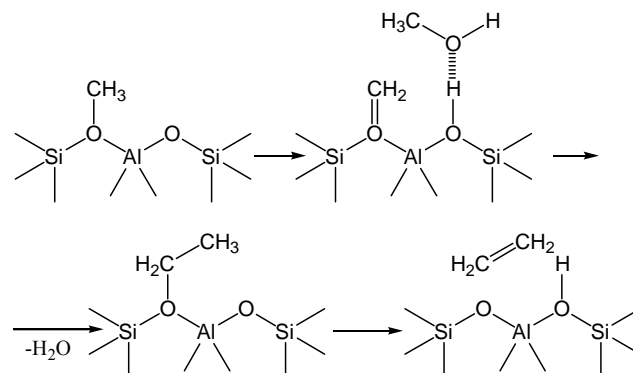


Рис. 6. ТПР-спектры образования диметилового эфира ($m/e = 45$) и пропилена ($m/e = 41$) (а), толуола (β , $m/e = 91$) на H-Y

Иного варианта илидного механизма придерживаются авторы работ [9, 12, 19]: образование илидной структуры предполагает отщепление протона от привитой метоксильной группы, т. е. без первичного образования триметилкоксиониевых ионов. Далее происходит хемосорбция второй молекулы метанола с возникновением привитой этоксильной группы, которая разлагается с выделением молекулы этилена, регенерируя при этом В-центр:



Образование пропилена предполагает дальнейшее присоединение метанола (или этилена) к $\equiv\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}\equiv$ группам с последующим элиминированием возникающих $\equiv\text{SiO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Al}\equiv$ групп [9]. Вместе с тем при взаимодействии метанола с поверхностью H-ZSM-5 в ИК [7] и ЯМР ^{13}C спектрах отмечено [20] образование только привитых метоксильных групп. Следует признать, что пока не предложен механизм, альтернативный илидному, в рамках которого можно было бы трактовать превращение образовавшегося диметилового эфира, который не фиксируется в конечных продуктах конверсии метанола [3] в олефины.

Образование олефинов и ароматических соединений при низких температурах (150–250 °C) на цеолитах ZSM-5, мордените, ZSM-11, β , MCM-22 (рис. 1–5) не укладывается в принятую схему конверсии метанола на цеолитах: метанол – ДМЭ – олефины – ароматические углеводороды и изопарафины [3]. В частности, выделение олефинов при более низких температурах, чем ДМЭ, не согласуется с оксониевым механизмом, поскольку для генерирования триметилкоксиониевых ионов требуются молекулы ДМЭ [6].

Наиболее адекватным данному термодесорбционному эксперименту является предположение, что первичный продукт превращения метанола – этилен – образуется в результате синхронного взаимодействия двух молекул метанола с участием как кислотных, так и основных центров поверхности цеолита. Впервые предположение о концертном бимолекулярном взаимодействии адсорбированных молекул метанола или диметилового эфира было высказано авторами работы [3]. Мы провели квантово-химическое моделирование процессов образования привитых метокси-групп, ди-

метилового эфира и этилена на кластерных моделях поверхности цеолита. Согласно расчетам, энтальпия эндотермического образования привитых метокси-групп составляет 9 кДж/моль, энергия активации реакции – 59 кДж/моль. Эти величины несколько меньше, чем полученные в результате неэмпирических расчетов [12]. Если предположить, что две молекулы метанола могут образовывать водородные связи – одна с мостиковой ОН-группой, а вторая с соседним атомом кислорода, то при сближении метильной группы с атомом кислорода другой молекулы возможно образование молекул ДМЭ и воды:

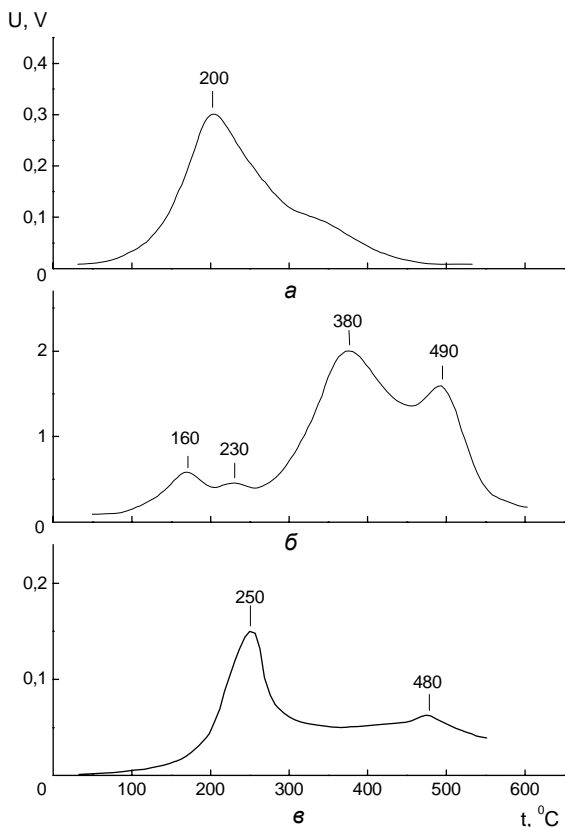
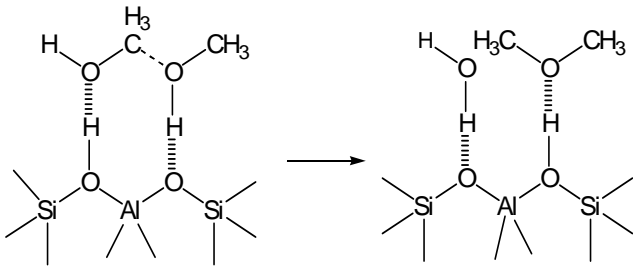


Рис. 7. ТПР-спектры выделения диметилового эфира ($m/e = 45$) (а), d-пропилена ($m/e = 46$) (б) и толуола ($m/e = 91$) (в) на цеолите H-L

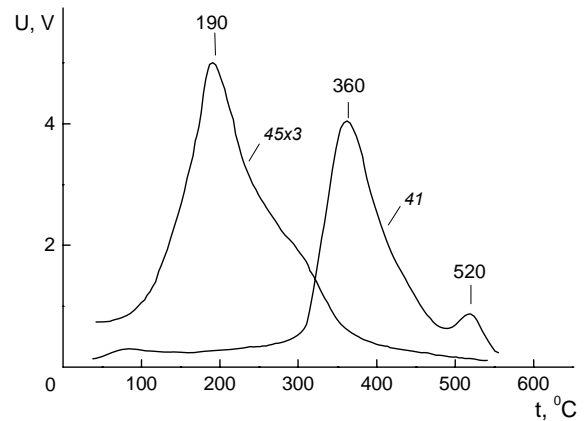
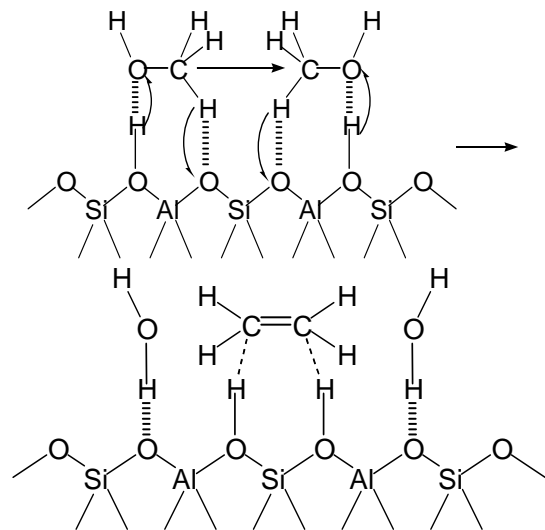


Рис. 8. ТПР-спектры выделения диметилового эфира ($m/e = 45$) и пропилена ($m/e = 41$) на эрионите

Согласно нашим данным, энтальпия этой реакции составляет 6 кДж/моль, а энергия активации – 282 кДж/моль. Такая реакция должна сопровождаться инверсией метильной группы, что обуславливает высокий энергетический барьер.

Предложенная в работе [3] схема, которая по сути предполагает алкилирование диметилового эфира метанолом, как показали наши расчеты, не реализуется.

При адсорбции двух молекул метанола на соседних мостиковых ОН-группах, разделенных, согласно правилу Ловенштейна, кремнекислородным тетраэдром, возможно сближение метильных групп с одновременным удлинением связей С–О и перемещением атомов водорода, что может привести к образованию молекулы этилена и двух молекул воды:



Рассчитанное значение энтальпии этого экзотермического процесса составляет -33 кДж/моль, а энергия активации – 126 кДж/моль. Симметричная форма низкотемпературного выделения этилена на ZSM-5 (рис. 1) подтверждает бимолекулярность этой реакции. Таким образом, предложенный синхронный механизм позволяет объяснить кинетически более выгодное образование этилена по сравнению с образованием диметилового эфира, наблюдаемое при конверсии метанола на некоторых цеолитах. Эта схема может также объяснить образование этилена при средних температурах. Самостоятельный интерес представляет выяснение механизма конденсации образовавшихся олефинов в ароматические соединения с выделением водорода, который, в свою очередь, гидрирует олефины в изопарафины.

Заключение

Полученные ТПР-спектры продуктов конверсии метанола на различных цеолитах указывают на три температурных интервала образования олефинов. При низких температурах (150–250 °С) возникновение этилена возможно по синхронному механизму с участием молекул метанола и кислотно-основных центров цеолита, при 300–400 °С определяющим является илидный механизм превращения диметилового эфира в олефины, при высоких температурах (500–550 °С) образование олефинов и ароматических соединений связано с термодеструкцией привитых метоксильных групп с выделением высокорекреационных карбениевых частиц.

Литература

1. Tanabe K., Holderich W.F., *Appl. Catal. A: General* 1999, **181**, 399.
2. Танабе К., *Катализаторы и каталитические процессы*, Москва, Мир, 1993.
3. Chang C.D., Silvestri A.J., *J. Catal.*, 1977, **47** (2), 249.
4. Dejaifve P., Vedrine J.C., Bolis V., Derouane E.G., *J. Catal.*, 1980, **63** (2), 331.
5. Ионе К.Г., *Полифункциональный катализ на цеолитах*, Новосибирск, Наука, 1982.
6. Olah G.A., Doggweiler H., Felberg J.D. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, **106** (7), 2143.
7. Novakova J., Kubelkova L., Dolejssek Z., *J. Catal.*, 1987, **108**, 208.
8. Прилипко А.И., Тельбиз Г.М., Ильин В.Г. и др., *Докл. АН УССР, Сер. Б*, 1989, (3), 55.
9. Hutchings G.J., Johnston P., Lee D.F. et al., *J. Catal.*, 1994, **147** (1), 177.
10. Jayamurthy M., Vasudevan S., *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1995, **99** (12), 1521.
11. Kolboe S., Dahl I.M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1995, **94**, 427.
12. Hutchings G.J., Watson G.W., Willock D.J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **29** (1/2), 67.
13. Пат. України № 20050; МКВ С 01 39/36. Спосіб одержання цеоліту ZSM-5 / В.В. Брей, К.М. Хоменко, І.Ф. Миронюк, А.А. Чуйко. – № 94107366; Заявл. 27.10.94. Опубл. 06. 09. 99; 21. 148 . Пат. України № 17446. МКВ С01В.
14. Stewart J.J.P., *J. Computer-Aided Molec. Design.*, 1990, **4**, 1.
15. Sauer J., Zahradnik R., *Int.J.Quantum Chem.* 1984, **26** (5), 793.
16. Брей В.В., А.В.Бричка, А.М.Нестеренко, А.А. Чуйко, *Хімія, фізика і технологія поверхності*, 1997, вып. 2, 42.
17. Forester T.R., Howe R.F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1987, **109** (17), 5076.
18. Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. и др., *Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов*, Киев, ТОО "ВЕК+", 1999.
19. Чувылкин Н. Д., Ходаков А. Ю., Корсунов В.А., Казанский В.Б., *Кинетика и катализ*, 1988, **29** (1), 94.
20. Bosacek V., *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 10732.

Поступила в редакцию 20 мая 2002 г.

Вивчення механізму конверсії метанолу у вуглеводні на цеолітах методом десорбційної мас-спектрометрії

В.В. Брей, А.Г. Гребенюк, А.В. Бричка

*Інститут хімії поверхні НАН України,
Україна, 03164, Київ, пр. Генерала Наумова, 1; факс: (044) 424-35-67*

Методом десорбційної мас-спектрометрії вивчено конверсію метанолу у вуглеводні на восьми цеолітах. На основі аналізу одержаних спектрів термопрограмованих реакцій продуктів конверсії – диметилового ефіру, пропілену та ароматичних сполук, а також із залученням літературних даних і власних квантово-хімічних розрахунків запропоновано пояснення утворення олефінів в області температур 150–550 °С. При 150–250 °С формування первинних С–С-зв'язків можливе за синхронним механізмом за участю молекул метанолу і кислотно-основних центрів цеоліту, при 300–400 °С визначальним є ілідний механізм перетворення диметилового ефіру в олефіни, при 500–550 °С термодеструкція прищеплених метоксильних груп з виділенням карбенієвих частинок призводить до утворення олефінів та ароматичних сполук.

Study of methanol to hydrocarbons conversion mechanism on zeolites by desorption mass-spectrometry method

V.V. Brei, A.G. Grebenyuk, A.V. Brichka

*Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, Fax: (044) 424-35-67*

A conversion of methanol to hydrocarbons over the zeolites has been studied by desorption mass-spectrometry method. Basing on the analysis of TPR spectra obtained for conversion products – dimethyl ether, propene, and aromatics, taking into account literature data and own quantum chemical calculations, an explanation has been proposed of olefine formation within the temperature region of 150–550 °C. At 150–250 °C a formation of primary C-C bonds is probable due to synchronic mechanism with participating of methanol molecules and zeolite acid-base sites, at 300–400 °C an ylide mechanism of dimethyl ether to olefines transformation is governing one, at 500–550 °C a thermodestruction of grafted methoxy groups followed by elimination of carbenium particles results in formation of olefines and aromatic compounds.

Синтез цеолітів ZSM-5 і ZSM-11 на основі високодисперсного алюмінійвмісного кремнезему

К.М. Хоменко, В.В. Брей

Інститут хімії поверхні НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 17; факс: (044) 424-35-67

Узагальнено результати синтезу цеолітів типу ZSM-5 і ZSM-11 на основі синтетичного високодисперсного алюмінійвмісного кремнезему – алюмоаеросилу. Його застосування як джерела кремнезему та глинозему дає змогу значно скоротити час гідротермальної кристалізації цеолітів, а також синтезувати цеоліт ZSM-5 без використання темплатів. На основі гранул алюмоаеросилу одержано кислотні катализатори з різним вмістом цеоліту.

Відкриття цеоліту ZSM-5 R. Argauer і G. Landolt [1] призвело до інтенсивного розвитку досліджень із синтезу пентасилів [2–5]. Нині цеоліти типу ZSM-5 є основою для виробництва ефективних катализаторів таких багатотонних процесів, як селективний гідрокрекінг газойлю, ізомеризація ксилолів і парафінів, алілювання бензолу етиленом до етилбензолу, диспропорціонування етилбензолу до *p*-діетилбензолу і бензолу, виробництво синтетичного моторного палива й ароматичних вуглеводнів із метанолу та інших процесів із меншими об'ємами виробництва [6, 7].

Застосування темплатів для синтезу пентасилів надає можливість одержати добре кристалізовані продукти за порівняно короткий час реакції, але має деякі негативні економічні та екологічні аспекти. Вартість органічних темплатів становить до 90 % вартості матеріалу синтезу, а їх застосування призводить до необхідності наступного видалення їх із продуктів синтезу методом випалювання. Стічні води від промивання продуктів синтезу і продуктів згорання під час випалювання темплата додатково навантажують оточуюче середовище. Використання безтемплатного синтезу більш вигідно, його реалізація надає можливість одержати продукти із співвідношенням Si/Al у кристалічній ґратці цеоліту від 11 до 30 [8]. Слід зазначити, що темплатні методи синтезу пентасилів детально описано у роботах [1, 8–16,], на відміну від безтемплатного синтезу цеолітів [17, 18].

Відомі способи синтезу кристалічних алюмосилікатів типу ZSM-5 використовують водні лужні алюмосилікатні суміші, тобто суміші, що містять як обов'язкові компоненти воду, луг, джерела кремнезему, глинозему, та органічного катіону. Матеріалами, що постачають відповідні оксиди, є алюмінат натрію, сульфат алюмінію, глинозем, силікат натрію, гідрозоль кремнезему, золь кремнезему, силікагель, кремнева кислота. Синтез проводять у гідротермальних умовах при температурі 150–170 °С, що ускладнює технологію у порівнянні з фожазитом, який можна одержати при 90 °С.

У статті наведено дані стосовно синтезу цеолітів типу ZSM-5 і ZSM-11 на основі синтетичного високодисперсного алюмоалюмінійвмісного кремнезему.

Експериментальна частина

З метою спрощення технології досліджено процес синтезу цеолітів типу ZSM-5 і ZSM-11 з використанням як джерела кремнезему і глинозему високодисперсного алюмінійвмісного кремнезему – алюмоаеросилу (ТУ 88 УРСР 251-02-84), одержаного методом спільного гідролізу SiCl_4 і AlCl_3 у полум'ї повітряно-водневого пальника за температури 1000–1200 °С. Раніше було встановлено, що в Al-аеросилах з мас. часткою глинозему менше 10 % іони алюмінію знаходяться у тетраедричній координації, внаслідок чого в аморфній структурі оксиду утворюються кислотні брестедовські центри [19]. Досліджувались зразки алюмоаеросилу з мас. часткою Al_2O_3 від 3 до 8 % і питомою поверхнею 150–65 м²/г.

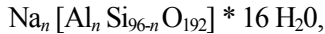
На основі алюмоаеросилу було запропоновано методи синтезу цеолітів ZSM-5 [20] і ZSM-11 [21], а на основі титанаеросилів одержано титансилікаліти TS-1 [22] і TS-2 [23]. Синтез цеолітів здійснювали за такою методикою. Розраховану кількість гідроксиду натрію і темплата розчиняли у дистильованій воді. Потім додавали потрібну кількість алюмоаеросилу і гомогенізували суміш перемішуванням зі швидкістю 1000 об/хв протягом 5 хв. Одержану суміш у фторопластовій склянці вміщували у автоклав із нержавіючої сталі і нагрівали за температури 170 °С під власним тиском. Утворений продукт охолоджували до кімнатної температури, промивали до нейтральної реакції промивних вод, висушували за температури 100–110 °С і прожарювали за температури 550 °С протягом 4 год для видалення темплата. В каталітично активну H-форму одержаний цеоліт переводили шляхом іонного обміну з 2 н NH_4Cl , після чого зразки прожарювали при 550 °С. Під час синтезу ZSM-5 як темплат використовували гідроксид тетрапропіламонію або його солі – бромід чи іодид, а під час синтезу ZSM-11 – гідроксид

тетрабутиламонію або його солі. Реакційну суміш готували за таких співвідношень компонентів у перерахунку на оксиди: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15\text{--}100$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,05\text{--}0,07$; $(R_4\text{N})_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,03\text{--}0,20$, де $R = \text{C}_3\text{H}_7$, C_4H_9 ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 200\text{--}400$.

Застосовуючи алюмоаеросил, маємо позитивний момент – це єдине джерело кремнезему і глинозему, що спрощує процедуру приготування вихідної реакційної суміші.

Результати та їх обговорення

Хімічний склад цеолітів ZSM-5 і ZSM-11 можна виразити загальною формулою:



де $n < 27$ для ZSM-5 і $n < 16$ для ZSM-11.

ZSM-5 і ZSM-11 кристалізуються відповідно у орторомбичній і тетрагональній сингоніях і відносяться до структурних типів – MFI і MEL відповідно. Каркас цеолітів утворений системою каналів, які між собою пересікаються, – прямих і зигзагоподібних для ZSM-5 і лише прямих для ZSM-11. Доступ до них обмежений вікнами, побудованими з 10 зв'язаних один з одним тетраедрів (Al, Si) O_4 . Розмір вікон становить $5,6 \times 5,3 \text{ \AA}$ для ZSM-5 і $5,4 \times 5,3 \text{ \AA}$ для ZSM-11. Об'єм пор цих цеолітів дорівнює $0,32 \text{ см}^3 / \text{см}^3$ [2].

Кінетику утворення цеолітів з алюмоаеросилів вивчали із застосуванням методів рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Було встановлено, що порівняно з відомими методами [1] кристалізація проходить швидше. На рис. 1, 1 подана кінетична залежність кристалізації цеоліту ZSM-5, синтезованого з алюмоаеросилу у співвідношенні $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26$. Кінетична крива має типовий S-подібний характер для цеолітів, ріст кристалів яких починається після стадії утворення зародків. Індукційний період становить близько 2,5 год, а лінійна швидкість росту кристалів постійна майже до кінця кристалізації. Остання закінчується практично за 6 год синтезу, тоді як, за відомими методами, час кристалізації становить, як правило, 24 год і більше [1]. Той факт, що іони Al^{3+} в алюмоаеросилі знаходяться у тетраедричній координації сприяє швидкому утворенню каркасних алюмосилікатів в умовах гідротермального синтезу. На рис. 2 наведено ІЧ-спектри зразків із різним ступенем кристалізації. Критерієм утворення цеолітної фази є наявність двох смуг поглинання – смуга в області $440\text{--}480 \text{ см}^{-1}$, яка відноситься до внутрішніх коливань алюмо- та кремнійкисневих тетраедрів (вона є також у чистому кремнеземі і відповідає деформаційним коливанням Si–O–Si-зв'язку) та смуга поглинання в області 550 см^{-1} , яка приписується подвійним кільцям тетраедрів в структурі пентасилу і відсутня у чистому кремнеземі. У разі співвідношення інтенсивностей цих смуг вище 0,7 цеоліт вважається добре кристалізованим, і це співвідношення зменшується пропорційно кількості аморфної фази [24].

Застосування алюмоаеросилу дає змогу синтезувати пентасили в широкому інтервалі мольних співвід-

ношень Si/Al – від чистих силікалітів до ZSM-5 з $\text{Si}/\text{Al} = 8,6$, що має практичний інтерес. Сила кислотних центрів зразків ZSM-5, яка визначалась методом зворотнього титрування бутиламіну в толуолі із застосуванням відповідних індикаторів, як правило, не досягала кислотності 100 %-ї сірчаної кислоти ($\text{H}_0 = -11,9$) і характеризувалась значеннями $\text{H}_0 \leq -8,2$ при концентрації В-центрів $0,3 \text{ ммоль/г}$ в інтервалі $-3,0 < \text{pK}_a < -5,6$. Синтезовані зразки цеолітів виявляли високу активність у тестових реакціях дегідратації ізопропанолу і крекінгу кумолу [25].

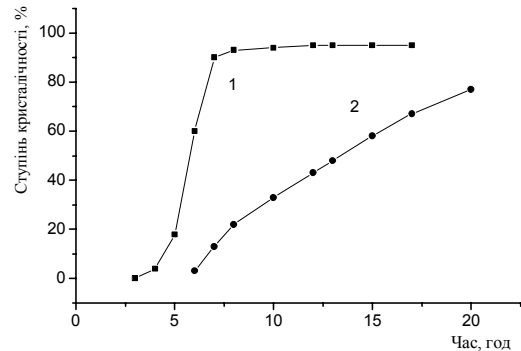


Рис. 1. Кінетичні залежності кристалізації цеоліту ZSM-5: 1 – з гелю алюмоаеросилу; 2 – на гранулах алюмоаеросилу

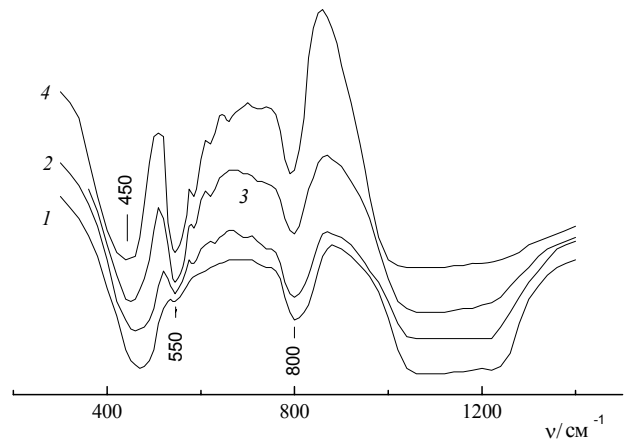


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків цеоліту ZSM-5. Час кристалізації (год): 1 – 4 год, 2 – 5 год, 3 – 6 год, 4 – 8 год

Нами розроблено методики та визначено оптимальні параметри безтемпературного синтезу ZSM-5 на основі алюмоаеросилу. На рис. 3 подано рентгенограму одержаного безтемпературним методом ZSM-5 у порівнянні з еталонним зразком цього цеоліту, отриманим із застосуванням органічного темплату, яка свідчить про відсутність інших кристалічних фаз у синтезованому матеріалі. На рис. 4 наведено рентгенограми зразків, одержаних за різний час проведення гідротермального синтезу при температурі $200 \text{ }^\circ\text{C}$ з вихідного гелю такого складу: $2,6 \text{ Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 26 \text{ SiO}_2 - 785 \text{ H}_2\text{O}$.

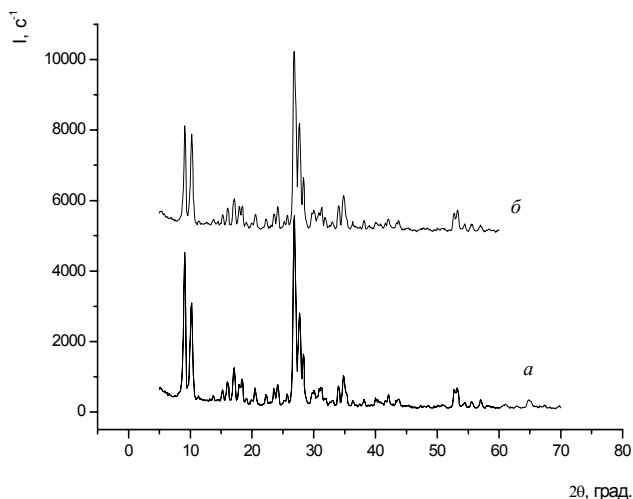


Рис. 3. Дифрактограми цеоліту ZSM-5, одержані за застосуванням темплата – тетрапропіламонію бромистого (а), та безтемплатним методом (б)

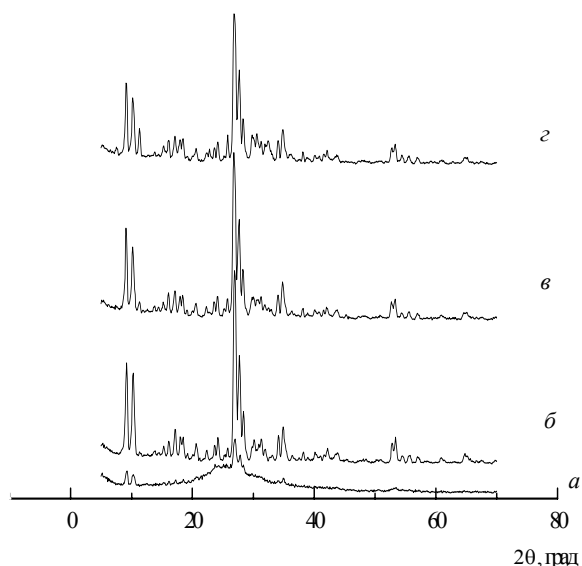


Рис. 4. Дифрактограми зразків ZSM-5, одержаних безтемплатним методом із вихідного гелю одного складу за різний час проведення гідротермального синтезу: а – 18 год.; б – 23 год.; в – 46 год.; г – 120 год.

З використанням безтемплатного синтезу значно збільшується час кристалізації цеоліту, і матеріал із ступенем кристалізації цеоліту ~75 % можна одержати за 24 год.

Цеоліти застосовують як катализатори переважно у водневій формі. Це потребує проведення досить енергоємної і довготривалої стадії іонного обміну. Застосування алюмоаеросилу дає змогу одержати цеоліт H-ZSM-5 в процесі його кристалізації без стадії іонного обміну. Для цього замість NaOH ми застосовували концентровані розчини аміаку.

Відомо, що у каталітичних процесах цеоліти використовують у гранульованому вигляді. Тому нами проведено дослідження впливу попередньої гідротермальної обробки у різному дисперсійному середовищі вихідних гранул алюмоаеросилу на їх міцність [26]. Використання пірогенного глинозему і оксихлориду алюмінію як зв'язуючих збільшує міцність алюмоаеросилогелів, а гідротермальне модифікування надає можливість шляхом підбору температурних режимів і часу витримки оптимізувати цей процес. Найміцніші гранули алюмоаеросилу одержано із застосуванням оксихлориду алюмінію як зв'язуючого.

Інший, з нашого погляду, ефективніший підхід для одержання композитних систем цеоліт–аморфний носій був реалізований під час гідротермального синтезу H-ZSM-5 – вмісного катализатора на основі гранул алюмокремнезему. Відміною запропонованої методики від відомих способів одностадійного одержання катализаторів є те, що гранули алюмоаеросилу є носіями катализатора і одночасно джерелом іонів кремнію та алюмінію під час синтезу цеоліту. На рис. 1, 2 наведена кінетика кристалізації ZSM-5 на гранулах алюмоаеросилу. Загальний склад суміші в молях (у перерахунку на оксиди) становив: 2,36 Na₂O – 1,2 R₂O – 1846 H₂O – 31,6 SiO₂ – Al₂O₃. На основі сформованих таким чином гранул були синтезовані катализатори з мас. часткою H-ZSM-5 від 3 до 59 %, які виявили високу активність в реакції синтезу диметоксиметану з метанолу і формальдегіду [27].

Висновки

Таким чином, застосування синтетичного високодисперсного алюмовмісного кремнезему дає змогу значно скоротити час гідротермальної кристалізації цеолітів ZSM-5 і ZSM-11, а також синтезувати цеоліт ZSM-5 без використання темплатів. На основі гранул алюмоаеросилу можна одержувати кислотні катализатори з різним вмістом цеоліту.

Література

1. Argauer R.J., Landolt G.R., *Pat.* 3702886 USA, Publ. 14.11.1972.
2. Баррер Р. *Гидротермальная химия цеолитов*. М.: Мир, 1985. – 420с.
3. Jacobs P.A., Martens J.A., *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, **33** "Synthesis of high-silica Aluminosilicate Zeolites", Elsevier, 1987.
4. Flanigen E.M., *Adv. Chem.*, 1973, **121**, 119.
5. van Koningsveld U., Jansen J.C., van Bekkum H., *Zeolites*, 1987, (7), 564.
6. Armor J.N., *Appl. Catal., A: General*, 1991, **78**, 141.
7. Tanabe K., Holderich W.F., *Ibid*, 1999, **181**, 399.
8. Hund M.C., Tissler A., Polanek P. et al., *Z. Naturforsch. B.*, 1987, **42**, 1510.

9. Dwyer Y.N., Jenkins E.E., *Pat.* 3941871 USA, Publ. 02.03.1976.
10. Chen Y.N., Miale N.J., Readan J.W., *Pat.* 4112056 USA, Publ. 05.09.1978.
11. Rubin M.V., Rosinski E.J., Plank Ch. J., *Pat.* 4151189 USA, Publ. 24.04.1979.
12. Rubin M.V., Rosinski E.J., Plank Ch. J., *Pat.* 2442240 DE, Publ. 1975.
13. Past M.F.M., Nanne J.M., *Pat.* 2913552 DE, Publ. 1979.
14. Rollmann L.D., *Pat.* 4108881 USA, Publ. 22.08.1978.
15. Suzuki K., Kiyozumi Y., Shin S. et al., *Zeolites*, 1986, (6), 290.
16. Nastro A., Sand L.B., *Ibid.*, 1983, (3), 57.
17. Schwieger W., Bergk K.H., Alsdorf E. et al., *Z. Phys. Chem.*, 1990, **271** (2), 243.
18. Лобза Г.В., Афонина Г.Г., Латышева Л.Е. и др., *Журн. физ. химии*, 1989, **63** (4), 1017.
19. Брей В.В., Губа Г.Я., Гуляницкая Н.Е. и др., *Журн. прикл. химии*, 1994, **67** (3), 377.
20. Брей В.В., Хоменко К.М., Миронюк І.Ф., Чуйко А.А., *Пат.* № 20050 Україна. Опубл. 06.09.1999 р.
21. Хоменко К.М., Брей В.В., Чуйко А.А., *Пат.* № 17446 Україна. Опубл. 06.05.1998 р.
22. Брей В.В., Хоменко К.М., Миронюк І.Ф. та ін. *Пат.* № 10223 Україна. Опубл. 26.01.2000 р.
23. Хоменко К.М., Брей В.В., Чуйко А.А., *Пат.* № 20691 Україна. Опубл. 06.11.1999 р.
24. Gisele Coudurier, Claude Naccache, Jacques C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, 1413.
25. Brei V.V., Kaspersky V.A., Khomenko K.N., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1996, **14** (6), 349.
26. Никитин Ю.А., Хоменко К.Н., Брей В.В., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 50.
27. Павленко Н.В., Кочкин Ю.Н., Власенко Н.В., Хоменко К.Н., Брей В.В., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (2), 111.

Надійшла до редакції 20 березня 2002 р.

Синтез цеолитов ZSM-5 и ZSM-11 на основе высокодисперсного алюминийсодержащего кремнезема

К.Н. Хоменко, В.В. Брей

*Институт химии поверхности НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 17; факс: (044) 424-82-30*

Обобщены результаты синтеза цеолитов ZSM-5 и ZSM-11, на основе синтетического высокодисперсного алюминийсодержащего кремнезема – алюмоаэросила. Его применение как источника кремнезема и глинозема позволяет значительно сократить время гидротермальной кристаллизации цеолитов, а также синтезировать цеолит ZSM-5 без использования темплатов. На основе гранул алюмоаэросила получены кислотные катализаторы с разным содержанием цеолита

Synthesis of ZSM-5 and ZSM-11 zeolites on the basis of high dispersed aluminium containing silica

K.N. Khomenko, V.V. Brei

*Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences,
17, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, Fax: (044) 424-35-67*

The data on synthesis of ZSM-5 and ZSM-11 zeolites on the basis of alumina containing aerosil have been summarised. It has been shown that using of Al-aerosil allow to decrease the period of hydrothermal crystallization and allow to obtain ZSM-5 without a template. The acidic catalysts with different H-ZSM-5 contents have been prepared on the basis of granules of Al-aerosil.

Динаміка коксоутворення за невеликих ступенів заповнення активної поверхні коксом

К.І. Патриляк, М.В. Охріменко, Л.К. Патриляк, Р.В. Ліхнівський, А.З. Кондратюк

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Із застосуванням нового крекінг-регенераційного імпульсного методу вивчено динаміку коксоутворення на цеолітвмісній мікросфері для ступенів закоксування у мас. долях від 0,07 до 0,6 %. Виявлено коливальний характер перебігу процесу, який обговорюється з нерівноважних термодинамічних позицій коливальної конкурентної адсорбції.

Процеси коксоутворення на поверхні кислотних каталізаторів привертають значну увагу дослідників, оскільки блокування активних центрів коксом є основною причиною дезактивації каталізаторів у реакціях карбоній-іоного типу [1–4]. Для вивчення коксоутворення використовують різноманітні методи: зважування за Мак-Беном [5], ІЧ-спектроскопію з Фур'є-перетворенням [6], ультрафіолетову Раман-спектроскопію [7], протонний магнітний резонанс [8, 9], моделювання ліфт-реактора процесу каталітичного крекінгу [10, 11] тощо. Найцікавішим, але водночас найменш дослідженим є початковий етап коксоутворення – процес зародження коксу на поверхні каталізатора.

У цьому відношенні виділяються роботи М.А. den Hollander та співавт. [10, 11], у яких коксоутворення на товарному мікросферичному цеолітвмісному каталізаторі крекінгу на реальній вуглеводневій сировині вивчали протягом перших 5 с з доведенням ступеня закоксованості каталізатора до мас. долей 1–2 %. Спостережено цікаве явище: для співвідношення каталізатор:сировина 6, 4 і 2 відповідно ступінь закоксованості у перші 0,15 с становив приблизно мас. долей 0,9; 1,4 і 1,5 %. Далі впродовж 5 с перша та друга величини залишалися більш-менш постійними (залежності були паралельні осі абсцис), коливаючись з амплітудою близько $\pm 0,1$ %, тоді як за цей проміжок часу третя величина зростала до 1,9 %.

Досконала експериментальна техніка авторів робіт [10, 11], максимально наближена до реальних умов крекінгу, не дала змоги, проте, оцінити характер накопичення коксу при ступенях закоксування, нижчих за мас. долю 0,9 %.

Разом з тим створено прецизійну мікроімпульсну крекінг-регенераційну установку [12], яка, на нашу думку, дає змогу детальніше вивчати якраз початкову стадію коксоутворення при значно нижчих ступенях закоксування досліджуваного об'єкта. Особливістю установки є те, що на ній можна проводити окиснення утворюваних на поверхні каталізатора вуглецевих відкладень з хроматографічним визначенням продуктів згоряння – CO_2 та H_2O , звідки розраховують величину

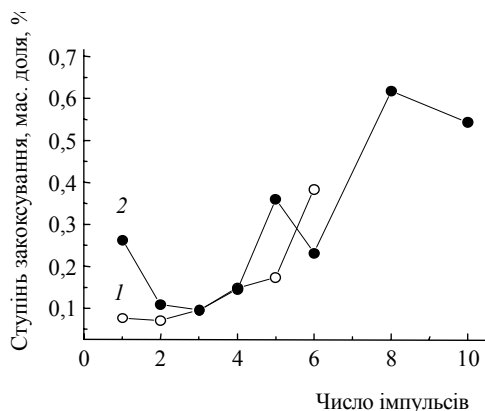
цих відкладень. Подача крекованої сировини імпульсним методом, штучно пригальмовуючи процес коксоутворення, розтягує його у часі, а можливість аналітичного визначення коксу після будь-якого імпульсу подачі сировини дає змогу оцінювати характер перебігу процесу залежно від числа імпульсів, починаючи з дуже низьких ступенів закоксування зразка.

Отже, метою роботи було вивчення динаміки початкової стадії коксоутворення з використанням нової, крекінг-регенераційної імпульсної установки.

При виборі крекованої сировини ми зупинились на кумолі, оскільки за коксоутворною здатністю він знаходиться посередині ряду біадерна ароматика–олефіні–легка моноядерна ароматика–парафіни–нафтени [13]. В ролі об'єкта закоксування вибрали цеолітвмісну мікросферу (ЦВМС), синтезовану *in situ* [14], з міркувань її зниженої крекуючої здатності для додаткового забезпечення низьких ступенів коксоутворення. Величина наважки повітряно-сухої ЦВМС становила 100 мг, що відповідало 87 мг після дегідратації ЦВМС у реакторі. Доза кумолу (кваліфікації "х.ч.", додатково очищеного від можливих пероксидних сполук) в кожному імпульсі становила 2 мкл. Час перебування кумолу на шарі каталізатора оцінено як 0,4 с [12]. Кумол на дегідратовану ЦВМС подавали при 320 °С послідовними дозами. За цих умов ознак крекінгу на ЦВМС не виявлено – має місце лише більший чи менший проскок кумолу, який після кожного імпульсу вловлювали у ловушці (-196 °С), а відтак, після різкого нагріву ловушки портативною пічкою до 250–300 °С його визначали хроматографічно. Після подачі певного числа доз кумолу в межах 1–10 та виходу на хроматограмі неутриманої частки кумолу останньої дози температуру реактора підвищували до 520 °С, в результаті чого наважка ЦВМС віддавала цілу гаму продуктів [14–16]. Частина ж кумолу утримувалась наважкою у вигляді вуглецевих відкладень, які відтак окиснювали при 520 °С з хроматографічним визначенням CO_2 та H_2O [12].

На рисунку представлено кількість випаленого коксу залежно від числа імпульсів кумолу. З рисунка видно, що початкові та кінцеві ступені закоксування

ЦВМС у 13 разів і відповідно у 3,5 раза нижчі, ніж подані у роботах [10, 11]. Одержані залежності не є паралельними осі абсцис: якщо перша з них має характер, близький до експоненціального, то друга є явно коливальною.



Залежність ступеня закоксування ЦВМС від числа імпульсів кумолу у двох паралельних дослідів

Характер залежності 1 (рисунок) є більш-менш зрозумілим і прогнозованим: деяке відхилення точок від математично плавної експоненти можна було б пов'язати зі звичним експериментальним розкидом. Розташування точок на залежності 2 явно виходить за межі можливих похибок, величину яких для розробленої установки оцінено у $3 \pm 0,5$ % [12]. А тому з погляду залежності 2 можна вбачати певну закономірність і у розташуванні точок на залежності 1. Зокрема, паралельність відрізків між точками імпульсів 5 і 6 залежності 1 та точками імпульсів 4 і 5 залежності 2, з одного боку, а також тенденція до зменшення ступеня закоксування у випадку двох імпульсів порівняно зі ступенем закоксування для одного імпульсу залежності 1 (як і однозначне зменшення ступеня закоксування у випадку двох імпульсів порівняно з одним імпульсом на залежності 2), з іншого боку, дає змогу розглядати обидві залежності як такі, що зсунуті за фазою (розташування точки для імпульсу 4 залежності 1 демонструє тенденцію до зсуву у бік вищих ступенів закоксування). А тому процес коксоутворення ми схильні розглядати як коливальний [17].

Отже, коксоутворення на ЦВМС іде винятково нерівномірно. На своїй початковій стадії (до 10 доз кумолу або сумарно за перші 4–5 с роботи зразка) кумол, який є у великому дефіциті по відношенню до величини загальної цеолітної поверхні, утримується лише дуже тонким приповерхневим шаром кожного мікрочастиці цеоліту. Можна стверджувати, що великі цеолітні порожнини цього приповерхневого шару, товщина якого збільшується зі зростанням числа доз кумолу, загалом заповнені кумолом. На найсильніших кислотних центрах починається утворення коксу, при цьому точкові зародки останнього починають розростатись у плями. До певного моменту цьому поверхне-

вому процесу протидіє неконвертований кумол, але з часом його молекули частково теж переходять у прекурсор коксу, а частково десорбуються і виносяться потоком гелію у ловушку. Кокс у вигляді ізольованих одна від одної плям того чи іншого діаметра залишається на поверхні.

Цілком імовірно, що у разі плям великого діаметра (на грані їх взаємного злиття) наступна доза кумолу може потіснити цей кокс з периферійної частини плям, призводячи до десорбції певної частини порівняно слабо утримуваних периферійних прекурсорів коксу. Кумол, перебуваючи на поверхні зразка у проміжках найсильніших центрів, може, не даючи додаткового коксу, десорбуватись з поверхні. В результаті кількість коксу може зменшитись, що ми і спостерігаємо на експериментальних залежностях. У кінцевому підсумку протягом певного часу на поверхні катализатора може проявитись конкурентна коливальна адсорбція між прекурсорами коксу та кумолом, коли поверхня під коксом у вигляді плям розростається, витісняючи кумол аж до злиття коксових плям і різкої зміни конфігурації поверхні під коксом: поверхневий шар "кокс у кумолі" переходить у шар "кумол у коксі".

У відповідності до нерівноважної моделі коливальної конкурентної адсорбції [18, 19] можна стверджувати, що у цей момент хімічний потенціал коксу різко зростає (починається його десорбція з поверхні), тоді як кумол, у свою чергу, оформляється на поверхні у вигляді плям, і його хімічний потенціал, навпаки, різко зменшується, кумольні плями починають збільшуватись (за рахунок адсорбції з парової фази), теж аж до злиття і т. д. Але настає період, коли кумол уже не може продовжувати чинити опір натискові коксу, який поступово розповсюджується на всю поверхню зовнішнього шару мікрочастиці цеоліту, внаслідок чого інтенсивність закоксування приповерхневого шару різко зростає.

Таким чином, нам вдалось вивчити процес коксоутворення на початковій його стадії зі ступенями закоксування у 3,5–13,0 разів нижчими за відомі з літератури. Динаміка зародження коксу на активній поверхні цеолітних мікрочастиці є дуже нерівномірною і складною. Після певного відпрацювання їх приповерхневого шару "в гру" поступово втягуються більш глибокі шари. Тепер одночасно з безперешкодним дозаповненням приповерхневого шару коксом конкуренція між останнім та кумолом переноситься у глибші шари мікрочастиці. Природно, що при цьому коливання все більше втрачати виразність. Не виключено, що при ступенях закоксування мас. долей 1–2 % можна досягти горизонтальних участків залежностей, як це має місце у роботах [10, 11].

Література

1. Cumming K.A., Woiciechowski B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1996, **38** (1), 101.

2. Guisnet M., Magnoux P., Martin D., *Catalyst Deactivation. Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, **111**, 1.
3. Wojciechowski B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1998, **40** (3), 209.
4. Bartholomew C.H., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **212** (1/2), 17.
5. Liu Z., Dadyburjor D.B., *J. Catal.*, 1992, **134** (2), 583.
6. Karge H.G., Niessen W., Bludau H., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **146** (2), 339.
7. Li C., Stair P.C., *Catal. Today*, 1997, **33** (1–3), 353.
8. Dominiconi T., Bonardet J.-L., Springuel-Huet M.-A. et al., *Catalyst Deactivation. Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, **111**, 647.
9. Gladden L.F., Cheah K.Y., Alexander P., *Appl. Catal. A: General*, 1997, **148** (2), 387.
10. M.A. den Hollander, Makkee M., Moulijn J.A., *Catalyst Deactivation. Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, **111**, 295.
11. M.A. den Hollander, Makkee M., Moulijn J.A., *Catal. Today*, 1998, **46** (1), 27.
12. Ліхньовський Р.В., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
13. Cerqueira H.S., Magnoux P., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **208** (1/2), 359.
14. Patrylak L., Likhnyovskyi R., Vupraylenko V. et al., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 2001, **19** (7), 525.
15. Patrylak K.I., Likhnyovskyi R.V., Patrylak L.K., *Abstracts of Dutch-Ukrainian Int. Colloquium on Catalysis*, Kyiv, 2000, 85.
16. Patrylak K., Likhnyovskyi R., Patrylak L. et al., *Abstracts of 5th Ukrainian-Polish Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application"*, Odessa, 2000, 149.
17. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Тарануха О.М. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (5), 313.
18. Patrylak K.I., Taranookha O.M., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1998, **16** (10), 867.
19. Patrylak K., Patrylak L., Taranookha O., *Ibid.*, 2000, **18** (1), 15.

Надійшла до редакції 26 лютого 2002 р.

Динамика коксообразования при небольших степенях заполнения активной поверхности коксом

К.И. Патриляк, М.В. Охрименко, Л.К. Патриляк, Р.В. Лихневский, А.З. Кондратюк

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

С применением нового крекинг-регенерационного импульсного метода изучена динамика коксообразования на цеолитсодержащей микросфере для степеней закоксования в мас. долях от 0,07 до 0,6 %. Обнаружен колебательный характер протекания процесса, который обсуждается из неравновесных термодинамических позиций колебательной конкурентной адсорбции.

Dynamics of coke formation for the small grades of the active surface coke filling

K.I. Patrylak, M.V. Okhrimenko, L.K. Patrylak, R.V. Likhnyovskyi, A.Z. Kondratyuk

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52

Dynamics of the coke formation on the zeolite-containing microspheres for the coking grades from 0,07 to 0,6 wt % has been studied, using a new, cracking-regeneration pulse method. The oscillating character of process proceeding has been revealed, considering from the irreversible thermodynamical oscillating competitive adsorption positions.

Локалізація обмінних катіонів і відновленого металу в цеоліті NiNaY методом термопрограмованої десорбції аміаку

Л.К. Патриляк, Г.С. Коровіцина, К.І. Патриляк, А.В. Яковенко, І.А. Манза, П.І. Бартош

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Показано, що характер спектрів термопрограмованої десорбції аміаку нікельвмісного цеоліту Y зумовлений розподілом катіонів і металічного нікелю по окремих позиціях цеолітної структури. Отже, цей метод можна розглядати як перспективний для локалізації катіонів і металу всередині цеолітних кристалів.

Серед сучасних каталізаторів одне з чільних місць належить каталізаторам на основі широкопористого цеоліту типу Y. Його кристалічна структура складена содалітовими комірками, що поєднані між собою гексагональними призмами. Комбінації цих двох елементів утворюють великі сферичні порожнини, які при власному внутрішньому діаметрі 1,3 нм і діаметрі входних вікон 0,8 нм є найважливішими з погляду каталізу завдяки їх доступності для молекул багатьох органічних речовин. Останні не можуть проникати у внутрішній простір содалітових комірок і гексагональних призм. Проте цей простір зберігає доступність для молекул води й аміаку, не говорячи вже про обмінні катіони, які здатні переміщатись крізь усі типи цеолітних комірок за умови, що вони вільні від гідратних оболонок – їх гідратовані різновидності, наприклад катіони La^{3+} , можуть розташовуватись лише у великих порожнинах. Більш фіксованими є гідроксильні групи. Зрозуміло, що питання локалізації катіонів і гідроксильних груп, які утворюють активні центри каталізатора, по окремих позиціях кристалічної ґратки цеоліту є дуже важливим – найкращим було б їх розташування у великих порожнинах, але фактична дислокація активних елементів всередині цеолітних кристалів визначається низкою факторів: термодинамічною вигідністю, ступенем іонного обміну, порядком введення та природою катіонів, термічним режимом іонного обміну і міжобмінних процедур тощо.

У подальшому позиції катіонів у гексагональних призмах, содалітових комірках і великих порожнинах будемо позначати як місця S_I , S_{II} та S_{III} відповідно, не вдаючись до більш детального розгляду їх дислокації у межах порожнин кожного типу [1–3].

Локалізацію обмінних катіонів вивчають із залученням цілого комплексу сучасних, дуже часто недоступних нам методів. Разом з тим далеко не до кінця вичерпаним є потенціал деяких високоточних доступніших методів. Так, останнім часом було підтверджено високу інформативність та виявлено нові можливості

методу термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку при вивченні кислотних каталізаторів [4–6], а також його можливості щодо вивчення катіонної конфігурації цеоліту NaY [7].

Нікельвмісні цеоліти становлять значний науковий і практичний інтерес [8], оскільки вони характеризуються, зокрема, унікальними властивостями в ароматизації парафінових вуглеводнів [9], в тому числі у селективній ароматизації *n*-гексану до бензолу [10]. А тому метою цієї роботи є застосування ТПД аміаку для дослідження цеоліту NiNaY та спроба інтерпретації одержаних результатів з погляду локалізації нікелю у цеолітній структурі.

Зразки NiNaY одержували обробкою цеоліту NaY ($Si/Al = 2,35$) в 1 М розчинах $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ за співвідношення рідкої та твердої фаз 2:1 у термостатованому ($80 \pm 0,5$ °C) струшувачі протягом 2 год. Дво- та чотириразовим обміном за вказаних умов було одержано зразки 1 та 2 відповідно. Промивні води аналізували на вміст натрію методом полум'яної спектрофотометрії (прилад ВПФ-ВТИ) та на вміст нікелю колориметричним методом (колориметр КФК-2МП), використовуючи набір калібрувальних розчинів з побудовою відповідних залежностей, у концентраційні діапазони яких вписувались вимірювані концентрації Na^+ та Ni^{2+} промивних вод. Зразки 1 і 2 характеризувались формулами $0,53NiNaY$ і $0,77NiNaY$. Каталізатори таблетували пресуванням і подрібнювали до потрібного розміру зерна.

У подальшому зразок 1 досліджували в іонообмінній формі, а частину (8 г) зразка 2 (розмір зерна 1–2 мм) обробляли воднем у реакторі із нержавіючої сталі при поступовому (впродовж 2 год) піднятті температури у потоці водню під незначним надлишковим тиском до 380 °C (розхід H_2 – 1,55 л/год) і витримували при цій температурі та незмінному розході H_2 протягом 6 год. Відтак, для уникнення окиснення відновленого нікелю на повітрі його пасивували водою або аміаком. У першому варіанті пасивації зразок після охолодження в потоці H_2 до кімнатної температури частково насичу-

вали водою, барботуючи протягом 3 год потік H_2 через шар води у склянці Дрекселя. У другому варіанті на зразок після охолодження до кімнатної температури в атмосфері водню подавали потік аміаку з контрольним його барботажем за реактором у склянці Дрекселя через шар *n*-гексадекану. Після появи аміаку на виході зі склянки (посиніння лакмусового папірця) його подавали у реактор протягом ще 3 год. Цим способом одержували зразки 3 і 4.

Частину зразка 3 обробляли водними розчинами нітратів кальцію, лантану та амонію (три, дві та одна обробки відповідно) [4] з одержанням зразків 5–7. Після іонних обмінів проміжних прожарювань не застосовували. Сумарна кількість введених таким способом катіонів кальцію, лантану та амонію не перевищувала 20 % обмінної ємності.

ІЧ-спектри синтезованих зразків в області $300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ знімали з використанням інфрачервоного спектрофотометра Spereord M80 [6].

Метод ТПД аміаку при $200\text{--}512\text{ }^\circ\text{C}$ використовували у варіанті, описаному в роботі [11], з тою різницею, що термопрограмовану активацію досліджуваних зразків не завжди проводили до $512\text{ }^\circ\text{C}$ – у більшості випадків обмежувались максимальною температурою $380\text{ }^\circ\text{C}$ [5, 6]. ТПД аміаку, однак, завжди вели до $512\text{ }^\circ\text{C}$.

Каталітичну активність синтезованих зразків вивчали імпульсним методом крекінгу кумолу [12, 13].

На рис. 1 подано спектри ТПД аміаку каталізаторів, термоактивованих до 380 (зразки 1–4, 6 і 7) та до $512\text{ }^\circ\text{C}$ (зразки 1–4). Характерною ознакою ТПД аміаку є те, що для жодного досліду не вдалось десорбувати весь поглинутий зразками аміак.

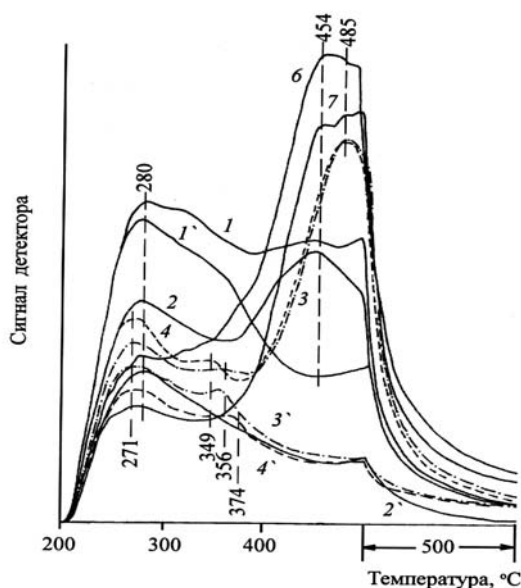


Рис. 1. Спектри ТПД аміаку синтезованих зразків 1–4, 6 і 7, термоактивованих до $380\text{ }^\circ\text{C}$ (збігаються з номерами зразків), і зразків 1–4, термоактивованих до $512\text{ }^\circ\text{C}$ (спектри 1'–4')

Спектри 1 і 2 складені двома основними смугами з максимумами при 280 і $454\text{ }^\circ\text{C}$. У спектрі 1 почала намічатись ще одна, високотемпературна смуга в області $500\text{ }^\circ\text{C}$. Смуги з максимумами (в подальшому вирази "з максимумом" чи "з максимумами" для короткості опускатимемо) при $280\text{ }^\circ\text{C}$ ми відносимо до десорбції аміаку з катіонів у великих порожнинах, тобто позиціях S_{III} . В цих позиціях розташовані катіони як нікелю, так і натрію. Смуги при $454\text{ }^\circ\text{C}$ на спектрах 1 і 2 характеризують, на наш погляд, десорбцію води та аміаку з катіонів у содалітових комірках – позиціях S_{II} . За реалізованих нами експериментальних умов не вдається виділити смуги десорбції води та аміаку окремо, але раніше було показано [4], що вода утримується цеолітом дещо слабше від аміаку, тобто вона десорбується з деяким випередженням. Намічена на спектрі 1 високотемпературна смуга свідчить про початок десорбції аміаку з катіонів у гексагональних призмах – позиціях S_I . Цікавим є співвідношення інтенсивностей смуг при 280 і $454\text{ }^\circ\text{C}$ у цих двох спектрах. Зразок 2 вміщує більше катіонів нікелю, а тому вони перебувають, зрозуміло, у всіх трьох кристалографічних позиціях $S_I\text{--}S_{III}$. Можна було б очікувати, що у зразку 1 з меншим вмістом нікелю катіони останнього, навпаки, локалізуються переважно у енергетично вигідніших позиціях S_I та S_{II} , а основна частина катіонів натрію зосереджена у позиціях S_{III} . Але тоді взаємне розташування смуг при $280\text{ }^\circ\text{C}$ для обох зразків наводить на думку, що катіонами натрію аміак утримується краще. Проте відома схильність солей нікелю до утворення аміакатів робить таке припущення малообґрунтованим, а тому ми змушені говорити про різний ступінь заселеності позицій S_{III} катіонами нікелю – для зразка 1 він значно більший, ніж для зразка 2. З літератури [2] відомо, що деякі катіони можуть локалізуватись у позиціях S_I та S_{II} , роблячи практично вільними від катіонів позиції S_{III} . Нерівномірність розподілу катіонів у порожнинах різного типу є, очевидно, характерною ознакою цеолітів – їх катіонна конфігурація визначається багатьма факторами, основні з яких перелічено вище.

Істотно інші спектри 1' та 2', які одержані після термоактивації зразків 1 і 2 до $512\text{ }^\circ\text{C}$. Особливо велика відмінність спостерігається починаючи з $360\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$: на обох спектрах попередні максимуми при $454\text{ }^\circ\text{C}$ перетворились на мінімуми. Малоімовірно, щоб це було пов'язано лише з втратою води позиціями S_{II} під час термоактивації до $512\text{ }^\circ\text{C}$, бо тоді треба було б припустити, що максимуми при $454\text{ }^\circ\text{C}$ даються лише водою. Імовірніше, що у процесі активації зразків до $512\text{ }^\circ\text{C}$ переважна частина катіонів нікелю мігрує у позиції S_I , з чим необхідно рахуватись у разі відновлення катіонів до металічного стану [14]. Більше того, судячи з істотного зменшення площ під низькотемпературними смугами під час переходу від спектрів 1 і 2 до спектрів 1' і 2' можна зробити висновок, що значна частина катіонів (особливо це стосується багатшого нікелем

зразка 2) під дією високої температури мігрує у позиції S_I навіть з позицій S_{III} . Очевидно, в температурному діапазоні 400–500 °С позиції S_I є термодинамічно найвигіднішими для локалізації катіонів, за ними ідуть позиції S_{III} , тоді як позиції S_{II} є найменш вигідними.

Важливо зазначити також, що кількість хемосорбованого аміаку після активації зразків як до 380, так і до 512 °С залишається практично однаковою, тоді як площі ТПД-спектрів 1 і 2 значно перевершують площі спектрів 1' і 2' відповідно, а отже, зразками, активованим до 512 °С, незворотно утримується дуже велика кількість аміаку – можна припустити, що він не віддається або віддається дуже повільно (дрейф нульової лінії) катіонами в позиціях S_I .

Значний інтерес становлять спектри зразків 3 і 4 після відновлення та пасивації нікелю, зняті при температурі активації до 380 °С. Низькотемпературні смуги цих спектрів, максимуми яких змістились від 280 до 271 °С, за своєю інтенсивністю є проміжними між смугами у спектрах 2 і 2'. Становлять інтерес нові смуги невеликої інтенсивності з максимумами приблизно при 349 і 356 °С для спектрів 3 і 4 відповідно. Вони, скоріш за все, характеризують нікель в позиціях S_{III} , який відновився до нуль-валентного стану. Зменшення загальної кількості катіонів у позиціях S_{III} за рахунок відновлення катіонів нікелю має наслідком зниження інтенсивності низькотемпературної смуги та згадане невелике зміщення її максимуму у бік нижчих температур. Але основна відмінність спектрів 3 і 4 порівняно зі спектром 2 полягає у виникненні інтенсивних смуг з максимумом при 485 °С. Для спектрів обох зразків ці смуги практично накладаються одна на одну, незважаючи на те, що зразки 3 і 4 одержано з використанням різної пасивації відновленого нікелю. На нашу думку, розташування цих смуг вказує на те, що вони відбивають десорбцію аміаку з позицій S_{II} , у яких при температурі активації до 380 °С знаходилась велика кількість катіонів нікелю. У цих же позиціях вони відновились до нуль-валентного, металічного стану.

Спектр зразка 6 (з введеними кальцієм і лантаном) показує розширення (з натяком на роздвоєння) смуги при 485 °С порівняно з параметрами цієї смуги вихідного зразка 3. Розширення спричинено насиченням зразка 6 водою при іонному обміні – після процедури відновлення нікелю зразок 3 був далекий від насичення. Дещо вузкою та менш інтенсивною є ця смуга для зразка 7, одержаного обробкою зразка 6 у водному розчині нітрату амонію. Звуження смуги є наслідком часткового витіснення амонієм катіонів кальцію, лантану та натрію з позицій S_{III} (серед цих катіонів лантан, як зазначалось, міцно утримує воду). Разом з тим смуга для зразка 7 явно демонструє роздвоєність: першою із содалітових комірок з відновленим нікелем десорбується переважно вода, відтак – переважно аміак. Витіснення амонієм катіонів з позицій S_{III} має своїм наслідком також зменшення хемосорбції аміаку у цих пози-

ціях, що відбивається зниженням інтенсивності низькотемпературної смуги.

Зовсім інші спектри 3' і 4' зразків 3 і 4, зняті після активації каталізаторів до 512 °С. Вони дещо нагадують спектр 2', за винятком малоінтенсивних смуг при 356 і 374 °С, які, як зазначалось, відбивають, очевидно, десорбцію аміаку з нікелю у нуль-валентному стані в позиціях S_{III} . Для трактовки розташування максимумів цих смуг у межах 349–374 °С слід було б детальніше входити у локалізацію нікелю у дещо відмінних точках в межах великої порожнини, що ми опускаємо в цій публікації.

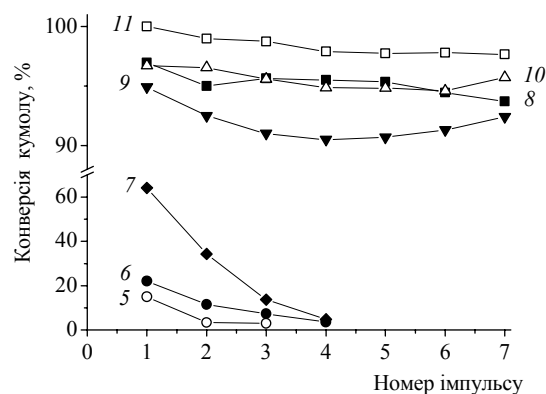


Рис. 2. Конверсія кумулу при 320 °С на зразках 5–7 і зразках порівняння 0,59CaNaY, 0,55LaNaY, 0,47NH₄NaY і 0,53Ca_{0,31}La_{0,13}NH₄NaY (залежності 8, 9, 10 та 11 відповідно)

На рис. 2 наведено активність зразків 5–7 у реакції крекінгу кумулу в порівнянні з активністю каталізаторів, синтезованих аналогічними обробками цеоліту NaY водними розчинами нітратів кальцію, лантану та амонію, тобто цеоліту, у який попередньо не вводився нікель. Активність зразків 5–7 загалом є незрівнянно нижчою. Це свідчить про те, що після відновлення нікелю у зразку 2 цеоліт практично втрачає іонообмінні властивості – відновлення нікелю у реалізованих нами експериментальних умовах не супроводжувалось утворенням протонних центрів, як це має мати місце згідно з усталеними уявленнями [8, 14]. Очевидно, відновлення нікелю при великих ступенях іонного обміну має пагубні наслідки для цеолітної структури. Це видно з порівняння ІЧ-спектрів (рис. 3) іонообмінної (зразок 2) та відновленої (зразок 3) форм каталізаторів після прогріву останньої форми до 500 °С протягом 2 год на повітрі. У разі відновленої форми фіксується втрата чи сильне порушення зв'язку між кремній- та алюмокисневими тетраедрами (практично зникнення смуг при 380, 564–580, 1006–1020, 1100 см⁻¹ [1]). Цікаво, що під час такого прогрівання зразок втрачає 24 % маси – складається враження, що він десорбує воду в звичайній кількості, проте ця втрата є практично незворотною. Скоріш за все обширне руйнування кристалічної структури цеоліту Y після відновлення воднем введених у нього великих об'ємів (до 80 % обмінної ємності)

нікелю відбувається саме під час прогрівання зразка до 500 °С. При температурі до 380 °С структура зразка зберігається, про що свідчать яскраві спектри 3, 4, 6 і 7 при активації до 380 °С, і збідненість спектрів 3' і 4' під час підвищення температури активації до 512 °С. Очевидно, прогрівання відновленого зразка до температури 500 °С і вище призводить до різкого дегідроксилювання його поверхні з практично повною втратою кристалічності. Поглинання аміаку зразками, активованими до 512 °С, є у кілька разів меншим за його поглинання цими самими зразками, активованими до 380 °С, хоча кількість нікелю після значного руйнування зразка залишилась в останньому незмінною. Очевидно, після вивільнення з цеолітних порожнин нікель агрегує у порівняно крупні металічні частинки [8] і втрачає чутливість до аміаку.

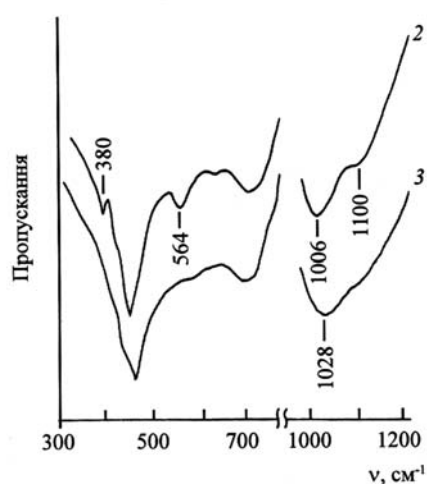


Рис. 3. ІЧ-спектри зразків 2 і 3. Останній прожарено при 500 °С протягом 2 год

Таким чином, характер спектрів ТПД аміаку нікельмісного катализатора на основі цеоліту NaY відбиває складну конфігурацію обмінних катіонів і відновленого нікелю у цеолітній структурі, а отже, метод ТПД аміаку можна розглядати як простий, але високоінформативний і перспективний метод локалізації катіонів і високодисперсного нікелю всередині цеолітної

структури. По відношенню до агрегованого, крупнодисперсного нікелю за межами цеолітної структури метод не є чутливим.

Література

1. Брек Д., *Цеолитовые молекулярные сита: структура, химия, использование*, Москва, Химия, 1976.
2. Venuto P.V., Habib E.T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1978, **18** (1), 1.
3. Рабо Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т. 1-2.
4. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Манза И.А., Патриляк К.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (4), 247.
5. Яковенко А.В., Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
6. Бартош П.І., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
7. Patrylak L., Patrylak K., Manza I., Yakovenko A., *Abstracts 5th Eur. Congress on Catalysis EuropaCat-V. Book 1. Symposium 6, Catalyst Characterization*, Limerick (Ireland), 2001, 6-P-31.
8. Миначев Х.М., Исаков Я.И., *Металлосодержащие цеолиты в катализе*, Москва, Наука, 1976.
9. Zhu G., Liu W., Li F., Zhaoping C., *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong*, 1996, **12** (1), 103 (Ch.).
10. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Манза И.А., Тарануха О.М., *Нефтехимия*, 2001, **41** (6), 417.
11. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
12. Patrylak L., Likhnyovskyi R., Vupraylenko V. et al., *Ibid.*, 2001, **19** (7), 525.
13. Ліхньовський Р.В., Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
14. Sachtler W.M.H., *Preparation of Solid Catalysts*, Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Weinheim, Wiley-VCH, 1999, 388.

Надійшла до редакції 11 березня 2002 р.

Локализация обменных катионов и восстановленного металла в цеолите NiNaY методом термопрограммированной десорбции аммиака

Л.К. Патриляк, А.С. Коровицына, К.И. Патриляк, А.В. Яковенко, И.А. Манза, П.И. Бартош

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Показано, что характер спектров термопрограммированной десорбции аммиака никельсодержащего цеолита Y обусловлен различным распределением катионов и металлического никеля по отдельным позициям цеолитной структуры. Следовательно, данный метод можно рассматривать в качестве перспективного для локализации катионов и металла внутри цеолитных кристаллов.

Localization of the exchange cations and the reduced metal within zeolite NiNaY by ammonia temperature programmed desorption method

L.K. Patrylak, G.S. Korovitsyna, K.I. Patrylak, A.V. Yakovenko, I.A. Manza, P.I. Bartosh

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

It has been shown that the character of ammonia temperature programmed desorption spectra of nickel-containing Y zeolite is due to the different cations and metal nickel distribution between the several positions of the zeolite structure. Thus, this method can be considered as a perspective method for localization of cations and metal within the zeolite crystals.

**Вам потрібно знати октанове число бензину ?
У Вас немає коштів на закупівлю установки УИТ-85 ?
У Вас немає приміщення для моторної установки ?**

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України має унікальну, малогабаритну, просту в експлуатації, екологічно чисту лабораторну установку для експрес-аналізу детонаційної стійкості автомобільних бензинів і компонентів за моторним і дослідницьким методами.

Робота приладу ґрунтується на визначенні параметрів реакції холодно-полум'яного окиснення вуглеводневого палива в потоці повітря і у порівнянні теплових ефектів, спричинених продуктом дослідження і еталонною сумішшю.

Прилад дає змогу робити 80–100 аналізів за добу; потребує для аналізу менш ніж 10 г палива (2 мкг на один вимір). Прилад незамінний при рутинних вимірах октанового числа в умовах нафтопереробного заводу, науково-дослідної лабораторії та випробувальної лабораторії нафтобази.

Основні характеристики приладу:

- метод аналізу – метод холодно-полум'яного окиснення вуглеводневої сировини;
- межі виміру 50–100 октанових одиниць (о.о.);
- збіжність – $\pm 0,5$ о.о.;
- час одного виміру – не більше 10 хв;
- час виходу приладу на режим для повторного аналізу – не більше 5 хв;
- час підготовки приладу до роботи – не більше 30 хв;
- час безупинної роботи – 8 год;
- маса – не більше 10 кг.

Прилад і методика виміру проходять атестацію в Українському центрі стандартизації і метрології на відповідність вимогам ДСТУ за моторним і дослідницьким методами.

Телефон: 559-71-30

Ізомеризація *n*-пентану та *n*-гексану на катализаторах синтетичної морденітової основи

Л.К. Патрисяк, Р.В. Романюк, М.М. Левчук, І.А. Манза, І.М. Цуприк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Приготовано серію катализаторів ізомеризації *n*-парафінів на основі синтетичного морденіту. Оптимізовано хімічний склад зразків та умови реакції ізомеризації. Показано, що ефективність катализаторів синтетичної морденітової основи помітно залежить від способу їх приготування. Разом з тим вони не перевершують найкращих зразків природної морденітклинотилолітової основи.

За останні роки виконано серію робіт з ізомеризації *n*-гексану на паладійових катализаторах природної морденітклинотилолітової основи [1–14]. Вивчення цієї реакції становить не лише теоретичний, але й практичний інтерес як шлях до поліпшення антидетонаційних характеристик прямогонної бензинової фракції, що википає до 70 °С і парафінова частина якої представлена переважно *n*-пентаном і *n*-гексаном. Перший конвертує у 2-метилбутан (2-МБ) і 2,2-диметилпропан (2,2-ДМП), другий – у 2- і 3-метилпентани (2- і 3-МП), а також у 2,2- і 2,3-диметилбутани (2,2- і 2,3-ДМБ). А тому синтез ефективного катализатора на основі морденітклинотилолітових порід українських родовищ є дуже заманливим.

Термодинаміка ізомеризації така, що підвищення температури реакції зумовлює зростання неконвертованої частки *n*-парафінів (табл. 1) [15]. Оптимальні показники ізомеризації на катализаторах морденітової основи спостерігаються приблизно при 300 °С, оскільки при нижчих температурах конверсія зменшується, очевидно, з кінетичних причин, в тому числі через зниження сили кислотності катализатора. Деяке зниження температури реакції без погіршення показників процесу можливе у випадку модифікування катализатора цирконієм [11].

Найвищих показників ізомеризації досягнуто за певної послідовності стадій приготування катализатора на основі морденітклинотилолітових порід [3, 9, 14]: одержання NH₄-форми породи, переведення останньої у Н-форму прогрівом до 600 °С, часткове деалюмінвання водневої форми кислотою, нанесення паладію іонним обміном і, нарешті, відновлення паладію до нуль-валентного стану. На приготованому таким чином катализаторі ступені конверсії *n*-гексану становлять [14] до 79,5 % за вмісту найціннішого з ізомерів – 2,2-ДМБ – у реакційній суміші до 13 %. Катализатор, приготований за цих же умов на основі синтетичного морденіту, дає, дивним чином, дещо нижчі конверсії *n*-гексану та виходи 2,2-ДМБ [16]: 72–73 і 10,4–10,6 % відповідно.

Таблиця 1. Склад рівноважної суміші ізомерних парафінів C₅, C₆, мол. доля, %

Ізомер	Температура, °С				
	25	127	227	300	327
<i>Пентани</i>					
<i>n</i> -Пентан	3,0	11,0	18,0	22,4	24,0
2-МБ	44,0	65,0	69,0	67,5	67,0
2,2-ДМП	53,0	24,0	13,0	9,9	8,7
<i>Гексани</i>					
<i>n</i> -Гексан	1,3	6,1	13,0	17,4	19,0
2-МП	7,1	16,0	24,0	26,2	27,0
3-МП	2,5	7,5	12,0	14,2	15,0
2,2-ДМБ	84,0	61,0	41,0	32,2	29,0
2,3-ДМБ	5,4	9,2	10,5	10,43	10,4

Одержані результати спонукали нас приготувати катализатор на основі синтетичного морденіту за іншої послідовності стадій та за дещо інших умов.

Як і в роботі [16], використовували синтетичний морденіт NaM (Si/Al = 4,9) виробництва АТ "Сорбент" (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38 102168-85 (партія 368). Наважку цеоліту завантажували в колбу з мішалкою, куди додавали 5,5 М розчин HCl до співвідношення рідкої (Р) та твердої (Т) фаз 2,6. При постійному перемішуванні суспензію витримували на водяній бані при 98–99 °С протягом кількох годин, після чого переносили на фільтр Шотта, і цеоліт промивали гарячою водою для видалення іонів хлору. У фільтраті визначали вміст алюмінію, за яким оцінювали величину досягнутого співвідношення Si/Al. Таким способом добивались різних значень Si/Al в межах 5,25–15,05. Очевидно, що паралельно з деалюмінванням певною мірою йшло і декатіонування зразків. Для видалення залишкового натрію деалюміновані зразки обробляли 2 М розчином NH₄NO₃ (Т:Р = 3–10) у цій самій колбі з мішалкою при 80–90 °С протягом 1–2 год. Проводили до шести обробок. Після кожної з них суспензію переносили на фільтр, проміжні іонообмінні форми промивали для видалення катіонів натрію. Інколи проміжні форми прожарювали при 500 °С протягом 2 год. Осно-

вна частина катіонів натрію видалялася з цеоліту вже після двох обробок. Третя та подальші обробки практично вже не впливали на каталітичні властивості зразків. А тому три обробки вважали достатніми для завершення цієї операції. Наступним етапом була сушка зразка та його прожарювання для розкладу іонів амонію до аміаку та протонів. Але до цієї процедури ми, як правило, не вдавались, оскільки завершальною стадією приготування каталізатора було введення в нього паладію іонним обміном через аміачний комплекс.

Паладій вводили при кімнатній температурі та постійному перемішуванні. Наважку зразка заливали дистильованою водою до Р:Т = 10, рН суспензії доводили до величини 8–9 за допомогою водного розчину аміаку. Перед цим на основі хлористого паладію готували його водорозчинну сіль [17], кількість якої розраховували, виходячи з бажаного вмісту паладію у повітряно сухому каталізаторі. Паладійвмісний розчин розбавляли дистильованою водою до 0,5–1,0 об'єму суспензії цеоліту і прикапували при постійному перемішуванні протягом 2 год. По закінченні цієї операції зразок залишали у колбі на 20 год із періодичним перемішуванням. Відтак його промивали на фільтрі, контролюючи наявність іонів паладію у фільтраті [18]. За наведених умов практично весь паладій входив до цеолітної фази, яку висушували при кімнатній температурі. Вміст паладію у зразку з величиною Si/Al = 9,7 варіювали у межах мас. долей 0,05–0,7 %. Каталізатор таблетували на лабораторному пресі із зусиллям 10–12 МПа, релаксація тривала 15 с. Таблетки подрібнювали і відбирали фракцію 0,5–1,0 мм. Останньою стадією синтезу каталізатора була його активація, яка складалася з сушки та прожарювання зразка, а також відновлення іонів паладію воднем безпосередньо в реакторі. Було прийнято схему ступеневого підвищення температури для видалення вологи: в потоці повітря чи азоту зразок нагрівали до 100 °С зі швидкістю 3 °С за 1 хв, після чого витримували 1 год. У такому ж режимі нагріву піднімали температуру до 200, 300 і 400 °С, з тою різницею, що при 400 °С зразок витримували не менше 4 год. Відтак температуру знижували до 150 °С, подавали водень та із зазначеною швидкістю зразок нагрівали до 400 °С з подальшим його витриманням при цій температурі впродовж 16 год. На цьому активацію каталізатора вважали завершеною. Зразок охолоджували до температури проведення реакції в атмосфері водню ($H_2/n-C_nH_{2n+2} = 1$) за таких умов: температура – 280–320 °С, тиск – 3,0 МПа, об'ємна швидкість (v) по рідких n -пентану та n -гексану – 0,5–3 год⁻¹.

Кислотність синтезованих зразків вивчали методом термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку за методикою [19].

ТПД-спектр (рис. 1) зразка (Si/Al = 9,7) з вмістом мас. долей паладію 0,5 % є по суті двокомпонентним з явно вираженою високотемпературною (сильнокислотною) компонентою і дуже нагадує спектри зразків на основі морденітклинотилолітових порід [11, 12].

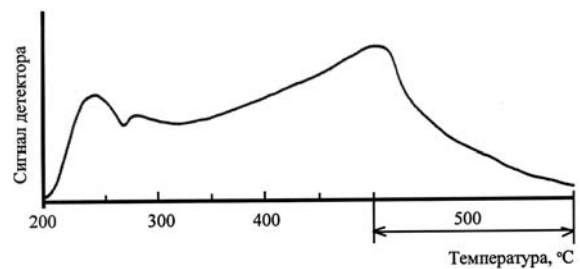


Рис. 1. Спектр ТПД аміаку зразка 0,5 % Pd/HM (Si/Al = 9,7)

На рис. 2 показано вплив величини Si/Al на результати ізомеризації n -пентану. Як бачимо, має місце досить явно виражений оптимум для Si/Al ≈ 10 , що є близьким до співвідношення Si/Al, відомого з літератури [20].

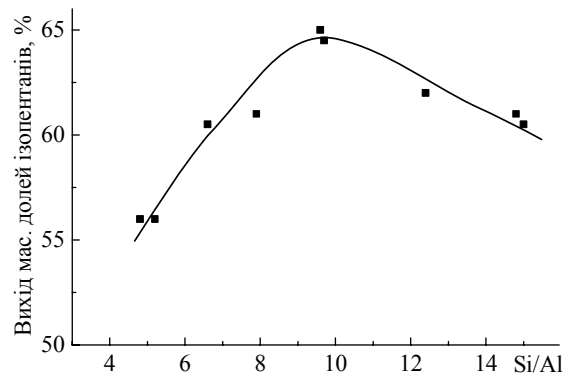


Рис. 2. Вихід ізопентанів на зразках 0,5 % Pd/HM залежно від величини Si/Al (300 °С; $v = 1$ год⁻¹)

Для зразка з величиною Si/Al = 9,7 встановлено, що найкращі результати ізомеризації спостерігаються при вмісті мас. долей паладію біля 0,5 %: зниження його вмісту до 0,3 % помітно погіршує показники реакції, тоді як підвищення до 0,7 % практично не поліпшує їх. Каталізатор з величиною Si/Al = 9,7 і вмістом мас. долей паладію 0,5 % ми розглядаємо як оптимальний за хімічним складом.

Вивчався вплив величини v подачі n -пентану на сумарний вміст ізопентанів ($\Sigma i-C_5$) у випадку каталізатора оптимального співвідношення Si/Al. Нижче наведено залежність вмісту ізопентанів у ізомеризаті від величини v для каталізатора 0,5 % Pd/HM (Si/Al = 9,7) при 300 °С:

v , год ⁻¹	$\Sigma i-C_5$
0,5	66,5
1,0	64,4
2,0	55,8
3,0	42,7

Для об'ємних швидкостей 0,5 і 1,0 год⁻¹ наближеність до рівноваги становить приблизно 80 %. Разом з тим різниця величин $\Sigma i-C_5$ для даних значень v досягає 2,1 %. Зрозуміло, що, виходячи з абсолютної кількості

утворюваних ізопентанів, доцільніше працювати при $v = 1 \text{ год}^{-1}$.

Вплив температури на склад ізомеризату для оптимального катализатора при $v = 1 \text{ год}^{-1}$ показано на рис. 3. Температурний оптимум припадає на діапазон 300–320 °С: при нижчих температурах мають місце низькі виходи ізопентанів через неповноту конверсії *n*-пентану, тоді як при більш високих температурах вони знижуються за рахунок посилення крекінгу.

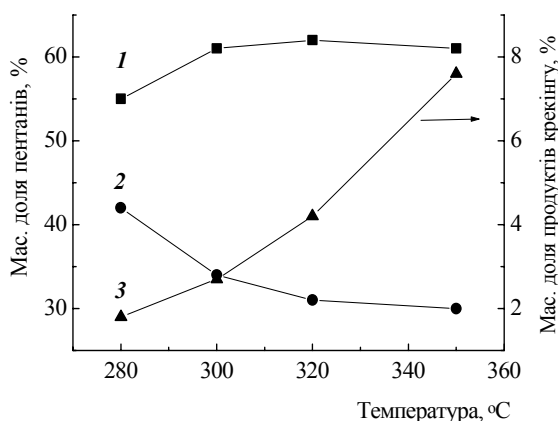


Рис. 3. Залежність складу продуктів ізомеризації *n*-пентану від температури реакції для катализатора 0,5 % Pd/HM (Si/Al = 9,7): 1 – ізопентани, 2 – *n*-пентан, 3 – продукти крекінгу

У табл. 2 подано результати ізомеризації *n*-гексану з повною розгорткою складу ізомеризату. Показники ізомеризації помітно кращі, ніж у випадку *n*-пентану. Зокрема, для $v = 0,5 \text{ год}^{-1}$ досягнуто практично рівноважної конверсії – на рівні 81 %. При $v = 1 \text{ год}^{-1}$ і 300 °С цей показник становить біля 78 %, що на 1,0–1,5 % нижче за величини конверсії на найкращих катализаторах морденітклинотилолітової основи [14], але на 5–6 % перевершує конверсію на катализаторі синтетичної морденітової основи, приготованому за іншою методикою [16]. Протягом 300 год безперервної роботи катализатор знизив конвертуючу здатність лише на 1,41 % (табл. 2, досліді 2, 6).

Причину можливих розбіжностей показників ізомеризації на катализаторах однієї і тієї ж синтетичної основи, але різних способів приготування ми вбачаємо або в неповноті декатіонування натрійової форми морденіту у випадку її безпосереднього dealюмініування сірчаною кислотою, незважаючи на близькість величини Si/Al (9,5) [16] до оптимального значення цього показника (10), або у неоптимальності значення Si/Al (7,9) [16] у випадку dealюмініування попередньо декатіонованої форми морденіту.

Таким чином, кращі катализатори морденітклинотилолітової основи, модифіковані іонообмінним палладієм, за своїми характеристиками не поступаються катализаторам синтетичної морденітової основи. Водночас кожен тип катализаторів вимагає свого способу модифікування цеолітної основи для досягнення найвищих показників ізомеризації.

Таблиця 2. Показники ізомеризації *n*-гексану на паладійвмісному катализаторі оптимального складу

№ досліді	Т, °С	v, год ⁻¹	Година відбору проби	Склад продуктів конверсії, мас. доля, %											Σ <i>i</i> -C ₆ , мас. доля, %	Σ <i>i</i> -C ₄ -C ₆ , мас. доля, %	Конверсія <i>n</i> -C ₆ , %
				<C ₄	<i>i</i> -C ₄	<i>n</i> -C ₄	<i>i</i> -C ₅	<i>n</i> -C ₅	2,2-ДМБ	2-МП	3-МП	<i>n</i> -C ₆	>C ₆				
1	280	1	6-та	0,12	0,35	0,31	0,72	0,40	9,40	24,18	16,45	47,89	0,18	50,03	51,10	52,11	
2	300	1	6-та	0,45	1,83	0,51	2,77	0,12	14,16	35,14	22,50	22,25	0,27	71,80	76,40	77,75	
3	320	1	6-та	0,44	1,88	0,62	3,22	0,20	14,00	35,19	22,23	22,08	0,14	71,42	76,52	77,92	
4	300	0,5	4-та	0,60	2,12	0,72	3,98	0,28	14,83	35,22	22,95	19,21	0,09	73,00	79,10	80,79	
5	300	2	4-та	0,11	0,25	0,20	0,71	0,43	10,10	33,53	21,48	33,10	0,09	65,11	66,07	66,90	
6	300	1	300-та	0,28	1,56	0,79	2,24	0,45	13,90	38,27	18,66	23,66	0,19	70,83	74,63	76,34	

Література

- Бобонич Ф.М., Манза І.А., Патриляк К.І. и др., *Минерал. журн.*, 1995, **17** (4), 85.
- Бобонич Ф.М., Патриляк К.І., Волошина Ю.Г. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1997, **33** (6), 385.
- Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **174** (1), 187.
- Патриляк К.І., Бобонич Ф.М., Левчук М.М. та ін., *Пат.*, 24297А Україна, опубл. 07.07.98.
- Патриляк К.І., *Тези І наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості"*, Львів, 1998, 16.
- Патриляк К.І., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка"*, Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 1998, (342), 55.

7. Яковенко О.М., Бобонич Ф.М., Левчук М.М. та ін., *Тези II наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості"*, Львів, 1999, 42.
8. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Book of Abstracts of the 4th Eur. Congr. on Catalysis (EuropaCat-4)*, Rimini, Italy, 1999, 596.
9. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (11), 1836.
10. Voloshyna Yu.G., Patrylak K.I., Bobonych F.M. et al., *Abstracts of Dutch-Ukrainian Int. Colloquium on Catalysis*, Kyiv, 2000, 86.
11. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Патриляк Л.К. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 10.
12. Яковенко О.М., Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г. та ін., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка", Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 2000, (388), 176.
13. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Abstracts of 5th Ukrainian-Polish Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application"*, Odessa, 2000, 147.
14. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65** (2-4), 129.
15. Егизаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я., *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*, Минск, Наука и техника, 1989.
16. Бобонич Ф.М., Патриляк К.И., Левчук Н.Н. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (9/10), 98.
17. Шарло Г., *Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений*, Москва, Химия, 1969, Ч. 2.
18. Quik W.C.G., Cooling J.J., *Edrol und Kohle*, 1972, **25** (12), 706.
19. Patrylak L.K., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
20. Миначев Х.М., Исаков Я.И., *Нефтехимия*, 1990, **30** (3), 291.

Надійшла до редакції 25 лютого 2002 р.

Изомеризация *n*-пентана и *n*-гексана на катализаторах синтетической морденитовой основы

Л.К. Патриляк, Р.В. Романюк, Н.Н. Левчук, И.А. Манза, И.Н. Цупрык

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Приготовлена серия катализаторов изомеризации *n*-парафинов на основе синтетического морденита. Оптимизированы химический состав образцов и условия реакции изомеризации. Показано, что эффективность катализаторов синтетической морденитовой основы заметно зависит от способа их приготовления. Тем не менее они не превосходят лучшие образцы природной морденитклиноптилолитовой основы.

Linear pentane and hexane isomerization on the synthetic mordenite base catalysts

L.K. Patrylak, R.V. Romanyuk, M.M. Levchuk, I.A. Manza, I.M. Tsupryk

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

A series of linear paraffins isomerization catalysts of the synthetic mordenite base have been prepared. Chemical composition of the samples prepared as well as isomerization reaction conditions have been optimized. It has been shown that the efficiency of the synthetic mordenite base catalysts considerably depends upon the method of their preparation. Nevertheless they ranked under the best samples of natural mordenite-clinoptilolite base.

Порівняльні властивості цеолітних кислотних катализаторів різного приготування

Л.К. Патрляк, В.О. Іонін, П.І. Бартош, Р.В. Ліхнівський

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Показано, що на додаток до вищої термовологостабільності катализаторів, одержаних *in situ*, у порівнянні зі зразками змішування, перші характеризуються істотно вищою селективністю у реакції алкілування ізобутану бутенами. Модифікування цирконієм синтезованого *in situ* катализатора крекінгу теж сприяє зростанню його стабільності та селективності.

Цеоліти є, як відомо, активною фазою сучасних катализаторів карбоній-іонних процесів, передусім крекінгу, алкілування, диспропорціонування. Не менш важлива фаза цеолітних катализаторів – матрична компонента. Остання є не лише механічною несучою конструкцією цеоліту у формованому катализаторі, але й дуже істотним хімічним фактором підвищення термовологостабільності цеолітної компоненти [1–5]. Цеоліт, що не інкорпорований у матрицю, дуже чутливий до руйнівної дії високих температур і води [6, 7]. Що ж до самої матриці, то ефективність її стабілізуючої дії теж залежить від способу приготування катализатора: механічне змішування (гомогенізація) цеолітної та матричної фаз з подальшою їх термообробкою для посилення взаємного контакту чи синтез цеолітної фази *in situ* у порожнинах матриці та безпосередньо з матеріалу останньої. Порівняння мікросферичного товарного катализатора крекінгу, одержаного способом змішування, з товарним і лабораторним зразками, синтезованими *in situ*, показало [6, 7] явні переваги зразків другого способу приготування.

Метою цієї роботи є одержання гранульованих цеолітних катализаторів обома способами, а також додаткове хімічне модифікування цеолітвмісного мікросферичного катализатора крекінгу приготування *in situ*, рівно як і порівняльне вивчення кислотних і каталітичних властивостей синтезованих зразків.

Для приготування формованих зразків способом змішування використовували порошкоподібний цеоліт NaY (Si/Al = 2,35) виробництва АТ "Сорбент" (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38 102168-85, партія П-729, силікатне натрійове скло за ГОСТом 13078-81 (SiO₂/Na₂O = 2,85), гідроксид натрію (ГОСТ 11078-78) і каолін Просянівського родовища (Дніпропетровська обл., Україна). Мінералогічний та хімічний склад каоліну подано у роботах [8, 9]. Рідке силікатне скло змішували з дистильованою водою (масове співвідношення компонентів 1:5). В одержаній суспензії за інтенсивного перемішування розчиняли кристалічний гідроксид натрію (мас. доля 10%). Розчин приливали до гомогенізованої суміші цеоліту та каоліну (співвідношення останніх у твердій фазі становило 5:1) з одержанням в'язкої однорідної маси зі

співвідношенням твердої (Т) і рідкої (Р) фаз 7:6. Одержану пластичну суміш ділили на частини та сушили при 80–100 °С протягом 24 год. Затвердлу масу подрібнювали, відбирали фракцію 1–2 мм. Гранули прожарювали протягом 2 год при 740 °С з метою надання їм міцності завдяки переходу каоліну у метакаолін. Вміст мас. долей цеолітної та матричної фаз у приготованому зразку становив 75 і 25 % відповідно.

Для синтезу зразка *in situ* змішували каолін з попередньо одержаними метакаоліном і шпінеллю (прожарювання каоліну впродовж 2 год при 740 і 1000 °С відповідно), а також водним розчином силікатного скла з наступним формуванням в'язкої маси на екструдері. При цьому одержували передсинтезні гранули циліндричної форми діаметром 4 мм і висотою 6–8 мм. Їх сушили при 100 °С протягом 12 год і прожарювали при 740 °С упродовж 2 год для переведення каоліну в метакаолін. Кристалізацію фожазиту в одержаних гранулах здійснювали в межах поля кристалізації цеоліту типу Y, що описується такими молярними співвідношеннями активних оксидів: Na₂O/SiO₂ = 0,4–0,6, SiO₂/Al₂O₃ = 8–14, H₂O/Na₂O = 20–35. Для приготування реакційної суміші використовували водні розчини силікатного скла та гідроксиду натрію, а також алюмокремнегелеву рентгеноаморфну затравку (Na₂O/SiO₂ = 1,1; SiO₂/Al₂O₃ = 19; H₂O/Na₂O = 19), що сприяла кристалізації цеоліту типу Y у метакаолін-шпінелевій матриці. Всі реагенти брали у таких кількостях, щоб забезпечити вказане вище необхідне для синтезу молярне співвідношення активних оксидів. Цеоліт кристалізували у титанових реакторах при 110–120 °С протягом 5–30 год, після чого гранули промивали гарячою водою до рН 9, сушили, подрібнювали до 1–2 мм й використовували як основу для приготування катализатора. Вміст мас. долей цеолітної фази у цьому зразку за адсорбцією води був рівним 72 %, тобто зразки обох способів приготування були дуже близькими за цим показником.

Частину цеолітвмісних гранул, одержаних змішуванням та *in situ*, переводили у полікатион-декатіоновані HCaLaNa-форми, а частину лише декатіонували.

Полікатион-декатіоновані кислотні форми одержували шляхом триразового іонного обміну вихідного

цеолітного натрію на катіони кальцію, дворазового обміну на лантан і одноразового – на амоній. При цьому обмін проводили при 85–90 °С протягом 2 год з використанням 1 М розчинів солей відповідних нітратів (співвідношення Т:Р = 1:3). Таким чином приготовано зразки 1 і 2.

Декатіоновані форми зразків (3 і 4) одержували шляхом триразового іонного обміну натрію на амоній (3 М розчин NH_4NO_3 , Т:Р = 1:4, 85–90 °С, 3 год) з подальшим розкладанням останнього під час ультрастабілізації проміжних обмінних форм при 550–560 °С на повітрі впродовж 2 год.

Модифікування мікросферичного цеолітвмісного каталізатора лабораторного приготування *in situ* [9, 10] хлористим цирконієм здійснювали як останню стадію активації зразка. Методика модифікування зводилась до попереднього диспергування наважки каталізатора в дистильованій воді (Т:Р = 0,16), наступного додавання 0,06 М розчину хлористого цирконію до співвідношення Т:Р = 0,032 та витримання суспензії при 35 °С протягом 1 год при постійному перемішуванні. Після цього тверду фазу відфільтрували і промивали до повної відмивки іонів хлору. Немодифікований та модифікований зразки позначено як 5 і 6 відповідно.

Кислотність зразків 1 і 2 вивчали методом ІЧ-спектроскопії [11], а зразків 3–6 – з використанням термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку у варіанті, описаному в роботі [12].

Зразки 3 і 4 піддавали термopарообробці при 700 °С в атмосфері водяної пари [13], в результаті чого одержували зразки 3' і 4'. Каталітичні властивості свіжосинтезованих гранульованих зразків 1 і 2 досліджували в реакції алкілування ізобутану бутенами за методикою, описаною в роботі [14], а мікросферичних – у модельній реакції крекінгу кумолу мікроімпульсним методом [13].

ІЧ-спектри зразків 1 і 2 (рис. 1) в області хемосорбції піридину є дуже подібними, що свідчить про подібність кислотних фаз обох каталізаторів.

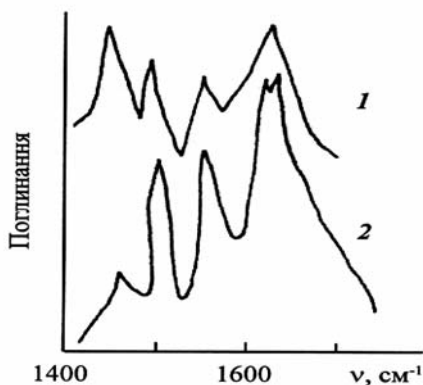


Рис. 1. ІЧ-спектри поглинання зразків 1 і 2 в області хемосорбції піридину

На рис. 2 подано ТПД-спектри ультрастабільних водневих форм гранульованих зразків 3 і 4. Вони є пологоспадаючими на відміну від явно виражених дво- та трикомпонентних спектрів свіжосинтезованих полікатион-декатіонованих зразків, одержаних без проміжних ультрастабілізацій [15, 16]. Незважаючи на дуже відмінні способи приготування, спектри обох зразків виявились дуже подібними за характером як результат приблизно однакового фазового складу зразків, близького катіонного складу цеолітної фази та близького алюмосилікатного модуля цеоліту заводського приготування і синтезованого нами *in situ*. Звернемо увагу на те, що зразок змішування характеризується дещо вищим загальним числом кислотних центрів і помітно більшою часткою сильних кислотних центрів.

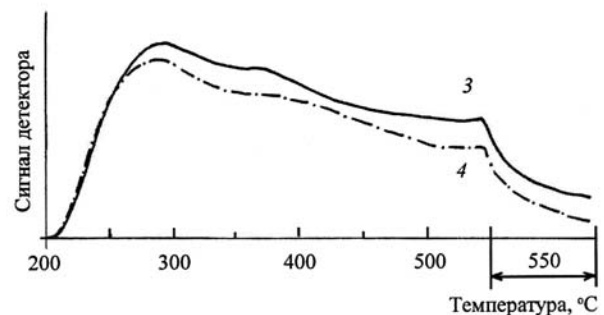


Рис. 2. Спектри ТПД аміаку свіжих зразків 3 і 4

Термопарообробка зразків зумовлює радикальну зміну характеру кислотних спектрів (рис. 3). В обох зразках різко зменшується число слабких кислотних центрів, але основна відмінність спектрів полягає у великій різниці їх площ, причому тепер зразок 3' за площею ТПД-спектру у 3 рази поступається зразкові 4', тоді як для свіжих зразків спостерігалось деяке переважання зразка 3 за цим показником.

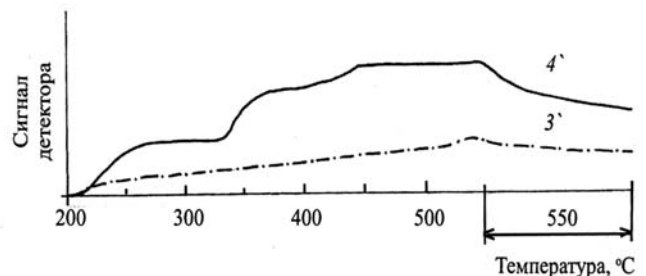


Рис. 3. Спектри ТПД аміаку термопарооброблених зразків 3' і 4'

Модифікування мікросферичного каталізатора хлористим цирконієм теж призводить до значної зміни ТПД-спектру (рис. 4): має місце явно виражене зменшення кількості кислотних центрів середньої сили.

Таблиця 1. Показники алкілювання ізобутану бутенами на катализаторах 1 і 2 приготування змішуванням та *in situ*, а також катализаторах 7а–7д [17] на основі відповідних порошкоподібних Na-форм цеолітів при $t = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1,3\text{ МПа}$

Номер зразка	Вихід мас. долей алкілату, %	Вміст мас. долей ненасичених вуглеводнів, %	Мас. доля насиченої частини алкілату, %										Диметилгексани	ΣC_8	C_{9+}
			$C_5 - C_7$	Триметилпентани (ТМП)											
				на алкілат				на Σ ТМП							
				2,2,4 -	2,3,4 -	2,3,3 -	2,2,3 -	2,2,4 -	2,3,4 -	2,3,3 -	2,2,3 -				
1	187	4,0	6,30	20,50	25,70	36,00	3,20	24,00	30,10	42,20	3,70	3,40	88,80	4,90	
2	197	1,4	14,90	16,90	23,20	33,50	3,30	22,0	30,20	43,60	4,30	3,50	80,40	4,70	
7а	192,5	4,98	10,32	48,29	11,99	18,03	3,86	58,76	14,60	21,94	4,70	3,06	85,24	4,45	
7б	143,4	17,3	9,88	14,61	21,65	28,25	3,53	21,47	31,82	41,52	5,19	4,39	72,43	17,69	
7в	158,1	26,0	12,2	32,39	6,70	6,23	1,81	68,73	14,21	13,22	3,84	8,74	55,87	31,93	
7г	177,5	9,4	12,81	14,50	21,66	26,49	3,10	22,05	32,94	40,29	4,72	3,56	69,31	17,89	
7д	173,0	10,3	13,40	13,62	21,37	26,86	2,62	21,19	33,12	41,62	4,07	3,96	68,43	18,17	

Примітка: 1–2 – $v = 0,4\text{ год}^{-1}$ (суміш бутенів); активація зразків при $380\text{ }^\circ\text{C}$ у потоці неосушеного повітря; $\tau = 6\text{ год}$;

7а – $v = 0,23\text{ год}^{-1}$ (бутен-1); активація зразка при $380\text{ }^\circ\text{C}$ у потоці неосушеного повітря; $\tau = 12\text{ год}$;

7б – $v = 0,21\text{ год}^{-1}$ (бутен-2); активація зразка при $380\text{ }^\circ\text{C}$ у потоці неосушеного повітря; $\tau = 8\text{ год}$;

7в – $v = 0,27\text{ год}^{-1}$ (ізобутен); активація зразка при $380\text{ }^\circ\text{C}$ у потоці неосушеного повітря; $\tau = 10\text{ год}$;

7г – $v = 0,2\text{ год}^{-1}$ (суміш бутенів); активація зразка при $380\text{ }^\circ\text{C}$ у потоці азоту; $\tau = 8\text{ год}$;

7д – $v = 0,2\text{ год}^{-1}$ (суміш бутенів); активація зразка при $380\text{ }^\circ\text{C}$ у потоці гелію; $\tau = 8\text{ год}$.

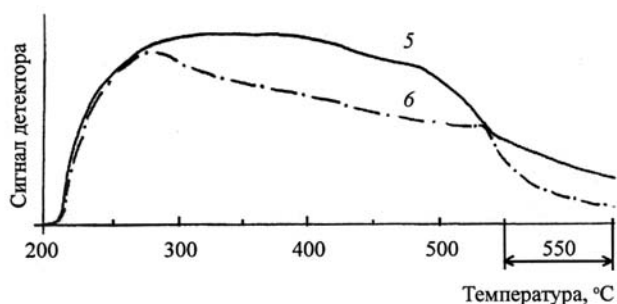


Рис. 4. Спектри ТПД аміаку мікросферичного немодифікованого (5) і модифікованого цирконієм (6) зразків

У табл. 1 подано показники алкілювання зразків 1 і 2 у порівнянні з відомими з літератури [17] найкращими даними з алкілювання на катализаторах чистої порошкоподібної цеолітної основи за різних умов активації зразків та з використанням бутенів різної природи. З даних табл. 1 помітні переваги зразка, синтезованого *in situ*, передусім у відношенні селективності процесу.

Так само позитивно впливає на селективність зразка 5 по бензолу та пропілену модифікування цирконієм (табл. 2): приблизно у 3 рази зменшився вміст толуолу в продуктах реакції, що має наслідком істотне зменшення суми толуол+етилбензол у катализаті. Крім того, помічено [18] стабілізуючу роль цирконію по відношенню до цеолітної фази при термопаробробці. Спо-

луки цирконію позитивно виділяються серед інших сполук в ролі фрагментів катализатора крекінгу, при цьому привнесені ними достоїнства пов'язують як з активною [19], так і з матричною [20] фазами катализатора. Можливо, саме у спорідненості до обох цих компонент полягає позитивна роль цирконію. Не виключено, що він сприяє додатковій зшивці оксидів цеолітної та матричної фаз, посилюючи стабілізуючу дію матриці по відношенню до цеолітної фази.

Таблиця 2. Вміст толуолу та етилбензолу в продуктах крекінгу кумолу на немодифікованому зразку 5 і модифікованому цирконієм зразку 6

Продукт	Номер імпульсу						
	1	2	3	4	5	6	Середнє значення
<i>Зразок 5</i>							
Толуол	11,62	10,90	10,40	9,43	7,94	6,57	9,48
Етилбензол	4,89	4,73	4,90	6,20	5,75	5,93	5,40
Разом	16,51	15,63	15,3	15,63	13,69	12,5	14,88
<i>Зразок 6</i>							
Толуол	3,87	3,53	3,00	2,80	2,31	2,07	2,93
Етилбензол	3,59	3,61	4,52	5,10	5,25	5,70	4,63
Разом	7,46	7,14	7,52	7,90	7,55	7,77	7,56

Таким чином, зразки, синтезовані *in situ*, не лише характеризуються більш високою термовологостійкістю у порівнянні зі зразками способу змішування, але й вищими активністю та селективністю в реакції алкілу-

вання ізобутану бутенами, ніж зразки способу змішування. Додаткове поліпшення зразків, синтезованих *in situ*, може бути досягнуте їх хімічним модифікуванням хлористим цирконієм.

Література

1. Якобс П., *Карбонийонная активность цеолитов*, Москва, Химия, 1983.
2. *Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах*, Под ред. С.Н. Хаджиева, Москва, Химия, 1982.
3. Bremer H., Wendlandt K.-P., Vogt F. et al., *Proc. Int. Symp. on Zeolite Catalysis*, Shiofok (Hungary), 1985, 369.
4. Roelofsen J.W., *AKZO Catal. Symp. 1991. Fluid Catal. Cracking*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherlands), AKZO Chem. Div., 1991, 235.
5. Alerasool S., Doolin P.K., Hoffman J.F., *Fluid Cracking Catal.*, Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997, 99.
6. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Manza I.A., Taranookha O.M., *Book of Abstracts of 4th Eur. Cong. on Catalysis (EuropaCat-IV)*, Rimini (Italy), 1999, 122.
7. Патриляк Л.К., Ліхнівський Р.В., Кукушкіна А.В. та ін., *Укр. хім. журн.*, 2000, **66** (2), 100.
8. Патриляк К., Яковенко А., Патриляк Л. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5/6), 16.
9. Patrylak L., Likhnyovskiy R., Vupryaylenko V. et al.,

Adsorpt. Sci. and Technol., 2001, **19** (7), 525.

10. Патриляк К.И., Назарок В.И., Выпирайленко В.И. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (5), 798.
11. Патриляк Л.К., Бартош П.И., Кукушкіна А.В., *Доп. НАН України*, 1999, (7), 145.
12. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
13. Patrylak L., *Ibid.*, 2000, **18** (5), 399.
14. Манза И.А., Цупрык И.Н., Бортышевский В.А. и др., *Журн. прикл. химии*, 1986, **59** (6), 1365.
15. Бартош П. И., Патриляк Л.К., Манза И.А., Патриляк К.И., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 13.
16. Яковенко А.В., Автореф. дис. ... кан. хім. наук, Київ, 2001.
17. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А., *Алкилирование на цеолитах*, Киев, Наук. думка, 1991.
18. Патриляк Л.К., Автореф. дис. ... кан. хім. наук, Київ, 2001.
19. Скарченко В.К., *Алюмосиликатные катализаторы в свете современной теории гетерогенно-каталитических процессов*, Киев, Изд-во АН УССР, 1963.
20. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., *Катализаторы процессов глубокой переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.

Надійшла до редакції 26 лютого 2002 р.

Сравнительные свойства цеолитных кислотных катализаторов разного приготовления

Л.К. Патриляк, В.А. Ионин, П.И. Бартош, Р.В. Лихневский

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Показано, что в дополнение к более высокой термовлагодостойности катализаторов, полученных *in situ*, по сравнению с образцами смешения, первые характеризуются существенно более высокой селективностью в реакции алкилирования изобутана бутенами. Модифицирование цирконием синтезированного *in situ* катализатора крекинга также способствует возрастанию его стабильности и селективности.

Comparative properties of the zeolite acid catalysts of different preparation

L.K. Patrylak, V.O. Ionin, P.I. Bartosh, R.V. Likhnyovskiy

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

In addition to the higher hydrothermal stability of the *in situ* synthesized catalysts in comparison with the mixing samples, the first ones are characterized by considerable higher selectivity in alkylation of isobutane with butenes. Modification of the *in situ* synthesized cracking catalyst by zirconium also favours the increase of its stability and selectivity.

Склад, структура і роль кисневмісних сполук в мастильних матеріалах різного призначення

М.І. Вихрестюк, Ю.Л. Іщук

Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680 Київ 142, просп. Палладіна, 46; факс. (044) 444-02-64

Методами мас-спектрометрії, хромато-мас-спектрометрії, інфрачервоної і ультрафіолетової спектроскопії вивчено індивідуальний і структурно-груповий склад продуктів некаталітичного окиснення при 220 °С модельних систем мастильних матеріалів – *n*-тетрадекану і тетрадецилбензолу, а також склад моно-, бі- і поліфункціональних кисневмісних сполук, що відрізняються положеннями гідрокси- і кетогруп у вуглеводневому ланцюгу. Одержані закономірності окиснення індивідуальних вуглеводнів узагальнено на багатокомпонентні нафтові системи: трансформаторні оливи і базові основи моторних олів, дисперсійні середовища і загусники пластичних мастил.

На фізико-хімічні і технологічні характеристики нафтопродуктів, в тому числі олів і мастил, значно впливають процеси окиснення вуглеводневих систем [1–3]. Склад кисневмісних сполук, що утворюються в різних технологічних процесах, вивчений недостатньо у зв'язку з їх низькою концентрацією та різноманітністю типів структур і їх ізомерів. Найповніше досліджено продукти некаталітичного та каталітичного перетворення індивідуальних парафінів [4, 5], де показано, що первинними продуктами окиснення є кетони і вторинні спирти з різними положеннями функціональних груп у вуглеводневому ланцюгу.

У роботі розглянуто результати дослідження некаталітичного окиснення *n*-тетрадекану і тетрадецилбензолу як модельних систем нафтових олів і технологічних продуктів на їх основі, вивчено склад моно-, бі- та поліфункціональних продуктів їх окиснення. Зроблена спроба узагальнити отримані закономірності окиснення індивідуальних вуглеводнів на багатокомпонентні системи.

ПРОДУКТИ ОКИСНЕННЯ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Окиснювали зразки *n*-тетрадекану і тетрадецилбензолу об'ємом до 20 мл на повітрі в умовах перемішування і зростання температури до 220 °С. Для збільшення глибини окиснення та концентрації кисневмісних сполук, що утворюються, зразки також окиснювали при 220 °С протягом 2 год.

За даними ІЧ- і мас-спектрометрії, вихідні вуглеводні у своєму складі не мали інших типів вуглеводнів і кисневмісних сполук. Відповідно до даних мас-спектрального аналізу [6], тетрадецилбензол, на відміну від індивідуального тетрадекану, являв собою суміш ізомерів вторинних тетрадецилбензолів, які відрізняються положенням бензольного кільця в радикалі.

Виділення продуктів окиснення здійснювали ме-

тодом рідинної хроматографії на колонці розміром 200 x 8 мм, заповненій силікагелем АСКГ (фракція 63–180 мкм), попередньо хімічно обробленим HCl і H₂O₂ та активованим. Потім силікагель у колонці змочували в 5 мл гексадекану, після чого вносили зразок проби наважкою 0,2 ± 0,01 г, розчиненої у 0,4 мл гексану.

Коли шар рідини над поверхнею силікагелю зменшувався до 1–2 мм, в колонку порціями по 5 мл вводили 50 мл гексану, збираючи фракцію на годинникове скло. Потім подавали етиловий спирт порціями 3 і 17 мл (усього 20 мл), збираючи окремо фракцію на інше годинникове скло. Друга фракція містила продукти окиснення. Після випаровування розчинників фракції зважували і визначали вміст кисневмісних сполук. У такий спосіб встановили, що в окисненому тетрадецилбензолі їх вміст дорівнював 2,2–2,6 %, в окисненому *n*-тетрадекані – 5,5–6,4 %.

На першій стадії вивчали індивідуальний склад монофункціональних кисневмісних сполук методом хромато-мас-спектрометрії на хромато-мас-спектрометрі LKB-2091 з використанням полярної фази LAC-3P-728 на хроматоні *W* з довжиною колонки 2 м і внутрішнім діаметром 3 мм. Хроматографування проводили в умовах програмування температури зі швидкістю 5 °С/хв від вихідної температури 80 °С до кінцевої 190 °С. Зразок виділених продуктів окиснення попередньо метилювали для підвищення леткості жирних кислот.

На рис.1 наведено хроматограму повного іонного струму метильованого концентрату продукту окиснення *n*-тетрадекану. Основні компоненти – кетони і спирти. В значно меншій кількості наявні кислоти C₉–C₁₈.

Піки на хроматограмі ідентифікували на основі повних мас-спектрів, знятих в максимумах хроматографічних піків або по всьому периметру (у разі нерозділених компонентів). В основу ідентифікації вторинних спиртів і кетонів із різним розташуванням фун-

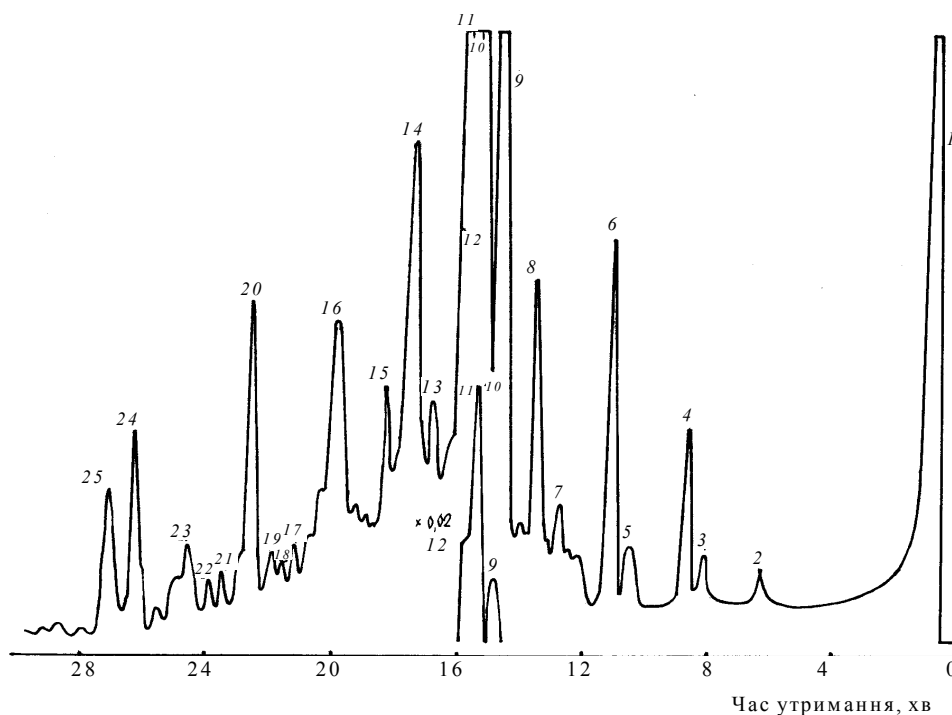


Рис. 1. Хроматограма метильованого концентрату продукту окиснення тетрадекану: I – метилові ефіри кислот: нонанової (2), деканової (4), ундеканової (6), додеканової (8), тетрадеканової (15), гаксадеканової (20), гептадеканової (23), октадеканової (25); II – тетрадеканони (9,11); III – вторинні тетрадеканоли (10,12)

кціональної групи в ланцюгу, метилових ефірів жирних кислот, а також інших сполук покладено закономірності дисоціативного розщеплення молекулярних іонів цих сполук [7, 8]. Так, для ідентифікації вторинних спиртів використано піки іонів, обумовлених розривом С–С-зв'язку, послабленого наявністю гідроксильної групи. При цьому залежно від розташування гідроксильної групи в ланцюзі в мас-спектрах характерними будуть піки з переважною інтенсивністю за мас 45 (2-тетрадеканол), 59 (3-тетрадеканол), 73 (4-тетрадеканол) та ін. За допомогою достатньо інтенсивних у спектрах піків іонів $(M-18)^+$ і $(M-46)^+$ визначали молекулярну масу ізомерів.

Розподіл у хроматографічних фракціях ізомерів (рис. 2), що відрізняються розташуванням ОН-групи в ланцюзі, обумовлений ступенем розгалуженості молекул (глибиною знаходження ОН в ланцюзі). Першими реєструються ізомери 4–7-тетрадеканолів (пік 10), далі – 3-тетрадеканол і останнім виходить із хроматографічної колонки 2-тетрадеканол.

Ізомери кетонів, що відрізняються розташуванням функціональної групи в ланцюзі молекули, ідентифіковано з урахуванням простого та подвійного перегрупування Мак-Лаферті залежно від структури сполук [8]. Як і в тетрадеканолах, серед ізомерів тетрадеканонів у найбільшій кількості утворюється 2-деканон. Вміст інших ізомерів зменшується з наближенням кетогрупи до центру вуглеводневого ланцюга.

Аліфатичні жирні кислоти (у вигляді метилових ефірів) представлені гомологами C_9-C_{18} , причому в найменшій кількості у зразку знаходиться тетрадеканова

кислота. У зв'язку з відсутністю низькомолекулярних спиртів, кетонів і кислот можна допустити, що найбільше деструктивно окиснюються до кислот спирти і кетони з переважним розміщенням функціональної групи в середині молекули. Знаходження в зразку кислот C_9-C_{18} , а також моно- і діолефінів підтверджує як наявність деструктивних процесів під час окиснення *n*-тетрадекану, так і процесів ущільнення.

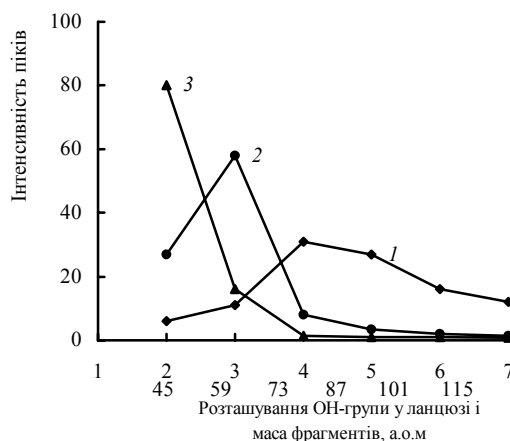


Рис. 2. Розподіл ізомерів вторинних тетрадеканолів в хроматографічних фракціях: 1 – пік 10: 4-, 5-, 6- тетрадеканоли; 2 – пік 11: 3-тетрадеканол; 3 – пік 12: 2-тетрадеканол

МАС-СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ БІ-І ПОЛІ-ФУНКЦІОНАЛЬНИХ СПОЛУК

Для дослідження структури бі- і поліфункціональних кисневмісних сполук застосовано мас-спектральний метод із прямим введенням зразка в іонне джерело

і програмованим температурним режимом його випаровування. Цим досягнута фракційна подача на аналіз зразка, що спростило його ідентифікацію.

У табл. 1 і 2 наведено склад та деякі аналітичні характеристики кисневмісних сполук, що утворилися під час окиснення *n*-тетрадекану.

При 20 і 50 °С (табл. 1) із зразка випаровуються компоненти, охарактеризовані методом хромато-мас-спектрометрії. При 100 °С в область іонізації поряд з тетрадеканолами випаровуються кетоспирти, кетони і дікетони. Мас-спектр, отриманий при 150 °С, характеризує наявність у зразку кетоспиртів C₁₆–C₁₈. При 200 °С в область іонізації випаровуються бі- і полі-

функціональні кетони та кетоспирти.

У продукті окиснення тетрадецилбензолу ідентифіковані (табл. 3):

- дегідрований тетрадецилбензол з одним і двома подвійними зв'язками в радикалі, що підтверджує наявність під час окиснення процесів дегідрування;
- тетрадецилфеноли, що відрізняються розміщенням оксифенільної групи в радикалі;
- ароматичні спирти з ОН-групою в радикалі;
- ароматичні кетони з функціональною групою в радикалі;
- ті ж ароматичні спирти і кетони з подвійними зв'язками в радикалі;
- ароматичні дікетони, діоли і кетоспирти.

Таблиця 1. Склад метильованого продукту окиснення *n*-тетрадекану

Температура зразка, °С	Сполука	Молекулярна маса (а.о.м.) і гомологічний ряд піків осколочних іонів
20, 50	Тетрадеканол	$m = 214$
	Тетрадеканон	$m = 212$
	Тетрадеценон	$m = 210$
	Ефіри кислот C ₁₃ –C ₁₅	$m = 228, 242, 256$
100	Тетрадеканол	
	Тетрадеканон	
	Кетоспирти C ₁₄ –C ₁₇	$m = 213, 227, 241, 255$
	Ефіри кислот C ₁₄ –C ₁₉	$m = 242, 256, 270, 284, 298, 312$
150	Кетони і дікетони C ₁₆ , C ₁₇	$m = 239, 253$
	Кетоспирти C ₁₅ –C ₂₃	$m = 255, 269, 283, 297, 311, 325, 339, 353$
200	Дикетони C ₁₆ –C ₁₈	$m = 239, 253, 267$
	Бі- і поліфункціональні високомолекулярні кетони і кетоспирти	$m = 227, 241, 255, 269, 283, 297$ та ін. $m = 239, 253, 267, 281, 295$ та ін. $m = 237, 251, 265, 279, 293$ та ін. $m = 235, 249, 263, 275, 289$ та ін.

Таблиця 2. Будова і аналітичні характеристики класів кисневмісних сполук у продукті окиснення *n*-тетрадекану

Умовна структура сполук	Характеристика молекулярної маси, а.о.м.	Маси характерних осколочних іонів і високомолекулярних гомологів, а.о.м.
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	$m = 214$ (відс.) $(m - 18) = 196$ $(m - 16) = 168$	45, 59, 73, 87, 101, 115
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	$m = 212$	1) 58, 72, 86, 100, 114 2) 127, 141, 155, 169, 183, 197 3) 211, 225, 239, 253, 267
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	$m = 228$	1) 73, 87, 101, 115, 129 2) 171, 185, 199, 213 3) 227, 241, 255, 269
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	$m = 226$ (відс.)	1) 169, 183, 197, 211 2) 225, 239, 253, 267
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	$m = 230$ (відс.) $(m - 18) = 212$	75, 89, 103, 117, 131
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$		<u>74</u> , 87, 101, 115 і т. д.

Таблиця 3. Основні типи структур у продукті окиснення тетрадецилбензолу

Структура сполук	Молекулярна маса, а.о.м.
$\begin{array}{c} R_1-CH-R_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	274
$\begin{array}{c} R_1-C-CH-R_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	272
$R_1-CH=CH-C=CH-R_2$ $\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	270
$\begin{array}{c} R_1-CH-R_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-OH \end{array}$	290
$\begin{array}{c} R_1-CH-CH-R_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad OH \end{array}$	290
$\begin{array}{c} R_1-CH-C-R_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad O \end{array}$	288
$R_1-C=CH-CH-R_2$ $\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	288
$R_1-CH=CH-CH-CH_2-C-R_2$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad O \end{array}$	286
$R_1-CH=CH-C=CH-CH-R_2$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad OH \end{array}$	286
$\begin{array}{c} R_1-CH-CH-R_2 \\ \quad \\ HO-C_6\text{H}_4 \quad OH \end{array}$	306
$\begin{array}{c} R_1-CH-CH-CH-R_2 \\ \quad \quad \\ OH \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad OH \end{array}$	306
$\begin{array}{c} R_1-CH-C-R_2 \\ \quad \\ HO-C_6\text{H}_4 \quad O \end{array}$	304
$R_1-CH-CH-CH-R_2$ $\begin{array}{c} \quad \quad \\ O \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad OH \end{array}$	304
$R_1-CH-CH-CH-R_2$ $\begin{array}{c} \quad \quad \\ O \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad O \end{array}$	304
$R_1-CH=CH-C-CH-C-R_2$ $\begin{array}{c} \quad \quad \\ O \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad O \end{array}$	302
	300

Проведені дослідження засвідчують, що в процесах окиснення вуглеводнів утворюються: продукти дегідрування вихідних вуглеводнів; монофункціональні спирти і кетони, що відрізняються розміщенням функціональної групи в радикалі; бі- і поліфункціональні аліфатичні, нафтеніві і ароматичні спирти, кетони і кетоспирти.

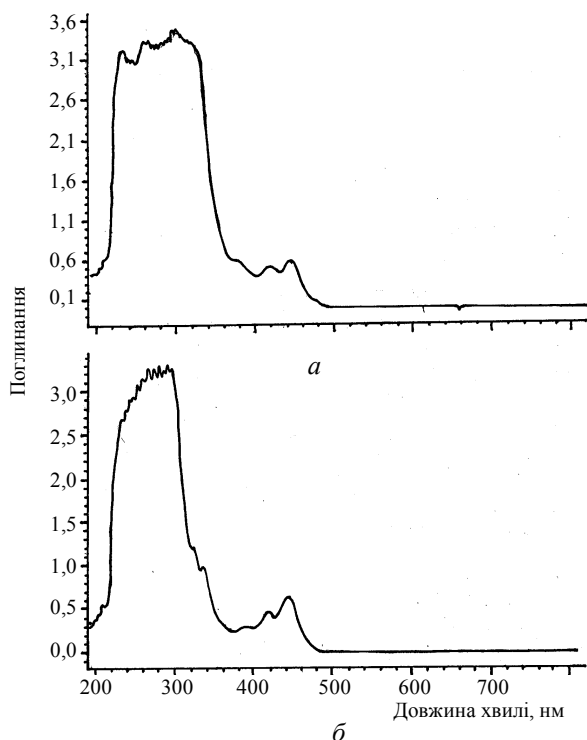
КИСНЕВМІСНІ СПОЛУКИ В МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ

Одержані матеріали дають змогу зробити висновок, що оливи, до складу яких входять різні типи вуглеводневих сполук, окиснюються за описаними закономірностями. Так, у роботах [9, 10] із нафтових фракцій

було виділено нафтеніві кислоти і методом мас-спектрометрії досліджено їх структурно-груповий і гомологічний склад. Встановлено, що структурно-груповий склад кислот, виділених із спеціально окиснених нафтових концентратів, в основному відповідає складу вихідних вуглеводневих концентратів. У продуктах окиснення поряд з аліфатичними кислотами визначено нафтеніві і ароматичні кислоти, у тому числі з подвійними зв'язками в радикалах.

Трансформаторні оливи. У разі тривалої експлуатації трансформаторних оливи (фракції 300–420 °С) з антиокиснювальною присадкою іонол можуть утворюватися кисневмісні речовини, що дають осад і лімі-

тують ресурс експлуатації олив. Комплексним застосуванням методів мас-спектрометрії, інфрачервоної і ультрафіолетової спектроскопії досліджено низку олив з різним терміном експлуатації або взятих із стенду ресурсних досліджень. Показано, що первинні продукти окиснення (альдегіди, кетони, ефіри і кислоти), а також продукти їх термоокиснювальної деструкції не призводять до шламоутворення. Ці речовини з неподільними парами електронів у молекулах мають підвищену електропровідність, що збільшує один з експлуатаційних показників – тангенс кута діелектричних



втрат.

Рис. 3. УФ-спектри трансформаторних олив: *a* – зі станції "Північна" після 20 років експлуатації, *б* – після 150 діб "старіння" на стенді ресурсних досліджень

Наявність в ІЧ-спектрах смуг поглинання окиснених поліядерних ароматичних сполук при 1650–1700 cm^{-1} , а в ультрафіолетових спектрах (рис. 3) другого екстремума поглинання при 400–500 нм свідчить про утворення в оливі продуктів ущільнення поліядерних і окиснених поліядерних ароматичних і нафто-ароматичних структур. Ці сполуки, як показали мас-спектральні дослідження, мають молекулярні маси 444–448, 550–602 а. о. м. і вище, яких немає у вихідних оливах. Ці продукти і є потенційними осадоутворюючими речовинами, а прямий УФ-спектральний аналіз олив може бути рекомендований для аналітичного контролю цього процесу.

Оливи – розчинники присадок. Оливи-розчинники є складовою частиною більшості присадок, а їх час-

тка в беззольних детергентно-диспергуючих присадках типу основ Манніха і сукцинімідів становить 40–60 %. Тому склад цих олив значною мірою впливає на утворення осаду у відповідних моторних оливах під час їх експлуатації. В результаті термоокиснювального дослідження деяких олив-розчинників присадок в умовах визначення індукційного періоду осадоутворення (ПЮ) за температури 200 °С в присутності 0,1 % нафтенату міді протягом 8 год наведено у табл. 4. Так, найменша кількість осаду кисневмісних сполук за показниками їх поглинання при 1710 cm^{-1} в ІЧ-спектрах утворюється у вазеліновій олії, де практично відсутні ароматичні вуглеводні (смуги поглинання при 1600 cm^{-1}). Ще кращі показники спостерігаються у разі введення в оливу-розчинник антиоксиданта (смуга поглинання при 1735 cm^{-1} в оливі-розчиннику для визначення ПЮ).

Важливу роль у процесах окиснення відіграє не тільки вміст ароматичних вуглеводнів, а і їхній склад. У процесах термоокиснення (табл. 5) відбулися значні зміни складу ароматичних концентратів, в той час як парафіно-нафтонова частина олив змінилася мало (збільшився лише вміст парафінів, мабуть, за рахунок деструкції інших вуглеводнів). Можна запропонувати різні схеми перетворення одних вуглеводнів в інші за рахунок процесів деструкції і дегідрування. Але стабільніші в цьому відношенні пірени і нафтофенантрени, крім процесів термоокиснення алкільних радикалів, найімовірніше перетворилися у карбоїдні сполуки або ущільнилися і випали в осад.

Одержані результати дослідження зумовлюють високі вимоги щодо структурно-групового складу не лише олив-розчинників, а і базових олив.

Пластичні мастила. Поряд із вивченням кисневмісних сполук окиснених індивідуальних вуглеводнів досліджено склад літійових мил на основі стеаринової і 12-гідроксистеаринової кислот. Методом мас-спектральної термодесорбції встановлено, що до їх складу входить ~3 % аліфатичних жирних кислот C_{16} – C_{22} , в тому числі 12-гідроксистеаринова (в LiSt). У сухих милах ці кислоти поряд із загальноновизнаними поліасоціатами "мило–мило" утворюють поліасоціати "кислота–кислота" і "кислота–мило".

За показниками мас- і ІЧ-спектральних досліджень, під час розплаву мила LiSt в гексадекані при 220 °С як на повітрі, так і в інертному середовищі (в потоці аргону) в розплав виділялися вільні кислоти. В розплавах на повітрі за низьких концентрацій LiSt в гексадекані (0,3–1,5 ммоль/л) в системі співіснували індивідуальні продукти окиснення тетрадекану (вторинні спирти, кетони, кетоспирти та інші поліфункціональні сполуки) з кислотами, що виділялися із мил, поліасоціатами мил, а також продуктами їх окиснення.

Таблиця 4. Залежність концентрації продуктів окиснення і осадоутворення від вмісту ароматичних вуглеводнів в оливах

Олива	Оптична густина смуги поглинання			Вміст осаду, мас. доля, %
	ароматичних вуглеводнів при 1600 см ⁻¹	кисневмісних сполук при 1720 см ⁻¹	антиоксиданта при 1735 см ⁻¹	
Олива И-20А	0,150	0,202	–	0,68
Олива вазелінова	–	0,140	–	0,27
Олива-розчинник вітчизняного виробництва	0,114	0,165	–	0,54
Олива-розчинник імпортна	0,080	0,118	–	0,35
Олива-розчинник імпортна для визначення ІПО	0,104	0,060	0,326	0,19

Таблиця 5. Зміна структурно-групового складу ароматичних вуглеводнів концентратів олив-розчинників під час їх окиснення в умовах ІПО

Структура	Вміст, % відн.					
	Олива И-20А		Олива-розчинник присадки "Дніпрол"		Олива-розчинник імпортна	
	вихідна	окиснена	вихідна	вихідна	окиснена	вихідна
Алкілбензоли	36,0	37,3	49,1	36,0	37,3	49,1
Індани (тетраліни)	17,6	7,3	23,4	17,6	7,3	23,4
Дінафтенбензоли	11,5	13,3	10,1	11,5	13,3	10,1
Нафталіни	8,2	13,9	5,0	8,2	13,9	5,0
Аценафтени	5,6	13,6	2,4	5,6	13,6	2,4
Флуорени	1,2	1,3	1,2	1,2	1,3	1,2
Фенантрени	5,0	4,2	2,8	5,0	4,2	2,8
Нафтенфенантрени	0,7	–	0,4	0,7	–	0,4
Пірени	3,6	0,4	3,8	3,6	0,4	3,8
Бензтіофени	6,7	6,2	–	6,7	6,2	–
Дібензтіофени	1,3	1,1	0,1	1,3	1,1	0,1
Нафталінбензтіофени	2,6	1,4	1,7	2,6	1,4	1,7

У диференціальних ІЧ-спектрах широка смуга поглинання ОН-груп в області 3000–3600 см⁻¹ зумовлена поліасоціатами, вузька смуга при 3650 см⁻¹ – індивідуальними сполуками з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками, смуга при 3640 см⁻¹ – вільними не асоційованими гідроксильними групами спиртів [11]. Смуга при 1700–1720 см⁻¹ відповідає валентним коливанням карбонільних груп в кетонах, кетоспиртах і кислотах, а дублетна смуга при 1560–1580 см⁻¹ обумовлена валентними коливаннями функціональної групи мила.

З підвищенням концентрації мила до 3 ммоль/л відносна інтенсивність поглинання карбонільними групами в системі різко зменшувалася. Із збільшенням концентрації мила до 6 ммоль/л поглинання ІЧ-випромінювання гідроксильними групами практично не спостерігалася, а смуга поглинання карбонільної групи пересувалася в бік низьких частот (1700 см⁻¹), що характерно для карбонових кислот. Ці експериментальні результати можна обґрунтувати наступним.

Вихідний поліасоціат мила, що містить у своєму

складі кислоти, у разі досягнення температури розчину 220 °С і наступній витримці протягом 20 хв плавиться і перетворюється в розчині у поліасоціати з різноплановою орієнтацією в просторі, тобто утворюється "сітка" молекул загусника. При цьому алкільні ланцюги молекул загусника, як і *n*-тетрадекану, окиснюються з утворенням кето- і ОН-функціональних груп та їх комбінацій. Ідентично окиснюються і кислоти, що виділилися в простір розчинника з мила. В наслідок цього утворюється активний поліасоціат із різноплановою орієнтацією молекул в просторі, який вступає в подальші водневі зв'язки з продуктами окиснення *n*-тетрадекану.

За малої концентрації LiSt (0,3–1,5 ммоль/л) в процесі водневої взаємодії з такого типу структурною "сіткою" загусника вступають не всі молекули окисненого тетрадекану, тому що в "сітці" не вистачає активних центрів.

Із збільшенням концентрації LiSt до 3,0 ммоль/л досягається оптимальна рівновага, і практично всі молекули окисненого гексадекану вступають в водневі зв'язки з "сіткою", утворюючи міцелярний розчин. У

такому просторовому поліасоціаті водневі зв'язки стають ще міцнішими і, як наслідок, практично не вступають у взаємодію з інфрачервоним випромінюванням.

Менш активні до утворення водневих зв'язків групи

при $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{Li} \end{array}$ при згаданих концентраціях поглинають ІЧ-випромінювання. Крім того, збільшення концентрації мила до 6,0 ммоль/л обумовлює підвищення інтенсивності смуги поглинання при 1580 cm^{-1} .

Очевидно, що описаний механізм взаємодії мил з продуктами окиснення дисперсної фази має місце і в реальних процесах отримання пластичних мастил. Але в цьому разі в процес включаються і природні кисневімісні сполуки, що знаходяться в дисперсійному середовищі. Вивчення впливу їх вмісту і структури вуглеводневої основи на якість мастил і надалі є важливою проблемою.

Література

1. *Теоретические основы химмотологии*, Под ред. А.А. Браткова, Москва, Химия, 1985.
2. Шибряев С.Б., Фукс И.Г., *Технологические ПАВ в мильных смазках. Тематический обзор*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1983.

3. Ярошевич С.В., *Технологические ПАВ в литиевых смазках с добавками*, Автореф. дис. ... канд. хим. наук, Москва, 1986.

4. Broun R.A., Kay M.I., Kelliher J.M., Dietz W.A., *Anal. Chem.*, 1967, **39** (14), 1805–1811.

5. Потатуев А.А., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Черновцы, 1972.

6. Закупра В.А., Марчукова А.Н., Петренко Л.М. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1979, (6), 44.

7. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А., *Масс-спектрометрия в органической химии*, Ленинград, Химия, 1972.

8. Будзикович Г., Джерасси К., Уильямс Л., *Интерпретация масс-спектров органических соединений*, Москва, Мир, 1966.

9. Жильцов Н.И., Автореф. дис. ... канд. хим. наук, Москва, 1983.

10. Валиев МД., Автореф. дис. ... канд. хим. наук, Баку, 1984.

11. Миронов В.А., Янковский С.А., *Спектроскопия в органической химии, Сборник задач*, Москва, Химия, 1985.

Надійшла до редакції 21 лютого 2002 р.

Состав, структура и роль кислородсодержащих соединений в смазочных материалах разного назначения

Н.И. Выхрестюк, Ю.Л. Ищук

Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА"

Украина, 03680 Київ 142, просп. Палладина, 46, 4-24-13; факс. (044) 444-02-64

Методами масс-спектрометрии, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии изучены индивидуальный и структурно-групповой состав продуктов некаталитического окисления при 220 °С модельных систем смазочных материалов – тетрадекана и тетрадецилбензола; изучен состав моно-, би- и полифункциональных соединений, которые отличаются положением гидроксид- и кетогрупп в углеводородной цепи. Полученные закономерности окисления индивидуальных углеводородов обобщены на многокомпонентные нефтяные системы: трансформаторные масла и базовые основы моторных масел, дисперсионные среды и загустители пластичных смазок.

Composition, structure and role of oxygen-containing compounds in lubricating materials of various application

N.I. Vykhrestyuk, Yu.L. Ishchuk

Ukrainian Scientific and Research Institute for Oil Refining Industry "MASMA",

46, Palladin avn., Kyiv 142, MSP, Ukraine, 03680; Fax: (044) 444-32-75

Individual and structural-chemical group composition of products of non-catalytic oxidation at 220 °C of model systems of lubricating materials – tetradecane and tetradecylbenzene has been studied by means of mass spectrometry, chrome-mass-spectrometry, IR and UV spectroscopy methods; the composition of mono-, bi-, and poly-functional oxygen-containing compounds, which have different positions of hydroxy- and ceto-groups in a hydrogen chain has been investigated. Obtained oxidation regularities of individual hydrocarbons have been generalized upon multicomponent petroleum systems: transformer oils and base oils for motor oils, grease based and grease thickeners.

Фуллерен C₆₀ в обрыве цепей окисления органических соединений

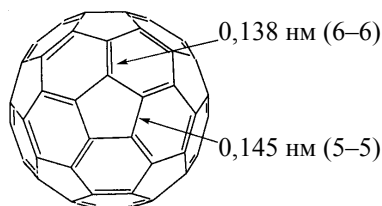
Г.А. Ковтун^а, Т.М. Каменева^а, Р.О. Кочканян^б

^аИнститут биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52;

^бИнститут физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины,
Украина, 83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70; факс: (0622)55-85-24

Показано, что фуллерен C₆₀ обрывает цепи окисления органических соединений (первичные и вторичные спирты, стирол, этилбензол), взаимодействуя с алкильными и пероксильными радикалами (50–75 °С).

Синтез из углеродной плазмы кластеров углерода – фуллеренов C₆₀, C₇₂ и др. – инициировал интенсивное развитие нового направления в химии кластерных соединений – исследование реакционной способности фуллеренов [1, 2]. Молекула фуллерена C₆₀ имеет сферическую форму и состоит из чередующихся конденсированных 20 шестичленных и 12 пятичленных циклов [2]:



Связь между двумя шестичленными циклами 6–6 (π -связь) короче, чем между пяти- и шестичленными 5–6 (δ -связь), и составляет 0,138 и 0,145 нм соответственно [2]. Следовательно, молекула кластера C₆₀, состоящая только из атомов углерода, содержит 30 слабосопряженных двойных связей и в химических превращениях ведет себя как электронно-дефицитный сферический полиолефин [2]. Основным типом его химических превращений являются реакции нуклеофильного, радикального и циклического присоединения по π -связи.

Нами при исследовании радикально-цепного окисления индивидуальных органических соединений (первичных и вторичных спиртов, стирола, этилбензола) кислородом впервые обнаружен обрыв цепей окисления фуллереном C₆₀, ведущий к торможению процессов окисления.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческий образец фуллерена C₆₀ фирмы "Merck" (Германия) и образец, синтезированный Р.О. Кочканяном. Образцы имели степень чистоты > 99,5 % по массе и обеспечивали воспроизводимость кинетических результатов ингибиро-

ванного окисления исследуемых органических соединений. Антиокислительные свойства фуллерена изучали методом инициированного окисления при 50–75 °С [3]. Органические субстраты марки "ч." (бензиловый спирт, *n*-октанол, циклогексанол, стирол, этилбензол) и растворитель хлорбензол марки "х.ч." очищали от возможных ингибирующих примесей методом однократного пропускания их через колонки с активированным оксидом алюминия и углем с последующей дистилляцией в среде аргона. В качестве инициатора цепей окисления использовали азо-*бис*-изобутиронитрил марки "ч.", очищенный перекристаллизацией из этанола. Константу скорости инициирования рассчитывали согласно данным работы [3]. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) свободных радикалов, образующихся в растворах стирола и фуллерена, регистрировали на приборе ЭПР-2.

Результаты эксперимента

Начальная скорость инициированного окисления исследуемых субстратов в растворах хлорбензола, измеренная по поглощению кислорода при парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 0,02$ МПа, обратно пропорциональна концентрации фуллерена (рис. 1) и прямо пропорциональна скорости инициирования цепей окисления азо-*бис*-изобутиронитрилом W_i (рис. 2), т.е. подчиняется уравнению

$$W = \text{const } W_i / [C_{60}]_0 \quad (1)$$

Зависимость скорости окисления W от парциального давления кислорода и от начальной концентрации бензилового спирта (RH) нелинейная. Порядок скорости окисления по концентрации O_2 и RH составляет $0,54 \pm 0,09$ и $0,82 \pm 0,08$ соответственно (50 °С, $W_i = 2,9 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с); $[C_{60}]_0 = 1,39 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Наблюдаемые кинетические закономерности ингибированного окисления RH – следствие различия реакционной способности фуллерена в актах обрыва цепей с носителями цепей окисления – пероксильными ROO ($R =$

= C₆H₅СНОН) и алкильными радикалами R.

Если обрыв цепей окисления на молекулах C₆₀ происходит только с участием пероксильных радикалов, то скорость окисления, как показал подробный анализ (методика из работы [3]), описывается уравнением

$$W = k_2 [O_2]^0 [RH]_0 / k_7 [C_{60}]_0, \quad (2)$$

где k₂ и k₇ – константы скорости взаимодействия пероксильных радикалов с окисляемым субстратом RH и фуллереном C₆₀ соответственно (обозначения констант скорости реакций общепринято согласно работе [4]).

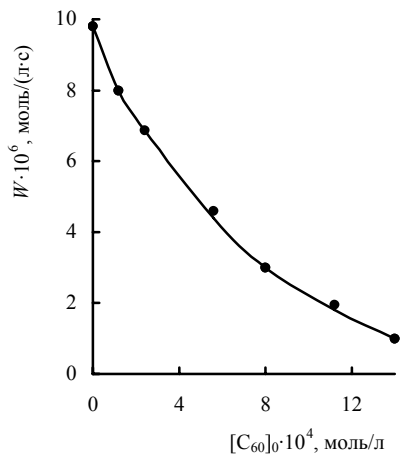


Рис. 1. Зависимость скорости окисления бензилового спирта W (4,82 моль /л в хлорбензоле) от начальной концентрации фуллерена C₆₀ при скорости иницирования W_i = 2,9 · 10⁻⁸ моль / (л·с) (50 °С)

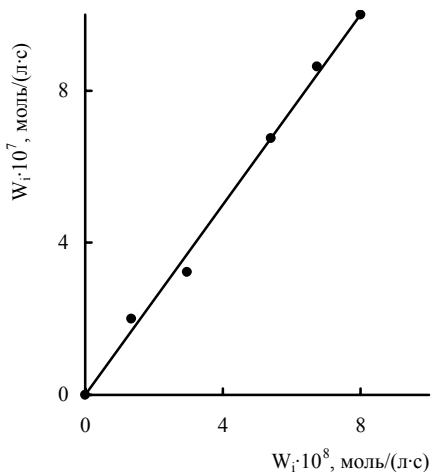


Рис. 2. Зависимость скорости окисления бензилового спирта W (4,81 моль/л в хлорбензоле) от скорости иницирования W_i при [C₆₀]₀ = 1,38 · 10⁻⁴ моль /л (50 °С)

При обрыве цепей окисления, происходящем только с участием алкильных радикалов, скорость ингибированного окисления не зависит от начальной концентрации RH и прямо пропорциональна концентрации растворенного в окисляемом субстрате кислорода:

$$W = k_1 [O_2] [RH]^0 W_i / k_8 [C_{60}]_0, \quad (3)$$

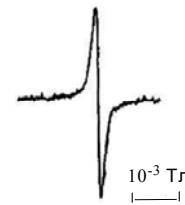
где k₁ и k₈ – константы скорости взаимодействия алкильных радикалов с кислородом и фуллереном C₆₀.

Если обрыв цепей окисления происходит с участием как пероксильных так и алкильных радикалов, то для скорости ингибированного окисления уравнение нелинейно зависит от начальной концентрации RH и O₂:

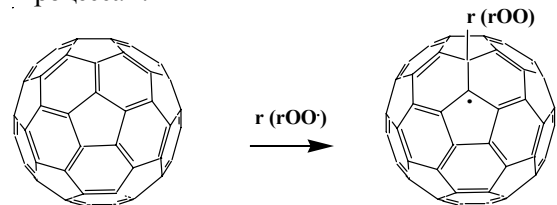
$$W = \frac{k_1 k_2 [RH] W_i [O_2]}{(k_1 k_7 [O_2] + k_2 k_8 [RH]) [C_{60}]_0} = \text{const } [O_2]^n [RH]^m, \quad (4)$$

где n = 0,54 ± 0,09, m = 0,82 ± 0,08 – наблюдаемые экспериментально порядки по концентраций O₂ и RH соответственно.

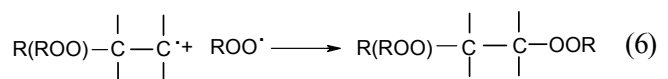
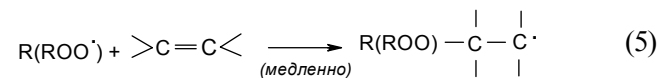
В процессе ингибированного окисления 0,5 моль /л стирола в растворе хлорбензола (W_i = 2,4 · 10⁻⁷ моль /л, [C₆₀]₀ = 2,1 · 10⁻³ моль /л, 45 °С) методом ЭПР зарегистрирован спектр стабильного свободного радикала:



С учетом выводов работы [4] (исследование радикальной полимеризации стирола в растворах фуллерена C₆₀) полученные нами результаты можно отнести к таким процессам:



Механизм обрыва цепей окисления RH можно представить следующими реакциями:



где >C=C< – реакционный центр молекулы фуллерена C₆₀.

Состав молекулярных продуктов реакции (6) нами не исследован. Однако наблюдаемый автоускоренный характер кинетических кривых поглощения O₂ окисляемыми субстратами в присутствии фуллерена свидетельствует о том, что эти продукты, по-видимому, лабильны и при их расщеплении образуются свободные радикалы, активные в продолжении цепей окисления RH.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о существовании новой области использования

фуллерена C₆₀ в качестве стабилизатора окисления органических соединений и материалов на их основе.

Література

1. Kroto H.W., Heath J.R. et al., *Nature (London)*, 1985, **318**, 162–169.

2. Каракулова Е.Н., Багрий Е.И., *Успехи химии*, 1999, **68** (11), 979–998.

3. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

4. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления*, Киев, Наук. думка, 1995.

5. Stewart D., Imrie C.T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1966, 1383–1384.

Поступила в редакцию 26 мая 2003 г.

Фуллерен C₆₀ в обриві ланцюгів окиснення органічних сполук

Г.О. Ковтун^а, Т.М. Каменєва^а, Р.О. Кочканян^б

^аІнститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52;

^бІнститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
Україна, 83114 Донецьк, вул. Р. Люксембург, 70; факс: (0622) 55-85-24

Показано, що фуллерен C₆₀ обриває ланцюги окиснення органічних сполук (первинні і вторинні спирти, стирол, етилбензол), взаємодіючи з алкільними і пероксильними радикалами (50–75 °С).

Fullerene C₆₀ in chains break of an organic compounds oxidation

G.A. Kovtun^a, T.M. Kameneva^a, R.O. Kochkanjan^b

^aInstitute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094 Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52;

^bL.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, National Academy of Sciences
of Ukraine,

70, R. Luxembourg Str., Donetsk, 83114, Ukraine, Fax: (0622) 55-85-24

It has been shown, that fullerene C₆₀ break chains of an oxidation of organic compounds (primary and secondary alcohols, styrene, ethylbenzene), interacting with alkyl and peroxy radicals (50–75 °С).

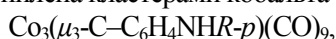
Катализ обрыва цепей окисления 1,4-*цис*-полиизопрена кластерами кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$

Г.А. Ковтун, В.А. Плужников, С.А. Цыганков, Г.Ф. Пустарнакова

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления 1,4-*цис*-полиизопрена (каучука СКИ-3) кластерами кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ ($R = \text{H, CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) при 75 °С. Обоснован механизм катализа, который реализуется в чередующихся реакциях пероксильных и алкильных радикалов с >NH- и >N- группами μ_3 -лигандов в молекуле кластера.

В работах [1–3] описаны первые примеры катализа стадий обрыва цепей окисления дигидробензолов и твердого пропилена кластерами кобальта



где $R = \text{H}$ (I), CH_3 (II), C_6H_5 (III). Продолжая эти исследования, нами обнаружен катализ стадий обрыва цепей окисления 1,4-*цис*-полиизопрена (РН).

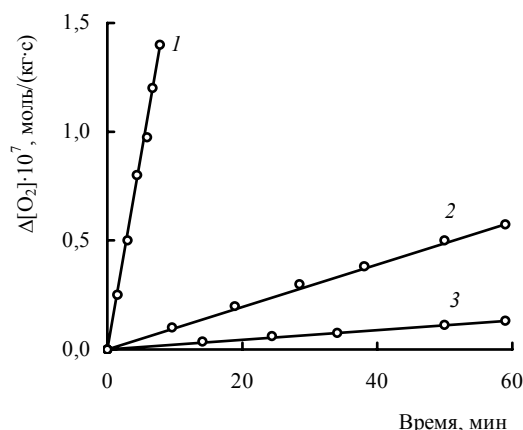
Кластеры кобальта (I)–(III) синтезированы согласно методик [4–5]. Элементный анализ (С, Н, N, Со) и ИК-спектры растворов полученных соединений в CCl_4 соответствовали формулам (I) – (III).

В качестве субстрата окисления использовали промышленные образцы безгелевого синтетического каучука СКИ-3 (мол. масса – $8,5 \cdot 10^5$ %, плотность – $0,91 \text{ г/см}^3$). Каучук очищали от возможных ингибирующих примесей трехкратным переосаждением этанолом из их 2%-х бензольных растворов. После очистки каучук содержал 91,5 % *цис*-1,4- и $\approx 0,4$ % *транс*-1,4-звеньев (метод ЯМР-спектроскопии [6]). В качестве термического инициатора цепей окисления использовали очищенный, согласно методики [7], азо-*бис*-изобутиронитрил. Расчетное количество инициатора и кластера кобальта добавляли к раствору каучука в бензоле. Полученную полимерную композицию помещали на стеклянные подложки и отгоняли растворитель с последующей сушкой полученных пленок до постоянной массы при пониженном давлении и комнатной температуре. Толщина исследуемых пленок РН изменилась в пределе 15–60 мкм. При 75 °С константа скорости иницирования азо-*бис*-изо-бутиронитрила $k_i = (7,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (измерена методом акцепторов свободных радикалов [8]). В качестве последних использовали 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол [8]. Скорость окисления образцов РН измеряли волюмометрически по поглощению кислорода (методика [8]).

Носителем цепей окисления РН являются алкильные P^{\cdot} ($\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}-\text{C}^{\cdot}\text{H}\sim$) и пероксильные радикалы POO^{\cdot} ($\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}-\text{CH}(\text{OO}^{\cdot})\sim$) [9–10].

При 75 °С измеренный нами параметр окисляемости образцов каучука $(k_p/k_t)^{1/2} [\text{РН}] = 0,50 \pm 0,05$

моль/(кг·с)^{1/2}, где k_p и k_t – константы скорости продолжения и обрыва цепей окисления соответственно. При скорости иницирования цепей $W_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с) длина кинетической цепи окисления составляла 1120 звеньев. При этом измеряемая скорость окисления W_0 не зависела от толщины окисляемой пленки РН и парциального давления кислорода $P_{\text{O}_2} = 0,02\text{--}0,1$ МПа – характерные тесты реализации кинетического режима исследуемого процесса окисления [10].



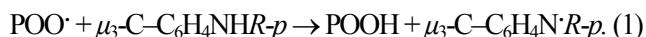
Кинетика поглощения кислорода каучуком СКИ-3 при $W_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с) в отсутствие (1) и в присутствии кластеров кобальта (II) (2) и (III) (3) при их начальных концентрациях $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/кг; 75 °С, толщина пленки каучука 40 мкм, $P_{\text{O}_2} = 0,1$ МПа

Исследуемые кластеры кобальта ингибируют окисление РН (рисунок). При парциальном давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 0,02\text{--}0,1$ МПа наблюдаемые брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления каучука $f = \tau W_i / [\text{кластер}]_0 > 2$ (таблица), где τ – теоретический период стехиометрического обрыва цепей окисления РН, рассчитанный при $f = 2$. Следовательно, исследуемые кластеры кобальта каталитически (множественно) участвуют в обрыве цепей окисления. Особо подчеркнем, что с уменьшением парциального давления кислорода параметр f возрастает (таблица).

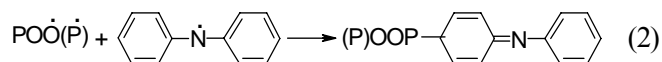
Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления каучука СКИ-3 кластерами кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_6$ при различном парциальном давлении кислорода ($W_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг · с)), 75 °С

Заместитель R в молекуле кластера кобальта	f		
	0,02 МПа	0,04 МПа	0,1 МПа
H	12,0 ± 4	—	6,0 ± 2
CH ₃	20,0 ± 3	9,0 ± 3	7,0 ± 2
C ₆ H ₅	28,0 ± 4	15,0 ± 2	10,0 ± 2

Основным реакционным центром в исходных молекулах (I)–(III) являются NH-группы лигандов $\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p$ [1–3]:

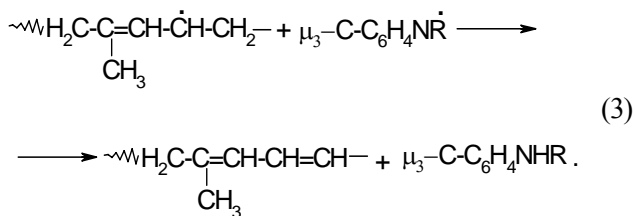


Согласно выводам работы [10], N-центрированные радикалы, образующиеся при ингибированном окислении карбоцепных полимеров свободными ароматическими аминами, рекомбинируют как с пероксильными, так и с алкильными радикалами, давая неактивные в дальнейшем обрыве цепей молекулярные продукты, например:



В соответствии с реакциями (1) и (2) параметр f должен быть равен двум. Нами же экспериментально получено $f > 2$ (таблица).

Этот необычный факт можно объяснить следующим образом. Со снижением P_{O_2} в окисляемом твердом каучуке доля алкильных радикалов $\text{R} \cdot$ по сравнению с пероксильными радикалами возрастает, так как $([\text{R} \cdot]/[\text{POO} \cdot]) = \text{const} / P_{\text{O}_2}$ [10]. При таких условиях становится возможной регенерация исходного кластера кобальта по реакции *кроссдиспропорционирования*:

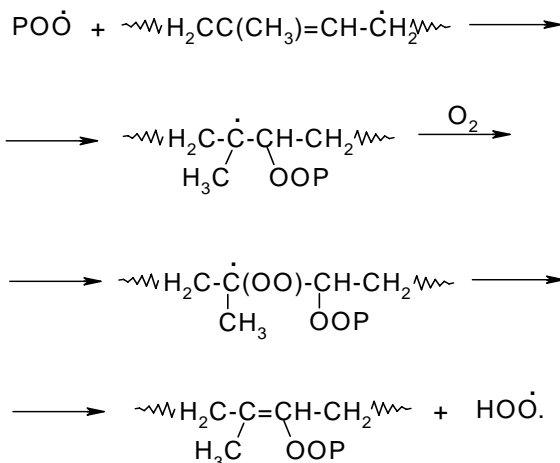


Экспериментальное подтверждение протекания реакций типа (3) получены нами в работе [3] при ингибировании кластером (III) окисления твердого полипропилена.

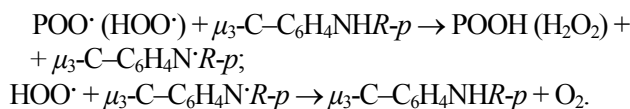
Следовательно, из чередующихся стадий (1) и (3) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления каучука исследуемыми кластерами кобальта ($f > 2$), а реакции типа (2) ведут к необратимому рас-

ходованию своеобразных катализаторов (их дезактивации).

Возможной дополнительной причиной наблюдаемых высоких значений f может быть образование гидропероксильных радикалов $\text{HOO} \cdot$ при окислении каучука, что характерно для окисления олефинов с фрагментом $-\text{CH}=\text{CH}-$ [11]:



Гидропероксильный радикал, взаимодействуя с аминильным радикалом, регенерирует исходный кластер кобальта, что создает дополнительный каталитический цикл обрыва цепей [1, 2]:



Косвенным экспериментальным фактом в пользу образования радикалов $\text{HOO} \cdot$ при окислении каучука СКИ-3 является обнаружение нами H_2O_2 наряду с основным гидропероксидом ROOH (метод селективного определения H_2O_2 каталазой *Penicilium Vitalae* [8]). Так, при скорости окисления каучука $W_0 = 2,3 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг · с) за 57 мин опыта образовалась $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг ROOH и $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ моль/кг H_2O_2 (75 °С).

Таким образом, изложенные выше результаты дают новые экспериментальные факты о существовании перспективной области исследования и практического применения кластеров металлов в качестве стабилизаторов окисления каучуков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины (проект 03.07/002) и фирмы “Берстед Украина” (договор 14/3-02).

Литература

1. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (8), 23–25.

2. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Доп. НАН України*, 2002, (2), 130–134.
3. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф., *Каталіз и нефтехимия*, 2001, (9/10), 26–29.
4. Seyferth D., Hallgeren J.E., Spohn R.J. et al., *J. Organometall. Chem.*, 1974, **65**, 99–107.
5. Seyferth D., Hallgren J.E., Hung P.L.K., *Ibid.*, 1973, **50**, 265–271.
6. Хачатуров А.С., Абраменко Е.Л., *Контроль производства синтетических каучуков* /Под ред. И.В. Гармонова, Ленинград: Химия, 1980.
7. Гук А.Ф., Цепалов В.Ф., *Кинетика и катализ*, 1971, **12** (4), 910–915.
8. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
9. Пиотровский К.Б., Иванова Л.М., Пчелинцев В.В., Дыкина Т.В., *Журн. прикл. химии*, 1978, (7), 1635–1638
10. Денисов Е.Т., *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров*, Ленинград: Химия, 1990.
11. Могилевич М.М., Плисс Е.М., *Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений*, Москва: Химия, 1990.

Поступила в редакцию 1 февраля 2002 г.

Каталіз обриву ланцюгів окиснення 1,4-цис-поліізопрену кластерами кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$

Г.О. Ковтун, В.О. Плужніков, С.А. Цыганков, Г.Ф. Пустарнакова.

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення 1,4-цис-поліізопрену (каучук SKI-3) кластерами кобальту загальної формули $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) при 75 °С. Обґрунтовано механізм каталізу, який реалізується в реакціях пероксильних і алкільних радикалів з >NH- і >N'-групами μ_3 -лігандів у молекулі кластера.

The Cluster of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ in catalysis oxidation break of chain of 1,4-cis-polyisoprene

G.O. Kovtun, V.O. Pluzhnikov, S.A. Tsiganokov, G.F. Pustarnakova

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

The catalysis of breakaway of circuits of oxidation 1,4-cis-polyisoprene (rubber SKI-3) clusters of a cobalt, general formula $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) has been revealed at 75 °C. The gear of a catalysis taking place in interleaving reacting peroxides and alkyls of radicals with >NH- and >N' - group of μ_3 -ligands in a molecule of a cluster has been substantiated.

Температурні режими дискового екструдера

Л. Шкарапута, Л. Митрохіна, І. Морозова, Л. Тищенко, В. Даниленко, В. Абросімов

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1, факс: (044) 559-98-00

З метою вдосконалення управління температурними режимами у процесі виробництва полімерних композиційних матеріалів на лініях грануляції досліджено розподіл температури і розроблено математичний опис нестационарних процесів, що проходять в проміжку між диском та корпусом дискового екструдера.

Виробництво сучасних композиційних полімерних матеріалів для багатошарових антикорозійних покриттів включає стадію змішування інгредієнтів у дисковому екструдері [1]. На якість матеріалів суттєво впливають температурні умови в проміжку між диском і корпусом екструдера (рис. 1). На жаль, безпосередній контроль за розподілом температур, зазвичай, відсутній. У промислових екструдерах контролюють лише температуру корпусу. Виникають запитання, як вимірювана величина співвідноситься з фактично існуючою в розплаві, яким є розподіл температур у зазорі, яким чином одержати найдостовірнішу інформацію про тепловий режим під час переробки матеріалу і, найсуттєвіше, як можна здійснити автоматичне керування процесом. Останнє потребує знання динамічних характеристик.

Розглянемо розплав багатокомпонентної полімерної композиції під час виготовлення клею-розплаву [2] в зазорі дискового екструдера, де відбувається диспергування, гомогенізація і остаточна пластифікація матеріалу, як плоску стінку $\frac{\partial^2 t}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0$, (рис. 1).

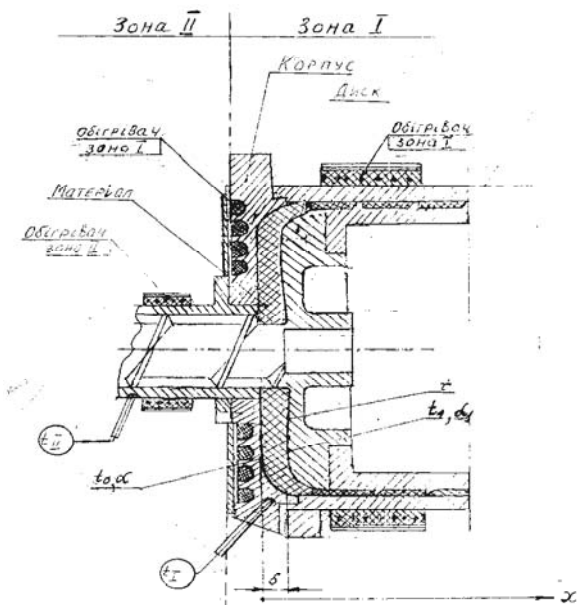


Рис. 1. Розрахункова схема дискового екструдера

Рівняння теплопровідності матиме такий вигляд [3]:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = -\frac{q}{\lambda} \quad (1)$$

де t – температура, °C; x – координата, м; q – інтенсивність тепловиділення у розплаві, кВт/м³; λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·град).

Двічі інтегруючи рівняння (1), одержимо

$$\frac{dt}{dx} = -\frac{q}{\lambda} x + C_1 \quad (2)$$

$$t = -\frac{q}{\lambda} \cdot \frac{x^2}{2} + C_1 x + C_0 \quad (3)$$

Для визначення констант C_0 та C_1 розглянемо граничні умови III роду [3]:

$$-\lambda \left. \frac{dt}{dx} \right|_{x=0} = \alpha(t_0 - t|_{x=0}) \quad (4)$$

$$-\lambda \left. \frac{dt}{dx} \right|_{x=\delta} = \alpha_1(t|_{x=\delta} - t) \quad (5)$$

де α та α_1 – відповідні коефіцієнти тепловіддачі, Вт/(м²·град) (рис. 1).

З рівняння (2) випливає $\left. \frac{dt}{dx} \right|_{x=0} = C_1$, а з виразу (3)

$t|_{x=0} = C_0$. Тоді гранична умова (4) матиме вигляд

$$C_0 - \frac{\lambda}{\alpha} C_1 = t_0.$$

У результаті аналогічних перетворень одержали в явному вигляді вираз і для другої граничної умови (5):

$$-\lambda \left(-\frac{q}{\lambda} \delta + C_1 \right) = \alpha_1 \left(-\frac{q}{\lambda} \cdot \frac{\delta^2}{2} + C_1 \delta + C_0 - t_1 \right)$$

Визначивши із системи останніх двох рівнянь значення сталих C_0 та C_1 , знайшли вираз для розрахунку розподілу температури за товщиною шару матеріалу:

$$t = K \left[t_0 \left(\frac{\delta - x}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_1} \right) + t_1 \left(\frac{x}{\lambda} + \frac{1}{\alpha} \right) \right] + q \frac{K \delta^2}{\lambda} \left[\left(\frac{\lambda}{\alpha \delta} + \frac{x}{\delta} \right) \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{2\lambda} \right) - \frac{1}{2K} \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right] \quad (6)$$

$$\text{де } K = \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_1} \right)^{-1}$$

Після експериментального визначення аргументів останнього виразу (екструдер лінії грануляції ЛГП-60): $\delta = 6 \cdot 10^{-3}$ м; $\lambda = 0,348$ Вт/(м·град); $\alpha = \alpha_1 = 58$ Вт/(м² град); $q = 1044$ кВт/м³ було розраховано розподіл температур в проміжку між диском та корпусом за різних температур корпусу (t_0) та диску (t_1). Встановлено, що за рахунок високої інтенсивності тепловиділення локальні перегреви можуть досягати багатьох десятків градусів (рис. 2) (вихідні $t_0 = 100$ °С, $t_1 = 80$ °С). Це підтверджується експериментально: під час переробки цієї композиції за зазначених умов спостерігали значне газовиділення і підгоряння матеріалу. Встановлено, що керування тепловим режимом слід здійснювати не за температурою корпусу екструдера (зона I), а за показаннями термопари наступної зони II, яка є менш інерційною і дає вірогіднішу інформацію про температуру розплаву матеріалу.

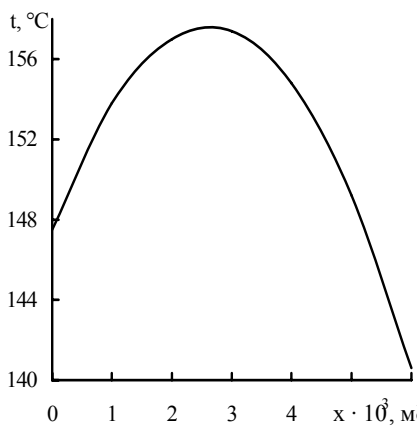


Рис. 2. Розподіл температур (t) по довжині (x) в зазорі дискового екструдера

Аналізуючи неусталені режими, доцільно перейти до рівнянь у відхиленнях. Рівняння нестационарної теплопровідності має такий вигляд:

$$a \frac{\partial^2 \Delta t}{\partial x^2} + \frac{q}{\gamma c} = \frac{\partial \Delta t}{\partial \tau} \quad (7)$$

де a – коефіцієнт теплопровідності,
 $a = \lambda/\gamma c$, м²/с; γ – густина, кг/м³;
 c – теплоємність, кДж/(кг·град).

Виконавши перетворення за Лапласом ($\bar{t}_i = \int_0^\infty \Delta t_i e^{-p\tau} d\tau$, де p – оператор Лапласа), отримали рівняння теплопровідності у звичайних похідних:

$$\frac{d^2 \bar{t}}{dx^2} - \frac{p}{a} \bar{t} = -\frac{q}{\lambda} \quad (8)$$

з граничними умовами

$$-\frac{\lambda}{\alpha} \frac{d\bar{t}}{dx} \Big|_{x=0} + \bar{t} \Big|_{x=0} = \Delta \bar{t}_0; \quad -\frac{\lambda}{\alpha_1} \frac{d\bar{t}}{dx} \Big|_{x=\delta} + \bar{t} \Big|_{x=\delta} = \Delta \bar{t}_1.$$

Розв'язка рівняння (8) у загальному вигляді має такий вид [4]:

$$\Delta \bar{t} = \frac{q}{p\gamma c} + C_3 \exp\left(x\sqrt{\frac{p}{a}}\right) + C_4 \exp\left(-x\sqrt{\frac{p}{a}}\right).$$

Використовуючи граничні умови, визначили C_3 та C_4 . Після перетворень одержали вираз, який описує поведінку відхилення температури як функцію характеристик клею-розплаву та оператора Лапласа:

$$\Delta \bar{t} = \frac{q}{p\gamma c} + \frac{\left(\bar{t}_1 - \frac{q}{p\gamma c}\right) \left[\left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(x\sqrt{\frac{p}{a}}\right) - \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(-x\sqrt{\frac{p}{a}}\right) \right]}{\left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \left(1 + \frac{\lambda}{\alpha_1} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(\delta\sqrt{\frac{p}{a}}\right) - \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha_1} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(-\delta\sqrt{\frac{p}{a}}\right)} + \frac{\left(\bar{t}_0 - \frac{q}{p\gamma c}\right) \left[\left(1 + \frac{\lambda}{\alpha_1} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left((\delta-x)\sqrt{\frac{p}{a}}\right) - \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha_1} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(-(\delta-x)\sqrt{\frac{p}{a}}\right) \right]}{\left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \left(1 + \frac{\lambda}{\alpha_1} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(\delta\sqrt{\frac{p}{a}}\right) - \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha_1} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(-\delta\sqrt{\frac{p}{a}}\right)} \quad (9)$$

Передаточні функції по окремих каналах описуються наступними виразами:

- канал $\bar{t}_0 \rightarrow \bar{t}$ (вплив температури корпусу на розподіл температур у розплаві композиції):

$$W_0 = \frac{\Delta \bar{t}(p)}{\Delta \bar{t}_0(p)} = \frac{\left(1 + \frac{\lambda\alpha_1}{\alpha^2} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(\delta\left(1 - \frac{x}{\delta}\right)\sqrt{\frac{p}{a}}\right) - \left(1 - \frac{\lambda\alpha_1}{\alpha^2} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(-\delta\left(1 - \frac{x}{\delta}\right)\sqrt{\frac{p}{a}}\right)}{\left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \left(1 + \frac{\lambda\alpha_1}{\alpha^2} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(\delta\sqrt{\frac{p}{a}}\right) - \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \left(1 - \frac{\lambda\alpha_1}{\alpha^2} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(-\delta\sqrt{\frac{p}{a}}\right)} \quad (10)$$

- канал $\bar{t}_1 \rightarrow \bar{t}$ (вплив температури диску на розподіл температур у клеї-розплаві):

$$W_1 = \frac{\Delta \bar{t}(p)}{\Delta \bar{t}_1(p)} = \frac{\left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(x\sqrt{\frac{p}{a}}\right) - \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(-x\sqrt{\frac{p}{a}}\right)}{\left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \left(1 + \frac{\lambda\alpha_1}{\alpha^2} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(\delta\sqrt{\frac{p}{a}}\right) - \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \left(1 - \frac{\lambda\alpha_1}{\alpha^2} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(-\delta\sqrt{\frac{p}{a}}\right)}$$

- канал $\bar{q} \rightarrow \bar{t}$ (вплив інтенсивності тепловиділення на розподіл температур у клеї-розплаві):

$$W_q = \frac{\bar{t}}{\Delta \bar{q}} = \frac{a}{p\lambda} \left\{ 1 - \frac{\left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(x\sqrt{\frac{p}{a}}\right) - \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(-x\sqrt{\frac{p}{a}}\right)}{\left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \left(1 + \frac{\lambda\alpha_1}{\alpha^2} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(\delta\sqrt{\frac{p}{a}}\right) - \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \left(1 - \frac{\lambda\alpha_1}{\alpha^2} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(-\delta\sqrt{\frac{p}{a}}\right)} + \frac{\left(1 + \frac{\lambda\alpha_1}{\alpha^2} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(1-x\sqrt{\frac{p}{a}}\right) - \left(1 - \frac{\lambda\alpha_1}{\alpha^2} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(1+x\sqrt{\frac{p}{a}}\right)}{\left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \left(1 + \frac{\lambda\alpha_1}{\alpha^2} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(\delta\sqrt{\frac{p}{a}}\right) - \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \left(1 - \frac{\lambda\alpha_1}{\alpha^2} \sqrt{\frac{p}{a}}\right) \exp\left(-\delta\sqrt{\frac{p}{a}}\right)} \right\}$$

Було проаналізовано зміну температури у найбільш "гарячому" місці: $x = 5 \cdot 10^{-3}$ м при $\delta = 0,01$ м, $\lambda = 0,348$ Вт/(м·град), $c = 2,51$ кДж/(кг·град), $\gamma = 940$ кг/м³, $a = 1,47 \cdot 10^{-7}$ м²/с. За таких умов амплітудно-фазова характеристика (АФХ) по каналу $t_0 \rightarrow t$ має такий вигляд:

$$W(j\omega; 0,005) = \frac{(1 + 0,261\sqrt{j\omega})\exp(0,217\sqrt{j\omega}) - (1 - 0,261\sqrt{j\omega})\exp(-0,271\sqrt{j\omega})}{(1 + 0,261\sqrt{j\omega})^2 \exp(0,434\sqrt{j\omega}) - (1 - 0,261\sqrt{j\omega})\exp(-0,434\sqrt{j\omega})}$$

де $j = \sqrt{-1}$; ω – частота.

Результати розрахунку АФХ в координатах $\text{Im}(\omega)$ – $\text{Re}(\omega)$ наведено на рис. 3.

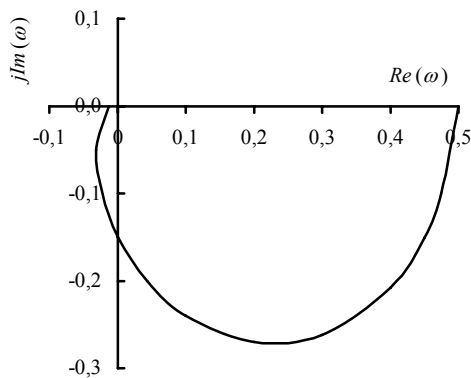


Рис. 3. Амплітудно-фазова характеристика

Була розглянута поведінка замкнутої системи з регулятором (канал $t_0 \rightarrow t$). Виходячи із співвідношення $W_{\text{зам}} = W_p \cdot W(1 + W_p \cdot W)^{-1}$ було розраховано АФХ замкнутої системи та її дійсну частотну характеристику $\text{Re}(\omega)$, рис. 4.

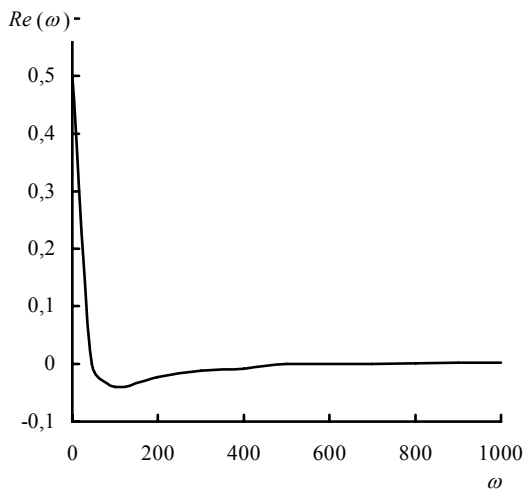


Рис. 4. Залежність дійсної частотної характеристики

Для визначення перехідного процесу залежність $\text{Re}(\omega)$ було апроксимоване відрізками прямих $\text{Re} = \text{Re}_2 + (\text{Re}_1 - \text{Re}_2)(\omega_2 - \omega)/(\omega_2 - \omega_1)$, де індекси 2 і 1 визначають координати кінця і початку відрізка. В нашому випадку слід виділити чотири інтервали, п'ять характерних частот. Нижче наведені координати інтервалів:

Характерна частота ω_i	Дійсна частина АФХ $\text{Re}_i(\omega)$
0	0,333
30	0,076
60	-0,010
100	-0,031
300	-0,013

Зазначимо, що при $\omega = 300$ $\text{Re}_{300} < 5\% R_0$.

Використовуючи інтеграл Фур'є [4], одержали загальний вираз для визначення динаміки зміни температури:

$$\Delta t(\tau) = \frac{2}{\pi} \left\{ \int_0^{30} \text{Re}_{10}(\omega) \frac{\sin(\omega\tau)}{\omega} d\omega + \int_{30}^{60} \text{Re}_{21}(\omega) \frac{\sin(\omega\tau)}{\omega} d\omega + \int_{60}^{100} \text{Re}_{32}(\omega) \frac{\sin(\omega\tau)}{\omega} d\omega + \int_{100}^{300} \text{Re}_{43}(\omega) \frac{\sin(\omega\tau)}{\omega} d\omega \right\}$$

Для "характерного" інтервалу, де $\omega_2 > \omega_1$ відповідна складова $\Delta t(\tau)$ буде

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \text{Re}(\omega) \frac{\sin(\omega\tau)}{\omega} d\omega &= \frac{2}{\pi} \left\{ \int_{\omega=0}^{\omega_2} \text{Re}(\omega) \frac{\sin(\omega\tau)}{\omega} d\omega - \int_{\omega=0}^{\omega_1} \text{Re}(\omega) \frac{\sin(\omega\tau)}{\omega} d\omega \right\} = \\ &= \frac{2}{\pi} \int_{\omega=0}^{\omega_2} \left[\left(\text{Re}_2 + \frac{(\text{Re}_1 - \text{Re}_2)}{(\omega_2 - \omega_1)} \omega \right) \frac{\sin(\omega\tau)}{\omega} - \frac{(\text{Re}_1 - \text{Re}_2)}{(\omega_2 - \omega_1)} \sin(\omega\tau) \right] d\omega - \\ &- \int_{\omega=0}^{\omega_1} \left[\left(\text{Re}_2 + \frac{(\text{Re}_1 - \text{Re}_2)}{(\omega_2 - \omega_1)} \omega \right) \frac{\sin(\omega\tau)}{\omega} - \frac{(\text{Re}_1 - \text{Re}_2)}{(\omega_2 - \omega_1)} \sin(\omega\tau) \right] d\omega \end{aligned}$$

Після визначення коефіцієнтів при $\frac{\sin(\omega\tau)}{\omega}$ та $\sin(\omega\tau)$ одержали вираз для розрахунку перехідного процесу по каналу $t_0 \rightarrow t$ (рис. 5).

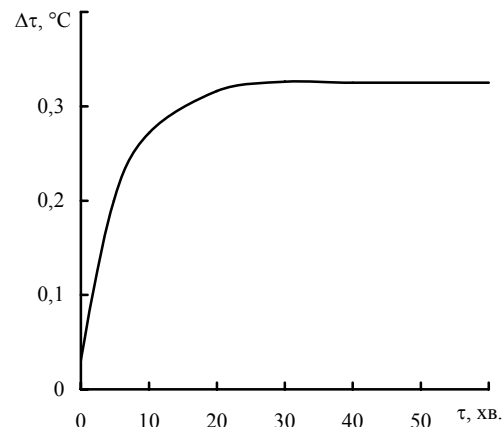


Рис. 5. Перехідний процес

$$\Delta t(\tau) = \frac{2}{\pi} \left\{ 0,333[\text{Si}(30\tau)] + \frac{8,57 \cdot 10^{-3}}{\tau} [\cos(30\tau) - 1] + \right. \\ + 0,162[\text{Si}(60\tau) - \text{Si}(30\tau)] + \frac{2,87 \cdot 10^{-3}}{\tau} [\cos(60\tau) - \cos(30\tau)] + \\ + 0,0215[\text{Si}(100\tau) - \text{Si}(60\tau)] + \frac{0,525 \cdot 10^{-3}}{\tau} [\cos(100\tau) - \\ - \cos(60\tau)] - 0,040[\text{Si}(300\tau) - \text{Si}(100\tau)] - \\ \left. - \frac{0,09 \cdot 10^{-3}}{\tau} [\cos(300\tau) - \cos(100\tau)] \right\}.$$

Запропоновані співвідношення дають змогу розрахувати систему автоматичного управління температурними режимами дискового екструдера.

Література

1. Бортников В.Г., *Основы технологии переработки пластических масс*, Ленинград, Химия, 1983.
2. *Композиція клею-розплаву адгезійного КРА-99*, ТУ У 24.1-03563790-046-2002.
3. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С., *Теплопередача*, Москва, Энергия, 1969.
4. Корн Г., Корн Т., *Справочник по математике для научных работников и инженеров*, Москва, Наука, 1974.

Надійшла до редакції 26 травня 2003 р.

Температурные режимы дискового экструдера

Л. Шкарапута, Л. Митрохина, И. Морозова, Л. Тищенко, В. Даниленко, В. Абросимов

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

С целью усовершенствования управления температурными режимами в процессе производстве полимерных композиционных материалов на линиях грануляции исследовано распределение температуры и разработано математическое описание нестационарных процессов, которые проходят в промежутке между диском и корпусом дискового экструдера.

Temperature conditions of a disk extruder

L. Shkaraputa, L. Mitrohina, I. Morozova, L. Tishchenko, V. Danilenko, V. Abrosimov

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094 Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

The allocation of temperature has been studied for the purpose of improving the control of temperature conditions while producing the polymeric composites on granulation lines of proceeding and the mathematical specification of non-stationary processes in a gap between disk and body of disk extruder has been developed.

Підвищення працездатності дизельних двигунів шляхом застосування нової моторної оливи Галол М-4042 ТД

К.І. Баранський, В.П. Пивовар

*10-й Хімматологічний центр Міністерства оборони України,
Україна, 03115 Київ, вул. Відпочинку, 9а; факс: (044) 452-34-01*

Розглянуто основні вимоги до оливок, що застосовуються на сучасних високофорсованих дизельних двигунах та їх вплив на підвищення працездатності двигунів.

Ефективність використання техніки багато в чому залежить від якості мастильних матеріалів. Вона визначається їхньою роллю і значенням у підвищенні повноти використання енергії палива, забезпеченні безвідмовності, довговічності, підвищенні працездатності, збереженні машин і механізмів, зниженні трудомісткості обслуговування і приведенні техніки у робочий стан.

Повнота використання енергії буде тим більша, чим менше її затрати на подолання сил тертя в силових установках (двигунах), машинах і механізмах, які у бойових машинах можуть становити до 15–25 %. Особливо великі витрати енергії відбуваються в момент зрушення з місця і в екстремальних умовах експлуатації [1].

Одним із найважливіших напрямів (головним) зниження витрат енергії на подолання сил тертя є застосування оливок необхідної якості. Вирішення завдань підвищення надійності техніки нині все більш ускладнюється у зв'язку з тенденцією до збільшення швидкості навантажень, теплової напруженості при одночасному зменшенні габаритів виробів. Необхідно врахувати також, що сучасна військова техніка являє собою високоавтоматизовані системи і відмова в роботі окремих вузлів і деталей може бути причиною виходу із ладу всієї системи (виробу).

Часто військова техніка зберігається чи використовується періодично. Тому слід ставити підвищені вимоги щодо консерваційних властивостей мастильних матеріалів. На сьогодні світові втрати від корозійного руйнування орієнтовно оцінюються у 50–60 млрд дол. США на рік.

Вплив якості мастильних матеріалів на трудомісткість обслуговування, приведення техніки у робочий стан проявляється під час дозаправки і заміни оливи, сезонного обслуговування машин і механізмів, консервації та переконсервації техніки і озброєння.

Збільшення ресурсу роботи оливок, застосування всесезонних оливок скорочують зайнятість особового скла-

ду і підвищують боєготовність техніки. Найбільше поширення і практичне значення для забезпечення боєздатності техніки Збройних Сил України мають мастильні матеріали і пластичні мастила, які характеризуються певним рівнем експлуатаційних властивостей у відповідності до умов їх використання.

Умови застосування оливок у поршневих (особливо у дизельних) двигунах досить складні. Це пов'язано із функціональним призначенням оливок, великою різноманітністю умов роботи в різних вузлах тертя, значною величиною і періодичною дискретністю термічних і механічних навантажень.

Моторна олива виконує в повному обсязі усі основні властиві мастильним матеріалам функції. Вона зменшує зношування деталей, витрати енергії на тертя, відводить тепло, ущільнює зазори у циліндропоршневій групі механізмів, захищає метали від корозії.

Основними змащувальними вузлами і деталями поршневого двигуна є: корінні і шатунні підшипники, підшипники і шестерні розподільного валу, поршневі кільця і пальці, клапани. До найвідповідальніших вузлів змащування належать поршні-циліндри.

Масляні системи більшості сучасних поршневих двигунів є комбінованими. Найбільшого навантаження зазнають вузли, наприклад, підшипники колінчатого і розподільного валів, що змащуються під тиском, який утворює мастильний насос, а меншого – пари, такі, як поршень-циліндр, клапанний механізм та інші, внаслідок розбризкування оливи.

Постійний процес удосконалювання поршневих двигунів пов'язаний з підвищенням навантажень, швидкостей ковзання і температури вузлів тертя. У зоні компресійних кілець вони становлять 0,15–0,30 МПа, оливоз'ємних – 0,5–1,3, підшипників колінчатого валу – 20–30, а в парі кулачок-товкач вони досягають 1000–2000 МПа.

Швидкість руху поршня у середній частині циліндра в низці двигунів становить 20–25 м/с, швидкість ковзання у підшипниках колінчатого валу – 15 м/с.

Залежно від термічних умов у двигуні можна виділити три характерні зони: високо-, середньо- і низькотемпературні.

До високотемпературної зони включають камеру згоряння, повернену до неї поверхню днища поршня і верхню частину циліндра. Деякі деталі цієї зони нагріваються до 400–800 °С, а температура згоряючих газів може досягнути 2500 °С. Олива, що потрапляє у цю зону, згоряє з утворенням нагару.

Середньотемпературна зона охоплює бокову поверхню, верхню частину шатуна і стінки циліндра. Максимальна температура в ній досягає 300–350 °С. Олива знаходиться у тонкому шарі. На неї каталітично діють метали, які прискорюють процеси утворення відкладень. Внаслідок ущільнення продуктів окиснення в цій зоні утворюються лакові відкладення (лакова плівка).

До низькотемпературної зони відноситься область колінчатого вала, картера. Найбільша температура оливи в цій зоні становить 180 °С (в області корінних і шатунних підшипників). Температура оливи в картері під час роботи двигуна зимою дорівнює 50–60 °С, влітку – 75–85 °С і рідко підвищується до 110–120 °С. Знаходження оливи в цій зоні у туманоподібному стані за рахунок змащування деталей розбризкуванням утворює сприятливі умови для його окиснення. Основним продуктом окиснення оливи є кислоти. Високомолекулярні кислоти і продукти їх перетворення можуть випадати із оливи у вигляді липкого осаду разом із механічними домішками і водою. Осади відповідно до умов їх утворення часто називають низькотемпературними відкладами. Лакові плівки і нагар, які зменшують рухливість поршневого кілець, мають термоізоляційну здатність. Тому вимога не утворювати лакових відкладень і нагару для розробленої оливи є однією з першочергових [2].

Крім того, моторна олива має відповідати всім вимогам відповідно до функцій, які вона виконує: мати достатній рівень протизносних і антифрикційних властивостей, захищати змащувальні деталі від корозії, ущільнювати зазори в деталях, в першу чергу пари поршень–циліндр, відводити тепло від деталей тертя, виносити забруднення із зони тертя, опиратися фізичним і хімічним діям, що спричинюють зміни складу і властивостей оливи, легко виділяти воду, мати достатню деемульгуючу здатність, забезпечувати надійний пуск двигуна при низькій температурі, мати великий ресурс роботи і незначні витрати, забезпечувати малі витрати палива, не спричинювати корозійні руйнування металів, не утворювати нагари і осади, не пінитися.

За вимогами Генерального конструктора танкових двигунів заводу ім. Малишева (Харків) така олива має бути на барієвих присадках вітчизняного виробництва. Розроблена олива Галол М-4042 ТД відповідає цим вимогам. Вона пройшла всі випробування, допущена до застосування на всіх типах двигунів бронетанкової техніки, поставлена на серійне виробництво

серійне виробництво і в якості основної занесена у конструкційну і технічну документацію.

Поставлене завдання вирішене у заявленому винаході на склад моторної оливи, яка вміщує нафтову оливу, сульфат лужноземельного металу, сіль лужноземельного металу похідного алкіларилдитіофосфорних кислот та поліметилсилоксан і відрізняється від прототипу тим, що до його складу додатково введено алкілсаліцилат барію і продукт конденсації 2,6-дитретбутилфенола і алкілфенолят з формальдегідом та аміаком, оброблені борною кислотою і в якості солі лужноземельного металу похідного алкіларилдитіофосфорних кислот олива вміщує змішану барієву сіль похідних саліцилових на алкіларилдитіофосфорних кислот, а в якості сульфонату лужноземельного металу – сульфонат барію за такого співвідношення компонентів, мас. доля, %: сульфонат барію – 3,5–3,0; алкілсаліцилат барію – 3,5–6,0; змішана барієва сіль – 2,5–4,0; продукт конденсації – 1,0–3,0; поліметилсилоксан – 0,002–0,005; нафтова олива – до 100.

Повномасштабні випробування здійснювались з метою визначення працездатності та надійності двигунів типу БТД на дослідній партії оливи, що витримала випробування за комплексом методів оцінки експлуатаційних властивостей моторних оливи. Тривалі стендові випробування проводилися 10-годинними "холодними" і "гарячими" етапами, на яких імітувався опір об'єктових систем. Після відпрацювання 500 год були зняті зовнішня і навантажувальні характеристики двигуна та визначені втрати (%) основних параметрів на режимі номінальної потужності $n = 2800 \text{ хв}^{-1}$ і максимального обертового моменту $n = 2050 \text{ хв}^{-1}$:

$n, \text{ хв}^{-1}$	$\Delta \text{Ne}, \%$	$\Delta G_{\text{пал.}}, \%$	$\Delta Q_e, \%$	$\Delta P_k, \%$	$\Delta G_{\text{пов.}}, \%$
2800	-4,9	-3,55	+ 1,50	+ 1,06	-0,7
2050	-4,2	-1,50	+ 2,50	-3,00	+ 1,1

Наведені дані показують, що зміна потужності на номінальному режимі ставить 4,9 %, тобто у межах технічних вимог.

Результати аналізу проб оливи Галол М-4042 ТД і відкладень з оливної центрифуги свідчать про те, що вміст елементів індикаторів зносу не перевищує рівня, відповідного нормальному зносу двигунів на оливі М-16 ІХП-3. Загальна маса відкладень з оливної центрифуги за 500 год випробувань двигуна №Э05-2056 менша, ніж на оливі М-16 ІХП-3, і становить 341,3 г проти 815 г, що свідчить про кращі миночедиспергуючі властивості оливи Галол М-4042. Це підтверджується і результатами огляду двигуна після випробувань: корпусні деталі, блок, плита передачі та інші частини двигуна чисті. Відкладення практично відсутні.

Після розбирання двигуна та мікрометричних обмірів деталей було встановлено таке:

– деталі циліндро-поршневої групи поломок не ма-

ють руйнувань і знаходяться у дієздатному стані;

– корінні і шатунні вкладиші підшипників колінчатих валів слідів корозійних пошкоджень не мають. Знос робочих поверхонь практично відсутній. Вкладиші знаходяться у дієздатному стані;

– технічний стан робочих поверхонь колінчатих валів і кулачкового валу задовільний;

– агрегати систем виробу – нагнітач, турбіна, оливні нагнітаючі і відкачуючі помпи, оливна центрифуга, компресор повітряний – знаходяться у задовільно-му стані і придатні до подальшої роботи.

За даними контрольних випробувань нагнітача на агрегатному стенді, за 500 год його роботи на двигуні ступінь підвищення тиску (P_k) трохи знизився, і становив у середньому 3,6 %. Втрата оливи під час проходження через нагнітач після випробувань не змінилася, що свідчить про чистоту оливних каналів і відсутність у них нагаровідкладень.

За результатами контрольних випробувань, розбирання, огляду і мікрометричних обмірів деталей циліндрових комплектів паливної апаратури, їхній технічний стан після 500 год роботи на двигуні № Э05-2056 був задовільний. Регульовальні параметри паливної апаратури за час випробувань не змінилися, деталі паливної апаратури, які контактують з оливою, знаходяться у такому ж технічному стані, як і на оливі

М-16 ИХП-3 при аналогічних випробуваннях. Паливна апаратура придатна для подальшої роботи.

З наведених даних видно, що зноси деталей двигуна № Э05-2056 незначні і не перевищують значень, отриманих під час випробування серійних двигунів на оливі Галол М-4042 ТД.

Середній знос дзеркала циліндрів на дослідній оливі 0–27 мкм корпусів поршнів становив 5 мкм, жарових кілець по манжеті – 10–28 мкм, по полиці – 75–140 мкм.

Втулки верхньої головки шатуна (ВГШ) поршнів продувної і випускної сторін по діаметрам 58 і 51 мм, пальці по 43 мм зношені незначно.

Геометричні розміри шатунних корінних шийок колінчатих валів після випробувань не змінилися.

Ширина стрічки і пружність оливоскидальних кілець вихлопних і продувочних поршнів змінилися незначно.

Технічний стан деталей циліндро-поршневої групи двигуна 6ТД-1 №Э05-2056 по лако- і нагаровідкладенням задовільний. Продувні вікна циліндрів чисті: нагаровідкладень не мають, закоксованість випускних вікон незначна і у середньому становила 6,9 % проти 9,4 % на оливі М-16 ИХП-3. Корпуси поршнів чисті (1,46 і 2,3 балів для Вх і Пр поршнів відповідно).

Таблиця 1. Фізико-хімічні показники моторних олив

Показники	М-16 ИХП-3 ГОСТ 25770-83	Галол М-4042 ТД ТУ-У 00 151650.040-97		
		Згідно ТУ	Партія № 1	Партія № 2
Кінематична в'язкість при 100 °С (мм ² /с), в межах	15,5–16,5	15,5–16,5	16,0	16,4
Індекс в'язкості, не менше	90	95	97	95
Зольність сульфатна (%), не більше	1,25	1,25	1,22	1,16
Масова частка механічних домішок (%), не більше	0,013	0,013	Відсутні	Відсутні
Масова частка води (%), не більше	Сліди	Сліди	Сліди	Сліди
Лужне число (мг КОН на 1 г оливи), не менше	4,0	4,5	4,8	5,1
Температура спалаху, що визначається у відкритому тиглі (°С), не нижче	225	225	230	228
Температура застигання (°С), не вище	–25	–25	–25	–27
Корозійна стійкість на пластинках з свинцю (г/м ²), не більше	9,0	Відсутня	Відсутня	Відсутня
Гермоокисна стабільність при 250 °С (хв), не менше	100	100	110	112
Миючий потенціал (%), не менше	80	80	82	85
Миючі властивості по ПЗВ (бали), не більше	0,5	0,5	0,5	0,5
Трибологічна характеристика, що визначається при температурі навколишнього середовища (індекс задиру – I_3), не менше	34	34	35	34
Ступінь чистоти (мг на 100 г оливи), не більше	320	300	160	210
Густина при 20 °С (кг/м ³), не більше	905	905	890	897
Колір оливи на колориметрі ЦНТ з розбавленням 15:85 (одиниці ЦНТ), не більше	6,0	5,0	5,0	5,0
Стабільність по індукційному періоді осадоутворення (ИПО) протягом 45 год	Витримує	Витримує	Витримує	Витримує
Масова частка активних елементів барію (%), не менше	0,6	0,6	0,6	0,6

Кількість зольних відкладень на накладках поршнів становила 3,0 і 5,0 г відповідно для поршнів вихлопних і продувочних сторін. Максимальна товщина золи з накладок вихлопної сторони дорівнювала 0,2 мм, для накладок поршнів з продувочної сторони – 0,47 мм. Твердість золи на накладках поршнів відповідає МТ по олівцевій системі. Маса, товщина і твердість зольних відкладень не перевищують значень, що спостерігаються при аналогічних випробуваннях моторної оливи М-16 ИХП-3.

Результати оцінки технічного стану двигуна 6ТД-1 №Э05-2056 свідчать про те, що дослідна олива Галол М-4042 за основними моторно-експлуатаційними властивостями (протизадирним, протизносним, антикорозійним, антинагарним і миючим) декілька краще оливи М-16 ИХП-3, взятої за базу порівняння, і забезпечує надійну роботу двигуна 6ТД-1 в обсязі 500 год (табл. 1).

Як видно з показників якості, олива Галол М-4042 ТД краща, ніж олива М-16ИХП-3: має більші значення індексу в'язкості, лужного числа, а також кращі антикорозійні властивості. В'язкісно-температурні характеристики оливи Галол М-4042 ТД та М-16 ИХП-3 подібні у широкому діапазоні температур – від -25 °С до 120 °С (табл. 2).

Таблиця 2. В'язкість оливи Галол М-4042 ТД і М-16 ИХП-3 при різних температурах

Температура, °С	М-16 ИХП-3	Глол М-4042 ТД
<i>Кінематична в'язкість, мм²/с</i>		
10	1450,0	1466,3
20	620,0	654,9
40	160,0	174,4
60	61,5	64,9
80	30,1	30,9
100	15,9	16,4
120	9,4	9,8
<i>Динамічна в'язкість, пуази</i>		
0	42	42
-10	110	111
-20	400	402
-25	Застигання	Застигання

Таким чином моторна олива Галол М-4042 ТД за всіма фізико-хімічними показниками відповідає вимогам технічного завдання.

Склад моторної оливи Галол М-4042 ТД захищений патентами України та Росії. Олива Галол М-4042 ТД витримала прийнятно-здавальні випробування – двигун 6ТД-1 знаходиться в працездатному стані, придатна до подальшої роботи.

Гарантійний термін роботи танкових двигунів шляхом застосування нової моторної оливи Галол М-4042 ТД підвищений з 300 до 500 м/г, або у 1,6 раза.

Отже, одержана моторна олива, яка має унікальні трибологічні та експлуатаційні властивості, відповідає вимогам у двох- і чотиритактних швидкохідних дизельних двигунах, встановлених на бронетанковій техніці. Це підтверджено виконаними дослідженнями і відображено у "Технічному звіті" № 4095 від 15.09.97 р. [3].

Висновки

1. Розроблена нова олива Галол М-4042 ТД вітчизняного виробництва успішно пройшла всі етапи випробування, поставлена на серійне виробництво, прийнята на забезпечення Збройних Сил України, вписана в конструкційну і технічну документацію в якості основної оливи.

2. Нова олива Галол М-4042 ТД забезпечила надійну роботу танкових двигунів в обсязі гарантійних і ресурсних випробувань, що дало можливість підвищити гарантійний термін експлуатації двигунів типу 6ТД з 300 до 500 м/г, ресурс роботи – з 500 до 800 м/г.

3. Економічний ефект від організації промислового виробництва оливи і її впровадження становить понад 34 млн грн.

Література

1. *Применение горючего на военной технике*, Москва. Воен. изд-во, 1989, 95–104, 235–237.
2. Кулиев А.М. *Химия и технология присадок к оливам и топливам*, Москва, Химия, 1972, 79–81.
3. *Технический отчет № 4095*, Результаты длительных испытаний опытного образца моторного оливи Галол М-4042 ТД, ХКБД, 1997.

Надійшла до редакції 2 листопада 2001 р.

Повышение работоспособности дизельных двигателей путем применения нового моторного масла Галол М-4042 ТД

К.И. Баранский, В.П. Пивовар

*10-й Химмотологический центр Министерства обороны Украины,
Украина, 03115 Киев, ул. Отдыха, 9а; факс: (044) 452-34-01*

Рассмотрены основные требования к смазочным маслам, применяемым на современных высокофорсированных дизельных двигателях, и их влияние на повышение работоспособности двигателей.

Increase of serviceability of diesel engines by application of new motor oil Galol M-4042 TD

K.I. Baransky, V.P. Pivovar

*10 Chemmotology centre of the Ministry of a defense of Ukraine,
9a Otdyha Str., Kyiv, 03115, Ukraine, Fax: (044) 452-34-01*

Main requirements to lubricant oils used on modern high-forced diesel engines, and their influence on increase of serviceability of engines have been considered.

УВАГА! БІОЛОГІЧНО ЧИСТІ МАСТИЛА!

На основі рослинних олій розроблено екологічно сприятливі базові олії та ефективні фундаментальні присадки, компаундуванням яких з відомими присадками спеціального призначення створені перспективні композиції моторних, індустріальних, трансмісійних і холодильних олій з покращеними властивостями. Випробування дослідних зразків рідкого мастила на двотактних двигунах (газонокосарки, бензопили, моторні човни, мотоцикли тощо) показали, що будучи майже у 10 раз дешевими, за технічними і експлуатаційними якостями вони не поступаються імпортному аналогу.

З метою прискорення виходу на ринок і впровадження розробок у народне господарство Інститут зацікавлений у співпраці з організаціями різних форм власності. На взаємовигідних умовах передбачається організація виробництва екологічно чистих рідких палив і мастил.

- Крім того, відділ проблем рідких палив і мастил ІБОНХ НАН України готовий надати висококваліфіковану допомогу в:
- розробці технології і освоєнні виробництва нових сортів мастил з наперед визначеними властивостями;
- організації виробництва вдосконаленого концентрату охолоджуючих рідин типу «Тосол» за ТУ і регламентами власної розробки;
- підборі аналогів зарубіжних паливно-мастильних матеріалів для імпоротної техніки;
- реалізації простих технологічних схем одержання якісних мастильних матеріалів шляхом підбору і додавання присадок;
- вивченні ринку паливно-мастильних матеріалів.

Телефон 559-60-59

Синтез и исследование нанесенных на активные угли Pd/C-катализаторов в модельной реакции окисления водорода

Ю.А. Тарасенко^а, Н.А. Болдырева^б, И.П. Герасимюк^а, В.Ф. Лапко^а, В.К. Яцимирский^б

^аИнститут сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03680 Киев 164, ул. Генерала Наумова, 13; факс: 452-93-27;

^бКиевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Украина, 01033 Киев 33, ул. Владимирская, 64; факс: 234-61-66

Методом восстановительной сорбции синтезированы нанесенные на активные угли СКН и КАУ палладиевые катализаторы, изучены их физико-химические характеристики. Исследованы каталитические свойства полученных катализаторов, нанесенных на углеродные сорбенты в окисленной и неокисленной формах. Показано, что каталитическая активность в реакции окисления H₂ выше для Pd/C-катализаторов на носителях в неокисленных формах по сравнению с окисленными, что обусловлено различным химическим состоянием нанесенного палладия.

Введение

Нанесенные катализаторы (Кт) на основе благородных металлов (БМ) и активных углей (АУ) в течение многих лет привлекают внимание исследователей [1]. Существуют различные методы их приготовления: совместное осаждение и осаждение на носитель, пропитка [1, 2], адсорбция и ионный обмен [3].

При создании нанесенных Кт с участием БМ и АУ обычно используют сорбцию носителем ионов БМ из растворов солей с последующим термическим или химическим восстановлением [4–6]. При этом важным является формирование металлической фазы заданной степени дисперсности, а также получение требуемого химического состояния БМ на поверхности носителя. Эти факторы определяют высокую активность и селективность получаемых Me/C-контактов, а также возможность применения таких систем для решения практических задач катализа [1, 2, 7].

В Институте сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины разработан новый метод синтеза нанесенных на АУ катализаторов из БМ – восстановительная сорбция (ВС). Его сущность состоит в приготовлении каталитических систем заданной функциональности при взаимодействии растворов солей БМ и АУ. Этот метод позволяет формировать металлическую или металлокомплексную каталитические активные фазы, а также получать частицы металла заданной дисперсности [8–10]. Другой важной особенностью метода ВС является использование в качестве носителей Кт синтетических АУ сферической грануляции (прежде всего СКН и СКС), которые обладают повышенными (по сравнению с техническими углями) электрохимическими и электрофизическими характеристиками, изменяемой в широких пределах пористостью и химией поверхности, а также высокими прочностными свойствами [11, 12].

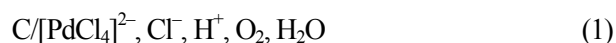
Преимущество ВС состоит в возможности восстановления ионов БМ непосредственно в ходе их сорбции из раствора с образованием металлической фазы на развитой поверхности носителя. При этом существенное значение для формирования Me/C-катализаторов имеет природа носителя, в частности, его восстановительная способность [9, 10, 13]. Следует отметить, что получение Кт методом пропитки требует последующего восстановления БМ водородом или гидразин-гидратом, что не обеспечивает равномерного распределения металла на поверхности пор [5, 14]. К факторам, обеспечивающим получение высокоэффективных Кт с заданными свойствами методом ВС, также относятся: строение углеродной матрицы, наличие гетероатомов (N, P, S), а также поверхностных функциональных групп (–COOH, –OH, =NH, –NH₂ и др.) [3, 12, 15]. Несмотря на очевидные преимущества нанесенных Кт, получаемых методом ВС, их физико-химические характеристики, Кт-активность в конкретных реакциях гетерогенного катализа практически не исследованы.

Поэтому целью настоящей работы является получение методом ВС нанесенных на АУ катализаторов на основе БМ на примере палладия, изучение их физико-химических характеристик и каталитической активности. В качестве модельной реакции был выбран процесс окисления водорода.

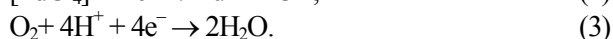
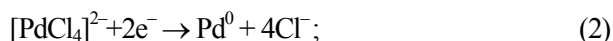
Модель восстановительной сорбции

Восстановительная сорбция – самопроизвольное, бестоковое (электрохимическое) восстановление ионов БМ в ходе их сорбции из растворов на поверхности носителей (АУ).

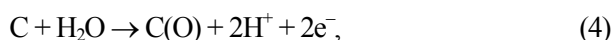
Например, в системе:



на АУ могут протекать следующие катодные реакции:



Эти реакции сопряжены с процессом окисления АУ:



где $\text{C}(\text{O})$ – окисленные состояния углерода на поверхности АУ.

Реакция (2) в системе (1) термодинамически возможна, если равновесный потенциал восстановления ионов палладия более положителен, чем таковой поверхности АУ:

$$\Delta E = E_{[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}^0} - E_{\text{АУ}} > 0. \quad (5)$$

Реакция (3) играет важную роль в системе (1) как определяющая скорость формирования потенциала на поверхности АУ [8, 16].

При контакте АУ с раствором потенциал его поверхности возрастает от некоторого исходного ($E_{\text{исх}}$) до стационарного ($E_{\text{ст}}$) значения. Для каждого типа АУ эти потенциалы зависят от рН раствора: увеличение рН вызывает сдвиг потенциалов в сторону отрицательных величин. В системе (1) $E_{\text{ст}}$ поверхности АУ изменяется в широком интервале. Поскольку равновесный потенциал пары $[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}^0$ превышает $E_{\text{ст}}$ АУ, на его поверхности происходит восстановление ионов палладия до металла (2). В отличие от неокисленного АУ, исходный потенциал окисленного АУ находится в области высоких положительных значений, а $E_{\text{ст}}$ этого угля несколько превышает потенциал пары $[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}^0$ [16]. Это затрудняет процесс восстановления ионов палладия на окисленных АУ до металла.

Экспериментальная часть

В работе в качестве носителей катализаторов были использованы образцы синтетического угля СКН, полученного карбонизацией винилпиридиновой смолы с последующим активированием водяным паром, и технического косточкового угля (КАУ), полученного из фруктовых косточек. Эксперименты проводили как на активированных, так и на окисленных образцах углей. Активирование углей осуществляли в токе аргона при 850 °С в течение 1 ч, а их окисление – кислородом воздуха или азотной кислотой.

В первом случае активированные образцы углей (КАУ и СКН) окисляли в течение 1 сут кислородом воздуха при комнатной температуре. При этом получали слабоокисленные угли, имеющие на поверхности небольшое количество протоногенных кислородсодержащих групп (фенольных и карбоксильных). В качестве характеристики степени окисленности углей использовали статическую обменную емкость (СОЕ) по щелочи, которая для слабоокисленных АУ составляла 0,3 – 0,8 мг-экв./г. Во втором случае уголь выдерживали в разбавленной азотной кислоте (1:3) на водя-

ной бане в течение 4 ч. Полученные угли имели на поверхности большее количество протоногенных групп (СОЕ = 2,0 мг-экв./г).

Приготовление Pd/C-катализаторов включает в себя нанесение активного компонента с одновременным восстановлением, ведущим к образованию металлического палладия или его металлокомплексов на поверхности углей СКН и КАУ. Закрепление палладия на поверхности углеродного носителя осуществляется при этом благодаря адсорбционному и химическому взаимодействию.

Катализаторы синтезировали следующим образом: навески углей (2 г) СКН или КАУ, окисленных и неокисленных, заливали раствором хлоридного комплекса H_2PdCl_4 (концентрация по PdCl_2 – 0,01 н) в 0,01 н HCl (100 мл) и адсорбировали в течение 3 ч, периодически перемешивая. За это время происходило практически полное поглощение металла из раствора углем. Выбранная кислотность среды (0,01 н) является оптимальной для восстановления металла углем. Известно [9, 13], что при низкой кислотности среды возможен гидролиз соли палладия, при высокой – палладий на АУ не восстанавливается. После этого растворы отфильтровывали, а полученные образцы катализаторов сушили при 120 °С. При приготовлении катализаторов использовали мас. доли нанесенного металла от 0,1 до 1 %.

Активность образцов Кт в модельной реакции окисления H_2 кислородом изучали на установке проточного типа при атмосферном давлении в избытке O_2 (1 % H_2 , 20 % O_2 , 79 % Ar). Объемная скорость реакционной смеси составляла 0,5 л/мин, навеска катализатора – 0,5 г. Для анализа исходной газовой смеси и продуктов реакции использовали газовый хроматограф ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности.

В работе исследованы: пористая структура углеродных носителей (СКН и КАУ) и химическое состояние нанесенного палладия, поскольку именно эти характеристики определяют, в основном, каталитические свойства полученных образцов. Пористую структуру носителей изучали методами ртутной порометрии на приборе "Pore Sizers-9700" фирмы "Micromeritics" и по адсорбции бензола. Кроме того, измеряли удельную поверхность образцов по аргону и оценивали поверхность мезопор. Характеристики пористой структуры углей СКН и КАУ, окисленных и неокисленных, приведены в таблице.

Химическое состояние палладия, нанесенного на АУ, определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе IEE-15 фирмы "Varian" с алюминиевым анодом. Спектры калибровали по 1S-линии углерода (284,3 эВ) активных углей. Погрешность определения энергии связи ($E_{\text{св}}$) составляла $\pm 0,2$ эВ. Предварительными опытами было установлено, что в процессе съемки спектров химическое состояние адсорбированного металла не изменялось.

Характеристики пористой структуры носителей катализаторов

Образец угля	Объем, см ³ /г		Суммарный объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	
	мик-ропор	мезо-пор		мезо-пор	пор по Ar
СКН					
неокисленный	0,46	0,58	1,17	10	980
окисленный HNO ₃				0	
окисленный воздухом	0,41	0,52	1,06	91	892
	0,44	0,55	1,11	95	932
КАУ					
неокисленный	0,16	0,36	0,71	11	510
окисленный HNO ₃				0	
окисленный воздухом	0,14	0,32	0,64	99	459
	0,15	0,34	0,67	10	485
				5	

К другим физико-химическим свойствам Кт, влияющим на каталитическую активность, следует отнести дисперсность восстановленного металла. Так, при сорбции палладия на неокисленных АУ происходит восстановление ионов палладия до металла с образованием пористой пленки, напоминающей гальваническое покрытие. На окисленных АУ восстановление до металла происходит лишь на сохранившихся после окисления углей активных (неокисленных) участках поверхности [15] в виде мелкодисперсной порошкообразной фазы.

Результаты и обсуждение

Анализ данных, приведенных в таблице, показал, что угли СКН обладают более развитой пористостью по сравнению с КАУ, за исключением удельной поверхности мезопор, которая приблизительно одинакова для обоих типов образцов. Вместе с тем существенно различаются объемы микро- и мезопор. Удельная поверхность по аргону углей СКН (980 м²/г) примерно в 1,9 раза выше, чем у КАУ (510 м²/г). Окисление углей приводит к незначительному уменьшению их пористости. Следует отметить, что для катализа реакций гидрирования особое значение имеет наличие у выбранных носителей микро- и мезопор с радиусами 5 – 8 и 30 – 70 нм соответственно [9].

Изучение методом РФЭС химического состояния палладия, сорбированного на АУ (рис. 1), показало, что его основное состояние на неокисленных углях характеризуется полосой 335,7 эВ. Эта полоса практически совпадает с линией металлического палладия 335,7 – 335,8 эВ. В спектрах палладия на окисленных углях проявляются три полосы, отвечающие энергии связи электронов палладия 3d_{5/2}: интенсивная при 337,0 эВ и более слабые – 339,6 и 335,7 эВ. По отношению к линиям палладия в индивидуальных соединениях

K₂PdCl₄ (338,4 эВ) и PdCl₂ (337,5 – 337,9 эВ) [17] для основной полосы адсорбированного состояния наблюдается смещение в область более низких энергий, что свидетельствует о значительном взаимодействии иона палладия с углеродной матрицей с образованием прочного поверхностного комплекса, характеризующегося переносом заряда с матрицы угля на палладий. Возможность образования таких комплексов обсуждалась в работе [14], в которой представлены результаты изучения закономерности адсорбции H₂PdCl₄ на различных углеродных носителях.

Pd 3d_{5/2}

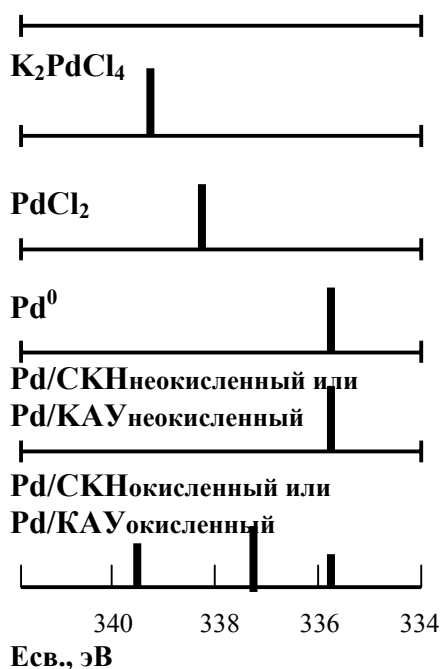


Рис. 1. Штрих-диаграммы РФЭС-спектров палладия в индивидуальных соединениях и адсорбированного на АУ из соляно-кислых растворов

Состояние палладия с энергией связи 337,0 эВ, фиксируемое на окисленных АУ, близко к состоянию Pd(I) в комплексе Pd₂Cl₂ – графит [18]. Состояние с E_{св} = 339,6 эВ идентифицировано в работе [14] как отвечающее взаимодействию иона [PdCl₄]₂⁻ с электронодефицитными участками АУ. Слабая линия 335,7 эВ в РФЭС палладия, нанесенного на окисленные АУ, обусловлена частичным восстановлением его ионов до металла. Таким образом, адсорбция палладия на окисленных углях приводит к образованию поверхностных металлокомплексов, содержащих анионы Cl⁻, а также металлической фазы на неокисленных участках поверхности.

При исследовании каталитической активности измеряли степень превращения H₂ при взаимодействии с O₂ на различных образцах Кт в зависимости от температуры и количества нанесенного палладия. Изучение каталитической активности Кт на чистых углях показало, что сами носители (СКН и КАУ) в неокис-

ленной и окисленной формах в реакции окисления H_2 неактивны.

На рис. 2 показано изменение степени превращения H_2 при взаимодействии с кислородом в зависимости от температуры на образцах Кт с разным количеством палладия (мас. доля, %), нанесенного на неокисленный СКН. Это свидетельствует о том, что фаза палладия, восстановленного до металла, проявляет Кт-активность в исследуемой реакции, причем она последовательно возрастает с увеличением количества нанесенного металла. Так, если для образца Pd/С-катализатора, содержащего мас. доли 0,1 % палладия 100 % - е превращение H_2 в H_2O достигается при 420 К, то для образца Кт (мас. долей палладия 0,5 %) оно реализуется при 340 К, а для образца с мас. долей 1 % палладия – при 320 К. Следовательно, максимальная Кт-активность для неокисленных образцов Pd/СКН достигается при содержании мас. долей нанесенного металла 1 %.

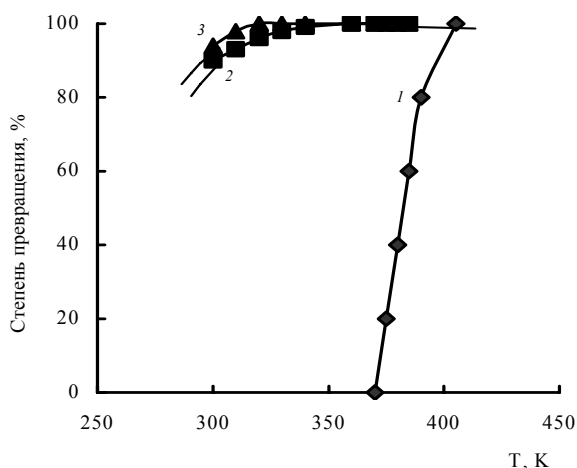


Рис. 2. Зависимость степени превращения H_2 в H_2O от температуры на Pd/СКН неокисленных катализаторах с различным количеством нанесенного палладия (мас. долей Pd, %): 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0

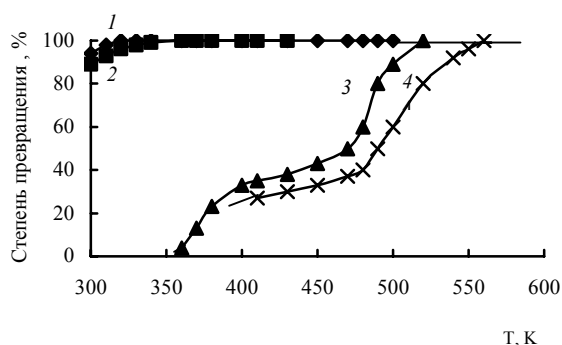


Рис. 3. Зависимость степени превращения H_2 в H_2O от температуры на Pd/С-катализаторах с различными носителями (мас. доля нанесенного Pd 1 %): 1 – Pd/СКН неокисленный; 2 – Pd/КАУ неокисленный; 3 – Pd/КАУ окисленный; 4 – Pd/СКН окисленный

На рис. 3 представлена зависимость степени превращения H_2 в H_2O от температуры на образцах Кт с разными носителями (окисленных и неокисленных СКН и неокисленных КАУ) и одинаковым количеством сорбированного палладия (мас. долей 1 %). Максимальную Кт-активность проявляют образцы на неокисленных носителях СКН и КАУ (кривые 1 и 2), причем активность неокисленных Pd/СКН несколько выше, чем неокисленных Pd/КАУ. Катализаторы на основе окисленных носителей СКН и КАУ проявляют примерно одинаковую низкую Кт-активность (кривые 3 и 4).

Среди факторов, влияющих на Кт-активность Pd/С-катализаторов на различных носителях, следует выделить пористую структуру углей и химическое состояние нанесенного палладия. Развитая поверхность микро- и мезопор углей неокисленных СКН по сравнению с неокисленными КАУ, безусловно, определяет более высокую каталитическую активность нанесенного катализатора на основе угля СКН. Более высокая активность Кт на неокисленных носителях СКН и КАУ обусловлена, вероятно, различным химическим состоянием нанесенного палладия на неокисленных и окисленных углях.

Кт-активность образцов на неокисленных носителях вызвана наличием фазы восстановленного до металла палладия. Комплексообразующая форма сорбированного на окисленных АУ СКН и КАУ палладия является неактивной в реакции окисления H_2 . Невысокая Кт-активность образцов окисленных Pd/СКН и Pd/КАУ объясняется присутствием небольшого количества восстановленного металла на неокисленных участках поверхности носителей.

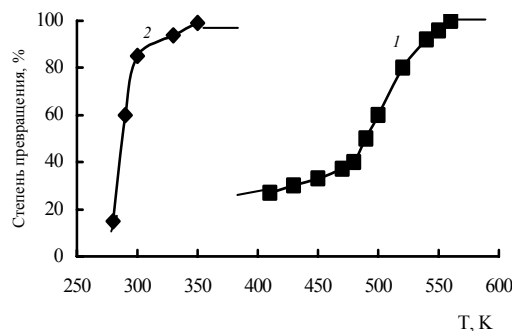


Рис. 4. Зависимость степени превращения H_2 в H_2O от температуры на Pd/СКН окисленных катализаторах (мас. доля Pd 1 %) до (1) и после (2) обработки в токе водорода

Для повышения активности полученных на окисленных носителях катализаторов было проведено предварительное довосстановление их в среде водорода. На основе полученных данных построены зависимости (рис. 4) степени превращения H_2 в H_2O на образцах Кт Pd/СКН (окисленный) (количество мас. долей сорбированного палладия составляло 1 %) до (кривая 1) и после (кривая 2) процесса активации водорода

дом от температуры. После обработки водородом катализатор Pd/СКН (окисленный) становился более активным (рис. 4, кривая 2). При 330 К степень превращения H_2 в H_2O для образца Кт, активированного водородом, составила 95 % (кривая 2), тогда как для неактивированного образца такая степень превращения достижима лишь при температуре 520 К (кривая 1).

Такое повышение Кт-активности образцов Pd/СКН (окисленного) может быть связано с восстановлением поверхностных комплексов палладия до металла. Образующаяся в этом случае металлическая фаза характеризуется более высокой дисперсностью, чем на неокисленных носителях, поскольку присутствующие на поверхности окисленных углей кислородсодержащие функциональные группы (хинонные, фенольные, лактонные, карбоксильные и др.) препятствуют срастанию и укрупнению частиц восстановленного палладия [3, 15].

Выводы

1. Исследована каталитическая активность нанесенных на активные угли (СКН и КАУ) палладиевых катализаторов в модельной реакции окисления водорода. Каталитически активной фазой в реакции окисления H_2 является восстановленный на поверхности активных углей до металла палладий. Максимальную каталитическую активность проявляют образцы с содержанием мас. долей нанесенного палладия 1,0 %.

2. Каталитическая активность образцов на разных носителях (СКН и КАУ, неокисленных и окисленных) определяется пористой структурой углей и химическим состоянием нанесенного палладия. Так, адсорбированный на окисленных углях в виде металлокомплексов палладий каталитически неактивен в исследуемой реакции.

3. Активирование в токе водорода Pd/C-катализаторов на основе окисленных углей повышает их каталитическую активность за счет восстановления металлокомплексов палладия на углях и формирования мелкодисперсной фазы металла.

2. Стайлз Э.Б., *Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика*, Москва, Химия, 1991.

3. Тарковская И.А., *Окисленный уголь*, Киев, Наук. думка, 1981.

4. Семиколенов В.А., *Успехи химии*, 1992, **61**(2), 320–331.

5. Яцимирский В.К., Болдырева Н.А., Цапюк Г.Г., Ищенко О.В., *Вісн. Київ. ун-ту, Хімія*, 1998, (35), 11–13.

6. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., *Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов*, Новосибирск, Наука, 1978.

7. Грязнов В.М., Орехова Н.В., *Катализ благородными металлами*, Москва, Наука, 1989.

8. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Яценко В.В., *Журн. физ. химии*, 1993, **67** (11), 2328–2332.

9. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Стрелко В.В. и др., *Укр. хим. журн.*, 1994, **60** (8), 559–564.

10. Tarasenko Yu., Bagreev A., *Proc. Int. Conf. "3rd World Congress on Oxidation Catalysis"*, San Diego, USA, 1997, 5.

11. Стрелко В.В., Тарасенко Ю.А., Лаврененко-Омецинская Е.Д., Багреев А.А., *Укр. хим. журн.*, 1991, **57** (10), 1065–1069.

12. Николаев В.Г., Стрелко В.В., *Гемосорбция на активированных углях*, Киев, Наук. думка, 1979.

13. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Томашевская А.Н. и др., *Укр. хим. журн.*, 1995, **61**, (6), 93–98.

14. Симонов П.А., Семиколенов В.А., Лихолобов В.А. и др., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1988, (12), 2719–2722.

15. Coloma F., Fierro J.L., Rodriguez-Reinoso F., *Langmuir*, 1994, **10** (3), 750–755.

16. Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A., Strelko V.V., *"Hydrometallurgy – 94" (Papers Int. Conf.)*, Cambridge, England, Chapman and Hall, 1994, 517–527.

17. Нефедов В.И., *Рентгеновская спектроскопия химических соединений*, Москва, Химия, 1984.

18. Темкин О.Н., Брук Л.Г., *Успехи химии*, 1983, **52** (2), 206–210.

Литература

1. Дзисько В.А., *Основы методов приготовления катализаторов*, Новосибирск, Наука, 1983.

Поступила в редакцию 13 мая 2002 г.

Синтез і дослідження нанесених на активоване вугілля Pd/C-катализаторів у модельній реакції окиснення водню

Ю.О. Тарасенко^а, Н.О. Болдырева^б, І.П. Герасимюк^а, В.Ф. Лапко^а, В.К. Яцимирський^б

^а*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03680 Київ 164, вул. Генерала Наумова, 13; факс: 452-93-27;*

^б*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Україна, 01033 Київ 33, вул. Володимирська, 64; факс: 234-61-66.*

Методом відновної сорбції синтезовано нанесені на активоване вугілля СКН і КАВ паладієві катализатори та вивчені їх фізико-хімічні характеристики. Досліджено каталітичні властивості одержаних катализаторів, нанесених на вуглецеві сорбенти в окисненій та неокисненій формах. Показано, що каталітична активність у реакції окиснення H₂ вище для Pd/C-катализаторів на носіях в неокислених формах на відміну від окислених, що обумовлено різним хімічним станом нанесеного паладію.

Synthesis and studying of Palladium Supported Catalysts on Active Carbons in model reaction of hydrogen oxidation

Y.A. Tarasenko^a, N.A. Boldyreva^b, I.P. Gerasimuk^a, V.F. Lapko^a, V.K. Yatsemirskiy^b

^a*Institute of Sorption and Problem Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine
Gen. Naumov Str., 13, Kiev 164, 03680, Ukraine; Fax: 452-93-27;*

^b*Kiev National University of T. Shevchenko,
Vladimirskaya Str., 64, Kiev 33, 01033, Ukraine; Fax: 234-61-66.*

The Palladium Supported Catalysts have been obtained on Active Carbons by method of reductive sorption and their physical-chemical characteristics have been studied. The catalytic properties of Palladium Catalysts, supported on Active Carbons SCN and CAC in oxidized and unoxidized forms have been investigated. It has been shown that due to various chemical state of supported palladium catalytic activity in reaction of oxidation H₂ is higher for Pd/C-catalysts on carriers in unoxidized forms in comparison with oxidized forms.

**УВАГА! ВІДОМОСТІ ІЗ ПЕРШИХ РУК:
НАДІЙНИЙ "ОДЯГ" ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ ТРУБ!
Водостійке покриття для металевих труб на основі
епоксипраймера і поліетиленової композиційної плівки "Термізол".**

В лабораторії "Старіння та стабілізації покриттів" ІБОНХ НАН України розроблено і впроваджено у виробництво двошарову плівку "Термізол" з високою адгезією до модифікованого еластичного епоксипраймера ЕП-0010М.

Технологічний процес нанесення покриття на труби включає такі операції:

- нанесення епоксипраймера (валками або розпиленням);
- намотка з натягом (по спіралі) двошарової плівки "Термізол";
- надання часу для формування покриття.

Технічні показники:

Температура експлуатації, °С	Від -60 до +90 °С
Адгезія до сталі, кгс/см, не менше	6,0
Товщина праймування, мм, не більше	0,1
Товщина полімерного покриття, мм	
- в один шар,	1,1
- у два шари.	2,2
мінімальна температура формування покриття, °С	10
Час формування покриття, год, не менше	12

Телефон 559-70-24

Склад гідропероксидів та їх роль у розгалуженні ланцюгів під час рідиннофазного окиснення *n*-парафінів

О.С. Лявинець

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
Україна, 05812 Чернівці, вул. Коцюбинського, 2; тел. (03722) 58-48-99

Розглянуто склад і будову пероксидних сполук, що утворюються під час рідиннофазного окиснення *n*-парафінів, та їх роль в ініціюванні ланцюгів. Показано, що поряд з ізомерними моногідропероксидами має місце нагромадження β-дигідро- і β-кетогідропероксидів, які утворюються внаслідок перебігу реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгів пероксирадикалами. На початкових стадіях процесу біфункціональні пероксиди є основними розгалужуючими агентами. Перебіг реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгів є однією з причин низької вибіркової за кислотами рідиннофазного окиснення *n*-парафінів. Розглянуто основні шляхи зменшення її вкладу у загальний баланс процесу.

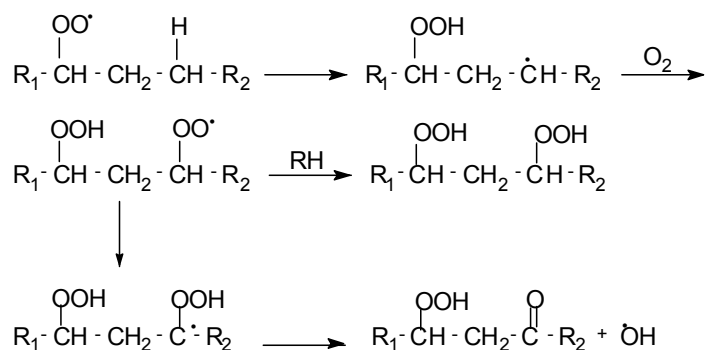
Тривалий час вважалося, що пероксидні сполуки, утворені під час рідиннофазного окиснення вуглеводнів різної будови, представлені лише моногідропероксидами (МГП), які зберігають будову вихідного вуглеводню. Це було показано під час дослідження окиснення низки алкілароматичних, гідроароматичних, олефінових і *n*-парафінових вуглеводнів [1–4]. Докладніше склад пероксидних сполук, що утворюються під час рідиннофазного окиснення вуглеводнів, досліджений на прикладі 2,7-диметилгектану [4]. Як основний продукт був ідентифікований 2-гідроперокси-2,7-диметилгектан. Поряд із моногідропероксидом утворюється певна кількість 2,3-дигідроперокси-2,7-диметилгектану внаслідок повторного окиснення моногідропероксиду в α-положення відносно функціональної групи. Склад пероксидних сполук, утворених під час рідиннофазного окиснення нерозгалужених парафінових вуглеводнів, окремо не досліджувався. В результаті вивчення місця атаки вуглецевого ланцюга молекулами кисню у процесі окиснення *n*-парафінів було підтверджено висновок щодо утворення МГП, які зберігають структуру вихідного вуглеводню [5–9]. Інших пероксидних сполук не виявлено. Тому у наступних роботах із вивчення окиснення *n*-парафінових вуглеводнів приймалося, що склад утворених пероксидних сполук на початкових стадіях процесу однорідний і представлений лише відповідними МГП. На глибших стадіях можуть нагромаджуватись інші пероксидні сполуки, які утворюються шляхом окиснення проміжних продуктів (спиртів, кетонів) [10–17]. Пізніше з'явилися експериментальні дані [18–22], які свідчили про неоднорідний склад пероксидних сполук, що нагромаджуються під час окиснення *n*-парафінових вуглеводнів.

У роботі [19] на прикладі окиснення *n*-пентадекану було встановлено, що поряд з ізомерними МГП *n*-пентадецилу утворюються інші пероксидні сполуки. У цитованій роботі їх будова не вивчалась. Пізніше було

висловлено припущення [20], що виявлені у роботі [19] пероксидні сполуки є третинними гідропероксидами, які утворюються під час окиснення ізопарафінів, що присутні у нерозгалужених вуглеводнях як домішки.

Під час дослідження окиснення *n*-гексадекану було показано, що крім гідропероксидів, які зберігають структуру вихідного вуглеводню і вміст яких становить 70–80 % сумарної кількості всіх пероксидних сполук, визначених йодометричним методом, паралельно утворюються ізомерні 1,3- і 1,4-дигідропероксиди, 1-гідроперокси-1,3- і 1-гідроперокси-1,4 циклічні пероксиди, а також тригідропероксиди [18].

Згодом ці дані були підтверджені роботами [23, 24], в яких показано, що під час окиснення *n*-парафінів внаслідок перебігу реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгів утворюється до 20 % біфункціональних продуктів. Склад пероксидних сполук, які утворюються в процесі рідиннофазного окиснення *n*-декану, також неоднорідний [21, 22]. Поряд з ізомерними МГП *n*-децилу має місце нагромадження β-дигідро-(ДГП) і β-кетогідропероксидів (КГП), що утворюються внаслідок реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгів пероксидними радикалами:



Відносний вміст МГП, ДГП і КГП у початковому періоді окиснення *n*-декану практично не змінюється і

становить відповідно 60, 35 і 5 % (табл. 1). Зі збільшенням глибини окиснення це співвідношення змінюється у бік збільшення виходу дигідропероксидів і кетогідропероксидів [21].

Таблиця 1. Склад пероксидних сполук, які утворюються під час термічного окиснення *n*-декану ($T = 413$ К)

Час окиснення, хв	[-O-O-] _{сум} · 10 ² моль/л	Вміст, %		
		МГП	ДГП	КГП
30	1,1	62	33	5
90	3,6	60	36	4
180	10,8	59	35	6
270	22,1	51	42	7
360	31,9	49	43	8

Для виявлення ролі МГП, ДГП і КГП у розгалуженні ланцюгів під час рідкофазного окиснення *n*-декану нами зіставлена швидкість ініціювання, яка забезпечується кожним класом гідропероксидів окремо, зі швидкістю розгалуження (виміряна методом інгібіторів у початковому періоді процесу [25]).

Як модельний МГП використовували синтетичний 2-нонілгідропероксид (НГП), отриманий за методикою [26]. ДГП і КГП виділяли з оксидату, одержаного неглибоким окисненням *n*-декану при 403 К [21, 22].

Розклад НГП проводили в інтервалі температур 383–413 К, біфункціональних пероксидів – при 413 К. Розчинником слугував *n*-декан, окиснення якого здійснювали молекулярним киснем у реакторі періодичної дії при 413 К. Швидкість утворення вільних радикалів визначали методом інгібіторів [1]. Спеціальними дослідженнями встановлено, що як в умовах інгібованого розкладу досліджуваних пероксидів, так і інгібованого окиснення *n*-декану α -нафтол витрачається лише за реакціями з вільними радикалами.

Розклад МГП за цих умов описується кінетичними рівняннями реакції 1-го порядку. Значення констант швидкості брутто-розкладу ($k_{бр}$) подані в табл. 2.

Таблиця 2. Кінетичні параметри термічного розкладу НГП в розчині *n*-декану ($[НГП]_0 = 0,10$ моль/л)

T, K	$k_{бр} \cdot 10^5, c^{-1}$	$k_p \cdot 10^7, c^{-1}$	Радикальний розклад, %	Довжина ланцюгу, n
383	1,11	–	–	–
393	1,96	1,59	0,80	125
403	3,55	3,69	1,04	96
413	5,84	8,80	1,50	66

Термічний розклад гідропероксидів є складним процесом і включає радикальний, молекулярний та індукований розклад [1]. За наявності інгібітора він дає змогу визначити константи швидкості радикального і молекулярного розкладу. Встановлено, що за вибраних умов експерименту молекулярний розклад НГП відсутній. За кінетикою витрати α -нафтолу роз-

раховані константи швидкості радикального розкладу (k_p) НГП (табл. 2).

Із порівняння поданих у табл. 2 величин констант швидкості видно, що НГП розкладається переважно індукованим шляхом, що добре узгоджується з іншими даними [27]. За наявності індукованого розкладу, який накладається на радикальний, має спостерігатись відхилення від кінетичного рівняння реакції 1-го порядку внаслідок складнішої залежності швидкості реакції від концентрації гідропероксиду [28]. Однак за низьких початкових концентрацій гідропероксиду, в інтервалі яких велись дослідження, його розклад перебігає за рівнянням 1-го порядку, що узгоджується з даними роботи [1].

Радикальний розклад і брутто-розклад ДГП і КГП *n*-децилу при 413 К також задовільно описується кінетичними рівняннями реакції 1-го порядку. Значення константи швидкості радикального (k_p), індукованого ($k_{інд}$) і молекулярного ($k_{мол}$) розкладу цих пероксидів подано у табл. 3.

Таблиця 3. Кінетичні параметри термічного розкладу КГП і ДГП *n*-децилу ($T = 413$ К; $[пероксид]_0 = 0,05$ моль/л)

Пероксид	$k_{бр} \cdot 10^4, c^{-1}$	$k_p \cdot 10^5, c^{-1}$	$k_m \cdot 10^4, c^{-1}$	$k_{інд} \cdot 10^4, c^{-1}$	Розклад, %		
					радикальний	молекулярний	індукований
КГП	2,28	1,24	0,836	1,32	5,4	36,7	57,9
ДГП	4,39	7,19	0,671	0	16,4	83,6	0

На відміну від МГП ДГП на 84 %, а КГП на 37 % розкладаються молекулярним шляхом (табл. 3). Крім того, з порівняння даних таблиць 2 і 3 видно, що константи швидкості радикального розкладу ДГП і КГП більш ніж на порядок перевищують константу радикального розкладу НГП.

Для кількісної оцінки вкладу МГП, ДГП, КГП в ініціювання ланцюгів була виміряна швидкість розгалуження на початкових стадіях рідиннофазного окиснення *n*-декану при 413 К. Залежність швидкості розгалуження ланцюгів від концентрації пероксидів в оксидаті має лінійний характер, що добре узгоджується з відомими літературними даними [1, 2]. З цієї залежності була визначена константа швидкості розгалуження ланцюгів під час рідиннофазного окиснення *n*-декану, чисельне значення якої дорівнює $1,48 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ [21].

Зі збільшенням сумарної концентрації пероксидів лінійний ріст швидкості розгалуження в оксидаті зумовлений тим, що їх відносний вміст у початковому періоді окиснення практично не змінюється (табл. 1).

Для розрахунку вкладу кожної групи пероксидів в ініціювання ланцюгів використано такі співвідношення:

$$W_{р\Sigma} = W_{рМГП} + W_{рДГП} + W_{рКГП};$$

$$W_{р\Sigma} = k_{о\Sigma} [-O-O-]_{\Sigma};$$

$$W_{\text{рМГП}} = k_{\text{рМГП}} [\text{МГП}] = 0,6 k_{\text{рМГП}} [-\text{O}-\text{O}-]_{\Sigma};$$

$$W_{\text{рКГП}} = k_{\text{рКГП}} [\text{КГП}] = 0,05 k_{\text{рКГП}} [-\text{O}-\text{O}-]_{\Sigma};$$

$$W_{\text{рДГП}} = k_{\text{рДГП}} [\text{ДГП}] = 0,35 k_{\text{рДГП}} [-\text{O}-\text{O}-]_{\Sigma} \cdot 0,5;$$

$$k_{\text{O}_2} = 0,6 k_{\text{рМГП}} + 0,05 k_{\text{рКГП}} + 0,35 k_{\text{рДГП}} \cdot 0,5$$

Вміст ДГП (табл. 1) визначений із розрахунку на одну гідропероксидну групу -ООН. Тому у вираз швидкості розгалуження, що забезпечується цими пероксидами, введено коефіцієнт 0,5.

Із зіставлення загальної швидкості розгалуження зі швидкістю розгалуження, яка забезпечується кожною групою пероксидів окремо, впливає, що вклад МГП у розвиток процесу становить 4 %, КГП – 4, а ДГП – 85 %. Їхній відносний сумарний вклад менше 100 %. Це зумовлено, мабуть, впливом продуктів окиснення, який не враховувався під час вивчення розкладу цих пероксидів. Продукти окиснення присутні в оксидаті вже на початкових стадіях процесу.

Отже, у початковому періоді рідиннофазного окиснення *n*-декану головним розгалужуючим агентом є β-дигідроперокси. Роль МГП і КГП незначна.

Таким чином, виходячи з даних робіт [18, 21–25, 29–33], однією з причин низької вибірковості за карбоновими кислотами процесу рідиннофазного окиснення нерозгалужених парафінових вуглеводнів є перебіг реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгів пероксидними радикалами, що призводить до утворення значної кількості побічних продуктів.

Управляти цією реакцією дуже важко. Пропонуються різні шляхи зниження її вкладу та підвищення селективності процесу окиснення *n*-парафінів. Так, у роботі [34] зроблено висновок стосовно принципової можливості регулювання складу продуктів реакції внаслідок супряженого окиснення *n*-парафіну з низькомолекулярними сполуками (зокрема з пропанолом-2) та створення двостадійних процесів за аналогією з одним із варіантів промислового окиснення циклогексану. Однак ця схема досить громіздка внаслідок потреби відгонки надлишку низькомолекулярної сполуки.

Інший шлях полягає у конкуренції гомо- і гетеролітичних процесів як при кислотно-каталітичному, так і каталізованому сполуками хрому і ванадію розкладі гідропероксидів та окисненні вуглеводнів [35]. На прикладі окиснення циклогексану за наявності хромового і ванадієвого каталізаторів і розкладу циклогексилгідропероксиду за наявності CrSt₃ (St = C₁₇H₃₅COO) показано високу селективність цих процесів за циклогексаном. Однак слід зауважити, що у разі окиснення циклогексану імовірність перебігу реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгу дуже мала внаслідок особливостей будови вихідного вуглеводню. Крім того, досліджені каталітичні системи для окиснення *n*-парафінів не використовувались.

Існує ще один шлях впливу на цю реакцію. Вивчення каталітичного [21, 36] і термічного розкладу [21, 25] моногідропероксидів показало, що імовірність перебігу реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцю-

гу залежить від його довжини. Зі зменшенням довжини ланцюгу імовірність цієї реакції знижується. Тому для підвищення селективності за карбоновими кислотами треба створити умови коротколанцюгового окиснення *n*-парафінів [21, 32]. Одним із можливих шляхів є використання каталізаторів. Відомо, що найефективнішим каталізатором окиснення *n*-парафінів до карбонових кислот є мангановий каталізатор [1, 2, 34, 37–39].

Вклад різних класів гідропероксидів у розгалуження ланцюгів під час окиснення *n*-декану за наявності манганвмісних каталізаторів вивчено на прикладі MnSt₂ і KSt + MnSt₂ [40]. Для цього досліджено розклад біфункціональних гідропероксидів на вказаних каталізаторах і проведено порівняння з каталітичним розпадом МГП [36]. Манганвмісні каталізатори швидко дезактивуються ДГП, що добре узгоджується з результатами розкладу НГП на цих самих каталізаторах у атмосфері кисню [36].

Початкова швидкість брутто-розкладу ДГП на MnSt₂ менша початкової швидкості розкладу НГП на цьому ж каталізаторі майже утричі. На змішаному каталізаторі мангановому каталізаторі початкові швидкості для обох класів гідропероксидів близькі. Звідси випливає, що манганвмісні каталізатори проявляють приблизно однакову активність до розкладу МГП і ДГП, але швидко дезактивуються останніми.

Методом інгібіторів показано, що каталітичний розклад ДГП, подібно до термічного, перебігає лише неланцюговим (радикальним і молекулярним) шляхом. Індукований напрям розкладу відсутній. Значення відповідних констант розкладу ДГП за наявності стеарату мангану і суміші стеаратів калію і мангану подано у табл. 4.

Таблиця 4. Кінетичні параметри каталітичного розкладу ДГП (розчинник – *n*-декан; [ДГП]₀ = 0,06 моль/л; T = 333 К)

Катализатор	[Катализатор] 10 ³ , моль/л	k _p · 10 ⁴ , с ⁻¹	k _m · 10 ⁴ , с ⁻¹	Розклад, %	
				радикальний	молекулярний
MnSt ₂	0,5	7,09(1,87)	2,91	71	29
KSt + MnSt ₂	1,0 + 1,0	5,11(1,44)	0,89	85	15
KSt + MnSt ₂ (осад)	1,0 + 1,0	0,20(0,04)	–	–	–

Примітка. У дужках для порівняння подані відповідні константи швидкості для НГП [25].

Порівнянням констант швидкостей радикального розкладу ДГП і НГП [36] за наявності манганвмісних каталізаторів встановлено, що вони є величинами одного порядку. Співвідношення констант k_{рДГП}/k_{рМГП} (табл. 5) змінюється від 80 (за термічного розкладу) до 3,5–4,2 (за каталітичного розкладу), тобто каталізатори нівелюють різницю у властивостях ДГП і МГП.

Таблиця 5. Співвідношення констант швидкості радикального розкладу ДГП і НГП під час термічного та каталітичного розкладу

Каталізатор	[Каталізатор]·10 ³ , моль/л	T, К	k _{рДГП} /k _{рНГП}
Без каталізатора	–	413	80 : 1
MnSt ₂	0,5	333	4,2 : 1
KSt + MnSt ₂	1,0 + 1,0	333	3,5 : 1
KSt + MnSt ₂ (осад)	1,0 + 1,0	333	5,3 : 1

Для кількісної оцінки вкладу різних груп гідропероксидів у розгалуження ланцюгів у процесі каталізованого сумішно стеаратів калію і мангану окиснення *n*-декану при 413 К вивчено склад утворених пероксидних сполук, а також ініціюючу здатність осаду каталізатора. Відомо, що для окиснення *n*-декану, каталізованого солями калію і мангану, характерна така закономірність: на початку процесу каталізатор зазнає цикл валентних перетворень, а потім випадає в осад. Однак процес продовжує розвиватись за каталітичним маршрутом, тобто утворений шлам каталізатора ініціює реакцію [37].

Осад каталізатора одержували таким чином: у реактор завантажували *n*-декан, потрібну кількість каталізатора і нагрівали у струмені аргону до 413 К і повного розчинення каталізатора. Потім подачу аргону припиняли і окиснювали молекулярним киснем протягом 30 хв. Одержаний оксидат фільтрували, осад каталізатора ретельно промивали гексаном і сушили за кімнатної температури. Далі визначали швидкість радикального розкладу ДГП і НГП за наявності осаду калій-манганового каталізатора. Значення відповідних констант подано у табл. 4. У порівнянні з гомогенним каталізатором ініціююча здатність гетерогенного каталізатора значно нижча, однак співвідношення констант при цьому істотно не змінюється (табл. 5).

В умовах каталітичного окиснення кількісний склад пероксидних сполук порівняно з термічним процесом практично не змінювався (табл. 6). Відносний вміст МГП на початкових стадіях процесу становив майже 60 %, а суми КГП і ДГП – приблизно 40 %.

Таблиця 6. Склад пероксидних сполук, які утворюються під час каталітичного окиснення *n*-декану (T = 413 К; [MnSt₂] = [KSt] = 1·10⁻³ моль/л)

Час окиснення, хв	Вміст МГП, %	Сумарний вміст ДГП і КГП, %
15	62	38
30	59	41
60	58	42
90	54	46
120	52	48
180	50	50
240	51	49

Для спрощення розрахунків приймаємо, що константи швидкості радикального розкладу ДГП і КГП за наявності осаду калій-манганового каталізатора майже рівні, а вміст КГП у початковому періоді, як і в термічному процесі, не перевищує 5 %:

$$W_{p\Sigma} = k_{p\Sigma} [-O-O-]_{\Sigma} = k_{pМГП} [МГП] + 0,5 k_{pДГП} [ДГП] + k_{pКГП} [КГП];$$

$$[МГП] = 0,6 [-O-O-]_{\Sigma}; [ДГП] = 0,35 [-O-O-]_{\Sigma};$$

$$[КГП] = 0,05 [-O-O-]_{\Sigma};$$

$$W_{p\Sigma} = 0,6 k_{pМГП} [-O-O-]_{\Sigma} + 0,5 \cdot 0,35 k_{pДГП} [-O-O-]_{\Sigma} + 0,05 k_{pКГП} [-O-O-]_{\Sigma};$$

$$(W_{pМГП} / W_{p\Sigma}) 100 \% = 33 \%$$

Вміст ДГП (табл. 6) визначено в розрахунку на одну групу -ООН, тому у вираз швидкості розгалуження, яка забезпечується цими пероксидами, введений коефіцієнт 0,5.

Відносний вклад МГП у розгалуження ланцюгів на початкових стадіях окиснення *n*-декану за наявності калій-манганового каталізатора становив 33 %, а ДГП і КГП – 67 %. Отже, у разі переходу від термічного окиснення *n*-декану до окиснення за наявності К-Мп-каталізатора вклад моногідропероксидів у розвиток процесу істотно зростає.

Таким чином, у процесі рідиннофазного окиснення *n*-парафінів калій-мангановий каталізатор, з одного боку, зменшує імовірність перебігу реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгів [32], що призводить до зниження виходу ДГП і КГП, з іншого – залучає у розгалуження ланцюгів МГП, вклад яких стає сумірним з вкладом ДГП і КГП. Це зумовлює нагромадження останніх в оксидаті, тому їх відносний вихід в умовах каталітичного окиснення досить високий.

Література

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К., *Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*, Москва, Наука, 1965.
2. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е., *Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений*, Минск, Наука и техника, 1975.
3. Иванов К.И., *Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов*, Москва, Ленинград, Гостоптехиздат, 1949.
4. Иванов К.И., Савинова В.К., Жаховская В.П., *Докл. АН СССР*, 1948, **19** (4), 703.
5. Benton J.L., Wirth M.M., *Nature*, 1953, **171** (4345), 269.
6. Pritzkow W., Muller K.A., *Liebigs Ann. Chem.*, 1955, **597** (3), 167.

7. Лангенбек В., *Проблемы кинетики и катализа*, 1957, **9** (1), 104.
8. Левандевский О.Е., Мусина М.М., Незнанов А.Г., *Газоконденсаты и нефти*, Ашхабад, 1968.
9. Иванов К.И., Савинова В.К., Жаховская В.П., *Докл. АН СССР*, 1950, **72** (5), 903.
10. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин С.Г., *Успехи химии*, 1994, **63** (9), 793.
11. Pritzkov W., *Chem. Ber.*, 1954, **87** (11), 1668.
12. Pritzkov W., *Ibid*, 1955, **88** (4), 572.
13. Brown N., Harting M.J., Rodel M.J. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77** (7), 1756.
14. Brown N., Andersen A.W., Schweitzer C.E., *Ibid*, 1955, **77** (7), 1760.
15. Денисов Е.Т., Харитонов В.В., *Журн. физ. химии*, 1961, **35** (2), 444.
16. Рассадина Л.И., Светличный М.М., Фрейдин Б.Г., Цыковский В.К., *Нефтехимия*, 1971, **11** (5), 714.
17. Баева Т.Е., Вайтуб Ю.Я., Москович Ю.Л., Фрейдин Б.Г., *Там же*, 1972, **12** (3), 358.
18. Jensen R.K., Korcsek S., Mahoney L.R., Zinbo M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, **101** (25), 7574.
19. Дмитриева О.П., Соляников В.М., *Нефтехимия*, 1978, **18** (5), 785.
20. Дроздова Т.И., Петров Л.В., Соляников В.М., *Там же*, 1981, **21** (3), 408.
21. Лявинец А.С., *Дис. ... канд. хим. наук*, Черновцы, 1982.
22. Беленков В.Н., Червинский К.А., Лявинец А.С., *Нефтехимия*, 1982, **22** (5), 623.
23. Lauterbach G., Karabet F., Makhoul M., Pritzkov W., *J. Prakt. Chem.*, 1994, **336** (8), 712.
24. Chaly L., Peitzsch R., Pritzkov W., et al., *Ibid*, 1987, **329** (4), 545.
25. Лявинец А.С., Червинский К.А., Беленков В.Н., *Журн. прикл. химии*, 1988, **61** (3), 588.
26. Лявинец А.С., Червинский К.А., *Синтез 2-нонилгидропероксида*, Деп. в ОНИИТЭХим. № 1030хп – Д 80, Черкассы, 1980 (РЖХим., 1981, 11Ж84).
27. Липес В.В., Бокова Е.А., Морозова В.И., *Кинетика и катализ*, 1986, **27** (3), 570.
28. Липес В.В., *Там же*, (5), 1046.
29. Денисов Е.Т., *Нефтехимия*, 1986, **26** (6), 723.
30. Потатуев А.А., Москвина Г.И., Мухина Г.Н., Дейникина Н.И., *Там же*, 1973, **13** (2), 204.
31. Потатуев А.А., Майзус З.К., Москвина Г.И., Дейникина Н.И., *Теория и практика жидкофазного окисления*, Москва, Наука, 1974.
32. Потатуев А.А., Майзус З.К., Москвина Г.И., Дейникина Н.И., *Нефтехимия*, 1973, **13** (3), 441.
33. Воскресенская Н.К., Фрейдин Б.Г., *Журн. прикл. химии*, 1977, **50** (6), 1315.
34. Соляников В.М., Демидов И.Н., Перченко А.А., *Нефтехимия*, 1982, **22** (4), 531.
35. Соляников В.М., Петров Л.В., Дроздова Т.И., *Там же*, 1986, **26** (6), 766.
36. Лявинец А.С., Червинский К.А., *Каталитическое разложение 2-нонилгидропероксида*, Деп. в ОНИИТЭХим. № 317хп, Черкассы, 1982 (РЖХим., 1982, 13Б1089).
37. Маньковская Н.К., *Синтетические жирные кислоты*, Москва, Химия, 1965.
38. Перченко А.А., *Поверхностно-активные вещества и синтетические жирозаменители*, 1966, (2), 12.
39. А.с. 4283926 СССР. Способ получения синтетических жирных кислот, В.Н. Беленков, К.А. Червинский, И.И. Наконечный, А.С. Лявинец, Л.К. Иванович (СССР) № 1524438; Заявлено 22.07.89; опубл. в Бюл. изобрет, 1990, С № 38, МКИ С 07 С 43/16, 41/08.
40. Лявинец А.С., Червинский К.А., Плужников В.А., *Журн. прикл. химии*, 1990, **63** (7), 1558.

Надійшла до редакції 26 березня 2002 р.

Состав гидропероксидов и их роль в разветвлении цепей при жидкофазном окислении *n*-парафинов

А.С. Лявинец

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
Украина, 58012 Черновцы, ул. Коцюбинского, 2; тел. (03722) 58-48-99

Рассмотрены состав и строение пероксидных соединений, которые образуются при жидкофазном окислении *n*-парафинов, и их роль в иницировании цепей. Показано, что наряду с изомерными моногидропероксидами имеет место накопление β -дигидро- и β -кетогидропероксидов, которые образуются в результате реакции внутримолекулярного продолжения цепей пероксирадикалами. На начальных стадиях процесса бифункциональные пероксиды являются основными разветвляющими агентами. Протекание реакции внутримолекулярного продолжения цепей является одной из причин низкой избирательности по кислотам жидкофазного окисления *n*-парафинов. Рассмотрены основные пути уменьшения ее вклада в общий баланс процесса.

Composition of hydroperoxides and their role in branching of chains of liquid-phase oxidation *n*-paraffins

O.S. Lyavinets

*Chernivtsy National University by Urij Fedkovich,
2, Kotsjubinsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine, Tel. (03722) 58-48-99*

The composition and structure of peroxidic compounds formed at liquid-phase oxidation of *n*-paraffins and their role in initiation of chains has been considered. It has been shown that isomeric monohydroperoxides and β -dihydro- with β -keto hydroperoxides are heaped in parallel. The last are formed as a result of intramolecular continuation of chains by peroxide radicals. At initial stages of process bifunctional peroxides are the basic branching out agents. The course of reaction of intramolecular chains is one of the reasons of low selectivity on acids at liquid-phase oxidation of *n*-paraffins. The basic ways of reduction of its contribution to general balance of process have been considered.

Технология восстановления компрессии в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания без разборки

Величина компрессии в цилиндрах двигателя и давление масла в системе смазки – основные показатели технического состояния двигателя внутреннего сгорания. Снижение компрессии в цилиндрах влияет на ухудшение воспламенения и сгорания горючей смеси. В результате ухудшаются пусковые качества двигателя, его мощностные, экологические и экономические параметры.

В Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины разработана технология восстановления двигателей без разборки, позволяющая повысить компрессию в цилиндрах до номинальных значений при предельном снижении ее до 1,5–2,0 раза относительно паспортных данных.

Технология заключается в напылении на стенки цилиндров металлополимерного покрытия, восстанавливающего отклонения от цилиндричности (конусность, эллиптичность) и повышающего на 1–2 класса чистоту зеркала гильзы. Покрытие обладает уникальными антифрикционными и износостойкими свойствами: трение и износ уменьшаются на 1–2 порядка.

При периодической обработке через 1000 моточасов эксплуатации технология позволяет в несколько раз продлить ресурс двигателя до капитального ремонта.

Технология применяется для восстановления карбюраторных, инжекторных и дизельных двигателей автомобилей и другой техники.

Телефон: 559-71-81

Катализаторы очистки газовых выбросов дизельных двигателей

С.А. Соловьев^а, А. Бейман^б, В.Н. Павликов^в, Е.П. Гарман^в, Я.П. Курилец^а, А.А. Шамрай^в, И.В. Плещак^в

^аИнститут физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16;

^бПенсильванский государственный университет,
США, 16802-2308, Пенсильвания, Университетский Парк,
Академической городок, стр. 405; факс: 814-863-8892;

^вИнститут проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,
Украина, 03142 Киев, ул. Кржижановского, 3; факс: (044) 424-21-31

Представлены результаты исследований синтеза керамических блочных носителей сотовой структуры из кордиерита и разработки на их основе катализаторов очистки газовых выбросов дизельных двигателей. Установлено, что за счет модифицирования вторичного носителя γ -Al₂O₃ оксидами редкоземельных металлов (CeO₂, La₂O₃, Nb₂O₅) можно значительно повысить термическую устойчивость покрытия на основе оксида алюминия. Эти соединения также способствуют расширению "окна бифункциональности" платино-палладий-рутениевых катализаторов. Разработанные катализаторы обеспечивают очистку газовых выбросов от монооксида углерода на 94–98 %, от углеводородов – на 95–99 %, от оксидов азота даже в присутствии избыточных концентраций кислорода – на 76–99 %.

Введение жестких ограничений на содержание токсичных веществ в газовых выбросах автотранспортных средств в США (ULEV-стандарты) и государствах Европейского сообщества (EURO-III) обуславливает необходимость создания новых материалов и технологий очистки отработанных газов двигателей внутреннего сгорания [1–3]. Особо актуальна проблема очистки газовых выбросов дизельных двигателей, в первую очередь от оксидов азота и частиц сажи, для которой в настоящее время еще не найдены оптимальные решения.

В отработанных газах содержится значительное количество кислорода. Это создает благоприятные условия для протекания реакций окисления монооксида углерода и углеводородов, однако снижает эффективность катализаторов в процессе очистки отработанных газов от оксидов азота. Следует учитывать, что дальнейшее совершенствование рабочего процесса в дизельных двигателях повлечет за собой уменьшение концентрации восстановителей в отработанных газах, а также снижение их температуры. Поэтому исследования, направленные на создание каталитических композиций, способных селективно восстанавливать оксиды азота в выхлопных газах в присутствии избыточной концентрации кислорода и характеризующейся высокой активностью, представляют не только теоретический, но и практический интерес.

Наиболее эффективным для очистки газов от оксидов азота в присутствии кислорода является метод, основанный на использовании аммиака в качестве восстановителя (СКВ-процесс). Его достаточно часто применяют для очистки газовых выбросов стационарных дизельных двигателей, энергетических установок

(тепловых электростанций и т. п.). Для обезвреживания газовых выбросов транспортных средств в настоящее время исследуется возможность использования аммиака, получаемого из карбамида. Однако, по мнению специалистов [1, 4], такая технология вряд ли будет широко применяться на практике.

В начале 1990-х годов были опубликованы работы, в которых показана возможность проведения процесса селективного восстановления оксидов азота углеводородами даже при большом избытке кислорода на ионообменных цеолитных катализаторах [5–10]. Рядом автомобилестроительных фирм запатентованы каталитические системы, способные восстанавливать оксиды азота в окислительной атмосфере [11, 12].

Наиболее активными среди катализаторов этого типа являются медьзамещенные цеолиты, в присутствии которых высокая степень восстановления оксидов азота углеводородами (до 100 %) достигается при температуре порядка 500 °C [5, 8, 9]. Реакция восстановления оксидов азота на цеолитных катализаторах высокоселективна. Необходимое для ее протекания количество углеводородов лишь немного превышает стехиометрическое [6].

В качестве восстановителя наиболее часто используют пропан или пропилен [5–7], хотя авторами работы [9] показано, что активность окисленных углеводородов (спиртов, альдегидов и др.) примерно такая же, как и пропилен. При использовании этилена реакция восстановления протекает при более низкой температуре – 250–300 °C [8]. Результаты этих работ могут иметь прикладное значение для процессов очистки отработанных газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС), поскольку этилен содержится в выхлопных

газах дизелей в количестве, необходимом для восстановления оксидов азота. Отличительной особенностью ионообменных цеолитных катализаторов является их относительная дешевизна, так как они не содержат платиновых металлов. Однако следует учитывать, что в процессах глубокого окисления цеолитные катализаторы по производительности значительно уступают таковым на основе платиновых металлов [13, 14]. Поэтому для использования цеолитных катализаторов на практике потребуются нейтрализаторы значительных габаритных размеров.

Анализ литературных данных показывает, что катализаторы на основе платины способны обеспечивать конверсию оксидов азота в отработанных газах не более чем на 10–15 %, поскольку концентрация кислорода в них намного выше, нежели у восстановителей [1, 4]. За счет обеспечения поступления из камеры сгорания в нейтрализатор большего количества углеводородов, что достигается соответствующей регулировкой двигателя, можно повысить степень очистки от оксидов азота, но не более чем до 25–30 % [1].

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленных на повышение эффективности катализаторов на основе благородных металлов в процессе обезвреживания отработанных газов дизельных двигателей.

В реакциях восстановления оксидов азота углеводородами наиболее активными являются платиновые катализаторы, а монооксидом углерода – палладиевые [13, 15]. Поэтому следует ожидать, что наибольший эффект очистки отработанных газов дизельных двигателей, содержащих CO и C_mH_n , может быть достигнут при использовании комбинированных платино-палладиевых катализаторов определенного состава. В нем должно учитываться реальное соотношение концентраций компонентов газовых выбросов с восстановительными (монооксид углерода, углеводороды) и окислительными (оксиды азота, кислород) свойствами. Увеличить скорость окислительно-восстановительных процессов с участием оксидов азота можно за счет промотирования платино-палладиевых катализаторов родием или рутением [13, 14], которые характеризуются наибольшей активностью и селективностью среди металлов платиновой группы в отношении данных реакций.

За счет введения добавок некоторых оксидов редкоземельных элементов (ОРЗЭ) можно регулировать каталитические свойства металлов платиновой группы. Наиболее подробно исследовано влияние ОРЗЭ на свойства платины в катализаторах газоочистки [16, 17]. Установлено, что при введении в состав катализатора оксидов церия стабилизируется платина в окисленном состоянии в виде соединений типа $\text{PtO}_x \cdot \text{Me}_n\text{O}_m$. Данный процесс приводит к увеличению как производительности катализатора, так и термической устойчивости активного компонента, что весьма существенно

для катализаторов нейтрализации отработанных газов ДВС. В работах [18–20] отмечена повышенная активность палладиевых катализаторов, содержащих оксиды лантана и церия, в ряде окислительно-восстановительных реакций. Этот эффект обычно связывают с увеличением емкости катализатора по кислороду (OSC) за счет протекания реакции между палладием и твердыми растворами ОРЗЭ, но детальный механизм этого явления не ясен. В некоторых случаях наблюдаемый эффект OSC был настолько значительным, что представляется возможным использовать его для решения практических задач очистки газов от оксидов азота путем восстановления их углеводородами в избытке кислорода [18, 20]. Поэтому модифицирование катализаторов на основе платиновых металлов ОРЗЭ может увеличить эффективность таких каталитических композиций в реакциях восстановления оксидов азота при значительной концентрации кислорода.

Обычно в каталитических нейтрализаторах дизельных двигателей рабочая температура относительно невысокая – до 400–500 °С. Но в условиях повышенных нагрузок, а также в режимах, которые характеризуются увеличенным выбросом несгоревших компонентов моторного топлива, в нейтрализаторах возможно повышение температуры до 700–800 °С. В связи с этим при разработке каталитических нейтрализаторов отработанных газов автотранспортных средств одной из главных задач является обеспечение достаточной термической устойчивости пористой структуры поверхности при повышенных нагрузках на катализатор.

Наиболее перспективной основой катализаторов очистки отработанных газов ДВС являются керамические блочные матрицы сотовой структуры. В то же время исходные блочные носители, которые обычно изготавливают из кордиерита, имеют, как правило, удельную поверхность, не превышающую 0,5 м²/г. Этот фактор усложняет как нанесение активного компонента, так и обеспечение его дисперсности, отвечающей определенным параметрам, на поверхности катализатора. Для создания необходимой пористой структуры на поверхности исходных матриц из керамических материалов применяют метод нанесения вторичного носителя в виде термически и химически устойчивых оксидов или других систем, отличающихся развитой удельной поверхностью. По ряду физико-химических характеристик одним из наиболее перспективных материалов, который может быть применен в качестве вторичного носителя, является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако при температуре выше 600 °С данная форма оксида алюминия переходит в другие кристаллические модификации, которые характеризуются значительно меньшей удельной поверхностью. Оксиды La, Y, Ce и некоторых других редкоземельных элементов способны повышать температуру фазового перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в иные кристаллические модификации с меньшей

удельной поверхностью [21]. Это связывают с образованием высокодисперсных многокомпонентных оксидных систем шпинельного типа. Вместе с тем влияние на указанный процесс различных ОРЗЭ существенно отличается..

В настоящей работе исследования проведены на образцах керамических блоков сотовой структуры из синтетического кордиерита, который был предварительно синтезирован из смеси природных минералов в виде талька, каолинита и оксида алюминия. Исходные минералы подвергли совместному мокрому помолу в шаровой мельнице до образования гомогенной смеси с размером частиц 3–5 мкм. После помола шликер обезвоживали до остаточной влажности 12–15 %, полученную массу экструдировали на вакуум-прессе до брикетов в виде стержней диаметром 5 мм. После сушки при 150 °С брикеты обжигали в течение 4 ч при температуре 1340 °С. Спеки измельчали путем сухого помола в шаровой мельнице до порошка с максимальным размером частиц 20–25 мкм. После смешивания с пластификатором керамическую массу экструдировали для получения полуфабрикатов блоков сотовой структуры. Окончательную термическую обработку керамических блоков проводили при температуре 1320 °С в течение 2 ч. Некоторые свойства полученных керамических носителей катализаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства полученных носителей катализаторов

<i>Керамический материал</i>	
Открытая пористость, %	22–24
Плотность, г/см ³	1,90
Температурный коэффициент расширения 20–800 °С, °С·10 ⁻⁶	1,0–1,2
Предельная рабочая температура, °С	1200
<i>Керамический блок</i>	
Размеры блока, мм	
цилиндрического	$d = 95–100, h = 100–200$
эллиптического	$d_t = 80, d_b = 170, h = 100–200$
Количество каналов в поперечном сечении на 1 см ²	49
Размеры канала, мм	1,0
Толщина перемычки между каналами, мм	0,2
Удельный вес, г/см ³	0,7
Прочность при сжатии, МПа	
вдоль каналов	26
поперек каналов	15

Вторичным носителем служил γ -Al₂O₃, стабилизированный смесью ОРЗЭ (CeO₂, La₂O₃, Nb₂O₃). Использовали соотношение компонентов в смеси ОРЗЭ, обеспечивающее наибольший эффект повышения термостабильности пористой структуры оксида алюминия. В табл. 2 приведены данные, характеризующие порис-

тую структуру керамических блочных матриц сотовой структуры в зависимости от состава вторичного носителя и температуры термической обработки. Величину удельной поверхности образцов определяли по тепловод десорбции аргона.

Таблица 2. Генезис удельной поверхности керамических блочных матриц в зависимости от температуры термической обработки

Номер образца	Вторичный носитель, модифицирующие добавки	Удельная поверхность (м ² /г) при температуре термообработки (°С):			
		550 °С	760 °С	900 °С	1100 °С
1	6 % Al ₂ O ₃	8,2	4,6	2,1	0,6
2	10 % Al ₂ O ₃	12,2	7,9	3,3	1,0
3	14 % Al ₂ O ₃	16,5	9,1	4,2	1,3
4	13 % Al ₂ O ₃ + ОРЗЭ	14,2	12,1	9,3	3,0
5	12 % Al ₂ O ₃ + ОРЗЭ	12,0	11,0	9,0	3,0

Из табл. 2 видно, что независимо от содержания оксида алюминия повышение температуры термической обработки образцов до 760 °С снижало удельную поверхность покрытия в 1,7–1,8 раза, до 900 °С – почти в 4 раза (образцы 1–3). При введении в состав покрытия из оксида алюминия модифицирующей добавки в виде ОРЗЭ (образцы 4, 5) термическая стабильность пористой структуры значительно повышалась.

Таким образом, вторичный носитель оксид алюминия, стабилизированный ОРЗЭ, обеспечивает формирование покрытия на керамических блочных матрицах с сотовой структурой, которое характеризуется развитой удельной поверхностью и термической устойчивостью до 900 °С.

Опытные образцы керамических блочных матриц сотовой структуры с предварительно нанесенным покрытием из оксида алюминия, модифицированного редкоземельными металлами, были использованы для изготовления платино-палладий-рутениевых катализаторов с общим содержанием благородных металлов 2,6 г/кг при следующем соотношении компонентов: Pt:Pd:Ru = 2:1:0,2.

Каталитическое покрытие формировали путем последовательного нанесения платиновых металлов. Режим термической обработки подбирали с учетом протекания реакций взаимодействия платиновых металлов с ОРЗЭ, что, согласно данным работ [16, 19], обеспечивало их стабилизацию на поверхности катализатора в виде Meⁿ⁺ и увеличивало термическую устойчивость.

Натурные испытания активности опытных образцов катализаторов проводили на моторном стенде Лаборатории горения Пенсильванского государственного университета (США). Использовали одноцилиндровый дизельный двигатель непрямого впрыска с рабочим объемом 0,9 л. При скорости вращения двигателя 2200 об/мин номинальная мощность составляла 11,2 кВт. Каталитический блок объемом 0,9 л был установ-

лен в трубопроводе выхлопа в специальной кассете, предоставленной компанией "Johnson-Matthey". Среднее значение объемной скорости газового потока составляло 100 тыс. ч⁻¹. Испытания были проведены в реальном режиме работы двигателя. Результаты исследований представлены табл. 3.

Таблица 3. Результаты испытаний катализаторов

Температура, °С	Степень очистки (%) от		
	СО	NO _x	C _x H _y
170	0	30	2
230	9	42	10
280	62	42	40
370	95	95	90
420	96	99	95
450	97	99	99

Из табл. 3 следует, что процесс очистки начинается при температуре 170 °С, а при 420–450 °С достигается практически полное превращение всех удаляемых компонентов. Особое внимание обращает на себя высокая степень очистки газовых выбросов от оксидов азота, поскольку объемная концентрация кислорода в выбросных газах дизельного двигателя находится в пределах 4–6 %.

Продолжительные испытания показали, что со временем эффективность очистки снижается вследствие осаждения частиц сажи: при температуре, развивающейся в нейтрализаторе, сажа не сгорает, а катализатор постепенно насыщается углеродом.

На моторных стендах ПО "Завод им. Малышева" (г. Харьков) были проведены испытания системы каталитической нейтрализации с удалением сажи из отработавших газов дизельного двигателя. Для этого перед каталитическим нейтрализатором устанавливали сажевый фильтр, выполненный в виде блока сотовой структуры из кордиерита с попеременно закрытыми ячейками, что обеспечивало фильтрацию сажи на стенках блока. После забивки сажевого фильтра поток отработанных газов переключали на свежий фильтр, установленный параллельно.

Использовали двухцилиндровый двигатель 2ДТ с рабочим объемом 1,0 л. Объем каталитического блока соответствовал величине рабочего объема двигателя и составлял 1,0 л. Эффективность работы катализатора оценивали по снижению концентрации монооксида углерода и оксидов азота.

Результаты испытаний обобщены и представлены в виде диаграммы (рисунок), из которой видно, что сажевый фильтр обеспечивает уменьшение концентрации сажи в среднем на 65 %. Такая степень очистки от сажи достаточна для устойчивой работы катализатора.

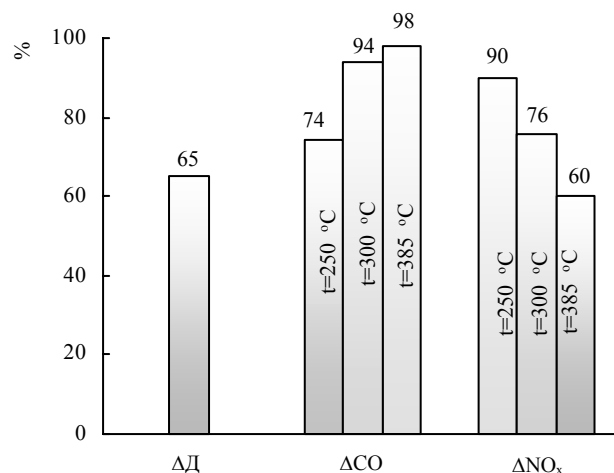


Рис. Степень очистки (%) отработавших газов двигателя 2ДТ при установке сажевого фильтра: ΔD – снижение уровня дымности; ΔCO – уменьшение концентрации монооксида углерода; ΔNO_x – снижение концентрации оксидов азота

С повышением температуры степень очистки газов от монооксида углерода растет и при 300–385 °С катализатор обеспечивает практически полное окисление этой примеси. В процессе очистки от оксидов азота отмечено некоторое снижение эффективности катализатора при повышении температуры. Это может быть связано с тем, что при увеличенных нагрузках на двигатель происходит как повышение температуры отработавших газов, так и увеличение содержания кислорода, объемная концентрация которого у данного типа двигателя достигает 8–10 %.

Таким образом, показано, что за счет введения модифицирующих добавок в виде ОРЗЭ можно значительно повысить термическую устойчивость вторичного носителя на основе γ-Al₂O₃. Эти соединения также способствуют расширению "окна бифункциональности" платино-палладий-рутениевого катализатора в процессе очистки газовых выбросов ДВС, что проявляется в достижении высокой степени очистки от NO_x даже при избыточной концентрации кислорода.

Работа выполнена при поддержке Научно-Технологического Центра в Украине (проект № 1586).

Литература

1. Фаррауто Р.Дж., Хек Р.М., *Кинетика и катализ*, 1998, **39** (5), 646.
2. Berndt M., Landri P. *Catal. Toyday*, 2002, **75**, 17.
3. Fino D., Russo N., Badini C. *EuropaCat-V, Sept.2001*, Limerick, Ireland, Abstracts, Book 3., 7.P-07.
4. Heck R., Farrauto R., *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Tehnology*, Now-York, Van Nostrand Reinhold, 1995.
5. Iwamoto M.I., Yahiro H., Shundo S. et al., *Appl. Catal. B.*, 1991, **69** (2), 15.

6. Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M. et al., *Ibit*, 1990, **64**, (1), 1–4.
7. Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M. et al., *Ibit*, 1991, **75** (1), 1.
8. Sato S., Yu-u Y., Yahiro H. et al., *Ibit*, 1991, **70** (1), 1.
9. Montreni C.N., Shelef M., *Ibit*, 1992, **1** (1), 1.
10. Орлик С.Н., *Теорет. и эксперим. химия*, 2001, **37** (3), 133.
11. Held W., Ronig A., *Pat.*, 3642018 A1, DE, Publ. 25.06.87.
12. Kramer R., Weser W., Hoffman E. et al., *Pat.*, 3735151 A1 DE, Publ. 21.04.88.
13. Akama H., Matsushita K., *Catal. Surv. Jap.*, 1999, (3), 139.
14. Iwamoto M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 23.
15. Rashidzadeh M., Peyrovi M.H., Mondegarian R., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 2000, **69** (1), 115.
16. Дроздов В.А., Цырульніков П.Г., Пестряков А.Н. и др., *Кинетика и катализ*, 1988, **29** (2), 484.
17. Дроздов В.А., Григорьев Е.И., Колосов П.Е. и др., *Там же*. 1988, **30**, (2), 422.
18. Yao H.C., Yo Yao Y.F., *J. Catal.*, 1984, **86** (2), 254.
19. Takeshi Miki, Takao Ogawa, Masaaki Haneda, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94** (9), 6464.
20. Tuti S., Pepe F., Pietrogiaconu D. et al., *EuropaCat-V. Sept.2001*, Limerick, Ireland, Abstracts, Book 3, 7-P-68.
21. Иванова А.С., Мороз Э.М., Полякова Г.А., *Кинетика и катализ*, 1994, **35** (5), 786.

Поступила в редакцию 17 июля 2002 г.

Каталізатори очистки газових викидів дизельних двигунів

С.О. Соловійов^а, А. Бейман^б, В.М. Павліков^в, Є.П. Гармаш^г, Я.П. Курилець^а, О.А. Шамрай^г, І.В. Плєскач^г

^а Інститут фізическої хімії ім.Л.В.Писаржевського НАН України,
Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-6216;

^б Пенсильванський державний університет,
США, 16802-2308, Пенсільванія, Університетський Парк,
Академічне містечко, будівля 405; факс: 814-863-8892;

^г Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
Україна, 03142 Київ, вул. Кржижанівського, 3; факс: (044) 424-21-31

Наведено результати досліджень синтезу керамічних блочних носіїв сотової структури із кордієриту і розробки на їх основі каталізаторів очистки газових викидів дизельних двигунів. Встановлено, що за рахунок модифікування вторинного носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидами рідкісноземельних металів (CeO_2 , La_2O_3 , Nb_2O_5) можна істотно підвищити термічну стійкість покриття на основі оксиду алюмінію. Ці сполуки також сприяють розширенню "вікна біфункціональності" платино-паладій-рутенієвих каталізаторів. Розроблені каталізатори забезпечують очистку газових викидів від монооксиду вуглецю на 94–98 %, від вуглеводнів – на 95–99 %, від оксидів азоту навіть за наявності надлишкових концентрацій кисню – на 76–99 %.

Diesel gaseous exhaust clearing catalysts

S.A. Soloviov^a, A. Boehman^b, V.N. Pavlikov^c, E.P. Garmash^c, J.P. Kurilets^a, A.A. Shamray^c, I.V. Pleskach^c

^aL.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
31, Prosp. Nauky, Kyiv, 03039, Ukraine, Fax: (044) 265-6216;

^bThe Pennsylvania State University, 405 Academic Activities Bldg. University Park,
PA 16802-2308, USA, Fax: 814-863-8892;

^cI.M. Francevich Institute for Problems of Materials Science National Academy of Sciences of
Ukraine,
3, Krzhizhanovsky Str., Kyiv, 03142, Ukraine; Fax: (044) 444-2131

The results of investigations on synthesis of ceramic monolytic carriers with cellular structure from cordierite and development on their basis of catalysts for diesel gaseous exhausts clearing are given. It has been ascertained that due to the modifying of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a secondary carrier by oxides of rare-earth metals (CeO_2 , La_2O_3 , Nb_2O_5) it is possible to increase essentially thermal stability of an aluminum oxide coat. These compositions also promote expansion of "bifunctionality window" of platinum-palladium-ruthenium catalysts. The results of bench tests have shown that the developed catalysts provide clearing gaseous exhausts from carbon monoxide up to 94–98 %, from hydrocarbons on 95–99 %, from nitrogen oxides up to 76–99 % even at the presence of oxygen excess concentrations.

Вплив лужноземельних промоторів на фізико-хімічні властивості Fe-Te-Mo-O_x-катализатора

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький

Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. Степана Бандери, 12; факс: (0322) 74-43-00

В установці проточного типу з імпульсною подачею реакційної суміші вивчено вплив ступеня відновлення Fe-Te-Mo-O_x-катализатора, промотованого BaCl₂, ізобутиленом або бутеном-1, а також сумішшю ізобутилен + NH₃, на його каталітичні властивості в реакціях окиснення та окиснювального амонілізу. Встановлено, що NH₃ блокує центри глибокого окиснення олефіну та гальмує швидкість перетворення останнього. Промотор, введений до складу катализатора, блокує сильні кислотні центри та збільшує швидкість стадій відновлення і реокиснення катализатора.

Активність і селективність гетерогенних оксидних катализаторів парціального окиснення вуглеводнів та їх похідних, як відомо, залежить від рухливості поверхневого кисню та поверхневої кислотності катализатора.

Вперше зв'язок поверхневої кислотності катализаторів з їх активністю в реакції окиснення метанолу був відзначений у роботі [1]. З силою кислотних центрів корелюється також активність гетерогенних катализаторів кислотно-основних реакцій [2]. Цей зв'язок спостерігали і в інших роботах [3, 4]. Вважається, що кислотні центри поверхні беруть участь у процесі активації органічного реагенту шляхом утворення перехідного комплексу між останнім і кислотним центром поверхні катализатора. Як сама поверхня, так і поверхневі кислотні центри є неоднорідними, тому вони можуть хемосорбувати реагенти з різною міцністю утвореного зв'язку. В роботах [3, 4] показано, що на сильних кислотних центрах може відбуватися міцна незворотна хемосорбція органічних реагентів з утворенням продуктів розкладу молекул та їх повного окиснення. Отже, для підвищення селективності процесу парціального (неповного) окиснення потрібно заблокувати сильні кислотні центри або центри незворотної хемосорбції реагентів. У разі кислотних центрів кращим блокуючим агентом можуть бути лужні або лужноземельні елементи. Позитивні результати отримують у разі використання лужноземельних елементів, тому що лужні блокують і центри парціального окиснення [5].

У табл. 1 наведено селективність процесу та вихід метакрилонітрилу (МАН) на оптимальних Fe-Te-Mo-O_x-катализаторах, промотованих лужноземельними елементами. З табл. 1 видно, що промотори значно підвищують вихід МАН на поданий олефін в наслідок підвищення селективності за нітрилом. Максимальний вихід за наведених умов отримано на катализаторі, промотованому барієм у співвідношенні Ba/Mo = 0,1:0,5. Досліджуючи процес сумісного окиснювального амонілізу ізобутилену до МАН і окиснювального дегідрування бутену-1 до дивінілу, ми зупинились на промотованому барієм катализаторі.

Таблиця 1. Селективність (S) та вихід (B) метакрилонітрилу на різних за складом Fe-Te-Mo-O_x-катализаторах, промотованих лужноземельними катіонами (N – відношення Me/Mo, T = 643 K; V_{об} = 0,42 см³/с; реактор імпульсний, V_{ім} = 6,2 см³; V_п = 0,56 см³/с; склад реакційної суміші (мол. частка, %): iC₄H₈ – 2,0; O₂ – 5,0; NH₃ – 3,0 у гелії)

N	Промотор									
	Be		Mg		Ca		Sr		Ba	
	S, %	B, %	S, %	B, %	S, %	B, %	S, %	B, %	S, %	B, %
0,01	75,5	74,1	49,0	33,5	84,1	83,1	58,1	57,4	58,2	54,8
0,02	76,1	75,2	47,3	39,8	74,0	73,8	67,9	67,1	85,2	83,5
0,05	81,2	80,1	61,2	60,2	64,4	63,6	67,4	66,5	89,5	88,8
0,10	82,7	81,5	54,9	54,3	81,9	81,3	86,5	85,6	91,8	91,5
0,50	86,0	85,3	74,9	70,7	72,6	78,3	82,6	81,9	90,8	90,0

Активність і селективність Fe-Te-Mo-O_x-катализатора у парціальному окисненні ізобутилену залежить від ступеня його відновлення. Найкращі результати за виходом метакролеїну (МА) одержують на незначно відновленому Fe-Te-Mo-O_x-катализаторі, фазовий склад якого залежить від вмісту олефіну в повітрі і формується за мол. часток останнього 2–5 % [4]. На рис. 1 наведено залежність каталітичних властивостей Fe-Te-Mo-O_x-катализатора, не промотованого Ba, від ступеня його відновлення ізобутиленом. Відновлення катализатора здійснювали подачею імпульсів об'ємом 5,5 см³ з концентрацією у мол. частках олефіну 2 %. В перших імпульсах (до п'яти включно) каталітичні властивості визначали після кожної подачі відновлюючої суміші (BC), а в подальшому через кожні 5 імпульсів. У кожному досліді розраховували:

- кількість продуктів реакції та швидкість їх утворення;
- кількість ізобутилену, поглинутого поверхнею, за різницею між поданим, перетвореним та проскоченим за межу з реактора;
- кількість вилученого з катализатора кисню (за продуктами окиснення);
- швидкість реокиснення катализатора під час подачі окиснювальної суміші (OC), що вводили після 20 імпульсів BC.

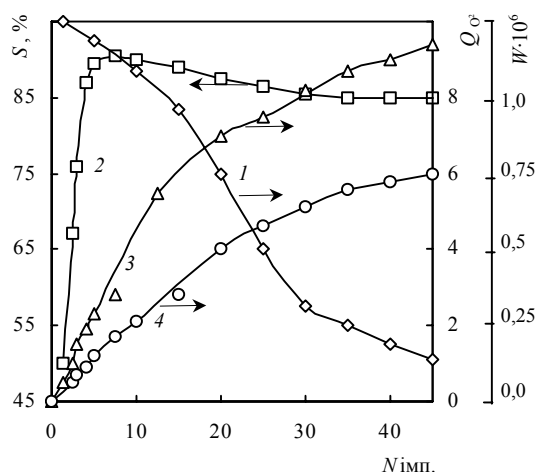


Рис. 1. Відновлення вихідного Fe-Te-Mo-O_x-катализатора ізобутиленом та його реокиснення киснем в імпульсній установці ($V_{\text{имп}} = 1 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$; $\Sigma S_{\text{кат}} = 5 \text{ м}^2$;

$T = 653 \text{ К}$). Тут і на рис. 3: 1 – швидкість відновлення, моль/(м²·с); 2 – селективність за МА; 3, 4 – відповідно кількість (θ) вилученого (відновлення) та поглинутого (реокиснення) моношарів кисню, враховуючи, що на 1 м² поверхні знаходяться 0,238 см³ кисню (за [6])

Ступінь відновлення визначали за кількістю утворених продуктів окиснення враховуючи, що катализатор містить оксиди MoO₃, Fe₂O₃, TeO₂ та BaO у відповідності до співвідношення цих елементів у цьому зразку катализатора. З одержаних результатів (рис. 1) видно, що з відновленням контакту активність катализатора значно зменшується. Після подачі 45 імпульсів ВС конверсія ізобутилену знижувалась з 97 до 9 %, швидкість окиснення – з $1,2 \cdot 10^{-6}$ до $0,16 \cdot 10^{-6}$ моль/(м²·с), а селективність за МА в перших імпульсах зростає з 50 до 93 %, а потім стабілізувалась на рівні 83 %. Максимум селективності (93 %) спостерігався за ступеня відновлення катализатора 4–5 %, що підтверджує висновок, зроблений у роботі [4]. Підвищення селективності під час перших імпульсів ВС пов'язане з десорбцією з поверхні катализатора активних форм хемосорбованого кисню (O₂⁻, O⁻), який бере участь у повному окисненні олефіну.

Після імпульсивної подачі ВС у реактор імпульсно вводили ОС і визначали кількість незворотно хемосорбованого ізобутилену в розрахунку на одержаний CO₂. Встановлено, що утворення CO₂ припинилось після подачі 5 імпульсів ОС. У разі маси катализатора 0,5 г і його вихідної питомої поверхні 5,23 м²/г кількість CO₂ становила 0,18 см³ (у перерахунку на ізобутилен – 0,045 см³), а з урахуванням величини питомої хемосорбції ізобутилену – 0,096 см³/м у разі щільної упаковки молекул останнього [6], кількість незворотно хемосорбованого олефіну досягала 18 % від мономеру.

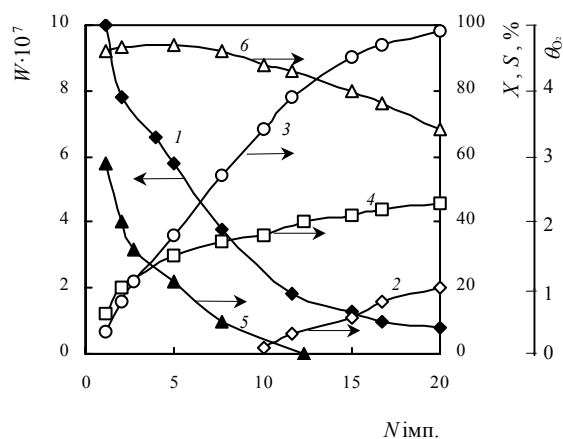
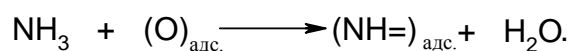


Рис. 2. Відновлення сумішшю ізобутилен + NH₃ (1:1) та реокиснення киснем Fe-Te-Mo-O_x-катализатора в імпульсній установці ($V_{\text{имп}} = 1 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$; $\Sigma S_{\text{кат}} = 5 \text{ м}^2$; $T = 653 \text{ К}$): 1 – швидкість відновлення, моль/(м²·с); 2 – селективність за МА; 3, 4 – відповідно кількість вилученого (ВС) та поглинутого (ОС) поверхню моношарів кисню (θ); 5 – конверсія NH₃ до N₂; 6 – селективність за МА

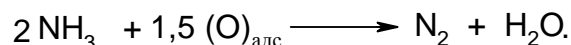
Відновлення непротонованого барієм Fe-Te-Mo-O_x-катализатора ВС, що містить NH₃ (ізобутилен:NH₃ = 1:1), наведено на рис. 2. У цьому разі в перших імпульсах ВС МАН не утворювався. Основним продуктом реакції є МА, селективність за ним становила 93 %, утворювалось багато N₂, вихід СО і СО₂ був незначним.

Відновлення цього катализатора ВС, яка не містить NH₃, показало (рис. 1), що в перших імпульсах ВС селективність за МА досягла 50 % з утворенням великої кількості продуктів повного окиснення. У наступних імпульсах селективність за МА поступово зростає і після 20 імпульсів становила 87 %.

Отже, дослідженнями встановлено, що NH₃ у складі ВС значно гальмує реакції утворення продуктів глибокого окиснення. Очевидно, аміак блокує сильні кислотні центри та зв'язує активні форми кисню, які знаходяться в адсорбованому стані на поверхні катализатора:



З аналізу продуктів реакції видно, що на початкових стадіях процесу NH₃ може окиснюватися аж до азоту:



Згідно з результатами аналізу реакційної суміші в першому імпульсі ВС отримано 0,147 см³ N₂. За стехіометрією реакції на його утворення пішло $0,147 \cdot 2 = 0,294 \text{ см}^3$ NH₃. Враховуючи об'єм поданого NH₃ у першому імпульсі ВС, 60 % NH₃ прореагувало з утворенням N₂. У наступних імпульсах ВС (рис. 2) вихід N₂ знижувався і у 12-му імпульсі знайдено лише його сліди. Утворення МАН почалось лише з 10-го імпульсу, тобто тоді, коли NH₃ вже практично не окиснювався.

У зв'язку з тим що зі збільшенням ступеня відновлення поверхневого шару каталізатора селективність процесу за МА (рис.1) зростає, можна припустити, що в реакції утворення продукту парціального окиснення бере участь кисень кристалічної ґратки поверхні, а через те що з відновленням глибинних шарів контакту активність значно знижується, можна вважати, що заповнення вакансій у поверхневому шарі шляхом дифузії кисню кристалічної ґратки відбувається з меншою швидкістю порівняно зі швидкістю реакції окиснення. Очевидно, їх заповнення в стаціонарному режимі відбувається за рахунок кисню газової фази.

З аналізу результатів одержаних під час відновлення ізобутиленом (K_0') та сумішшю ізобутилену з NH_3 (K_0) непромотованого Fe-Te-Mo- O_x -каталізатора видно (табл. 2), що на початкових стадіях процесу NH_3 значно гальмує реакцію окиснення. Так, у першому випадку в 1-му імпульсі ВС прореагувало $0,6 \text{ см}^3$ ізобутилену, в другому – $0,26 \text{ см}^3$. Оскільки швидкості перетворення ізобутилену за цих умов не є однаковими, то кількості вилученого кисню після 20 імпульсів різні. У першому випадку вилучено $5,5 \text{ см}^3 O_2$ (табл. 2) (4,8 моношарів), а у другому – лише $2,8 \text{ см}^3$. З погляду на значне сповільнення швидкості окиснення ізобутилену зі збільшенням ступеня відновлення каталізатора у 20-му імпульсі швидкості на K_0 та K_0' практично зрівнюються.

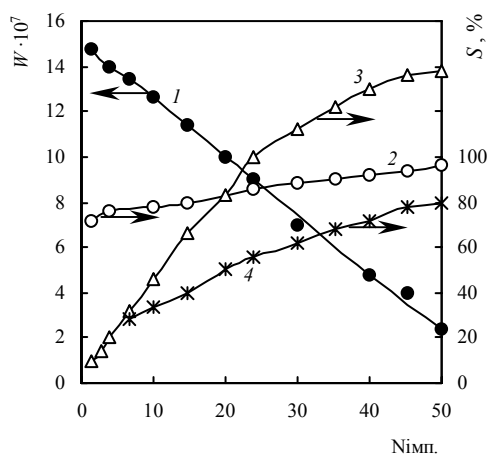


Рис. 3. Відновлення Fe-Te-Mo- O_x -каталізатора, промотованого $BaCl_2$ ($Ba/Mo = 0,2$) сумішшю та $C_4H_8 + NH_3$ (1:1), в імпульсній установці ($V_{имп} = 1 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$; $\Sigma S_{кат} = 5 \text{ м}^2$; $T = 653 \text{ К}$)

Результати відновлення Fe-Te-Mo- O_x -каталізатора, промотованого $BaCl_2$, оптимальною за виходом МАН (співвідношення $Ba:Mo = 0,2$) сумішшю ізобутилен : NH_3 (1:1), подано на рис. 3. Видно, що у цьому разі швидкість перетворення ізобутилену в перших імпульсах ВС зростає, а згодом постійно знижувалась від імпульсу до імпульсу. Можна передбачити, що внаслідок часткового відновлення з першими імпуль-

сами ВС каталізатор набуває найактивнішого складу поверхневого шару реакції. З подальшим збільшенням ступеня відновлення його активність значно знижувалась, що, зазначено у роботі [4]. Селективність за МАН у цьому разі зросла від 65 до 96 % під час переходу від 1-го до 50-го імпульсу. Різкого збільшення селективності в перших імпульсах, як це мало місце на непромотованому каталізаторі у разі його відновлення ізобутиленом (рис. 1) або відсутності МАН у перших імпульсах ВС, якщо відновлення здійснювали сумішшю ізобутилен + NH_3 , не спостерігалось. Ці розбіжності можна пояснити тим, що промотор блокує сильні кислотні центри поверхні, на яких утворюються продукти глибокого окиснення олефіну (рис. 1) або NH_3 (рис. 2).

У разі реокиснення відновленого каталізатора киснем ОС ступінь реокиснення Q_{O_2} є меншим за ступінь відновлення. Можна припустити, що ця стадія реокиснення буде лімітуючою в процесі, як це спостерігалось у роботі [4]. Якщо порівняти стадії реокиснення на вихідному Fe-Te-Mo- O_x -каталізаторі (рис. 2) та промотованому $BaCl_2$ зразку (рис. 3), то на першому з них за 20 імпульсів ОС поглинуть 2,3 моношари кисню, а на другому – 5 моношарів. У стадії відновлення за такий саме час на першому каталізаторі (рис. 2) прореагувало 5 моношарів O_2 , на другому – 8 (рис. 3). Отже, промотор значно прискорює стадії відновлення і реокиснення каталізатора.

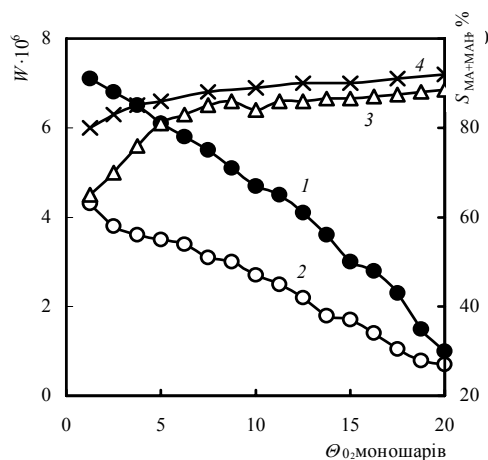


Рис. 4. Залежність каталітичних властивостей Fe-Te-Mo- O_x -каталізатора, промотованого $BaCl_2$ ($Ba/Mo = 0,2$), від ступеня його відновлення ізобутаном (1 і 3) та сумішшю $iC_4H_8 + NH_3$ (1:1) (2 і 4): 1, 2 – швидкість перетворення ізобутану; 3 – селективність за МА; 4 – селективність за МАН в імпульсній установці ($V_{имп} = 1 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$; $\Sigma S_{кат} = 5 \text{ м}^2$; $T = 653 \text{ К}$)

На рис. 4 наведено залежність каталітичних властивостей оптимального Fe-Te-Mo- O_x -каталізатора, промотованого $BaCl_2$ ($Ba:Mo = 0,2$), від ступеня його відновлення чистим ізобутиленом і сумішшю ізобутилену з NH_3 ($iC_4H_8:NH_3 = 1:1$). У цих дослідях постійними підтримували умови реакції і концентрацію ізобутилену в ВС, тобто NH_3 замінювали на відповідний об'єм

гелію у разі відновлення ізобутиленом. З одержаних результатів видно (рис. 4), що аміак блокує не лише центри глибокого окиснення, про що свідчить збільшення селективності за продуктами парціального окиснення (МА або МАН), але й центри селективного перетворення олефіну. За однакового ступеня відновлення каталізатора швидкість перетворення ізобутилену за наявності NH_3 приблизно у 2 рази менша, ніж без останнього. У разі вищого ступеня відновлення ця різниця дещо зменшувалась. Селективність за МА або МАН зростала зі збільшенням ступеня відновлення, особливо це помітно на початкових стадіях процесу.

У табл. 2 наведено результати відновлення та реокиснення непротованого та протованого $\text{BaCl}_2\text{-Fe-Te-Mo-O}_x$ -каталізатора. У 1-му імпульсі ВС на непротованому каталізаторі МАН не утворювалась, у 20-му імпульсі селективність за МАН була також невисокою (мол. часток 30 %). У 1-му імпульсі ВС об'єм прореагованого ізобутилену та швидкість його перетворення під час відновлення цього каталізатора чистим ізобутиленом більші, ніж під час відновлення сумішшю $\text{iC}_4\text{H}_8 + \text{NH}_3$, вищою є також швидкість перетворення кисню, якщо NH_3 не подається в зону реакції.

На протованому BaCl_2 каталізаторі (K_3) МАН утворювався, починаючи з 1-го імпульсу ВС з селективністю 70 % (рис. 3), яка поступово зростала і у 20-му імпульсі досягала 80 %, а у 50-му – 94 %. Швидкість утворення МАН під час перетворення ізобутилену на цьому каталізаторі як у 1-му, так і у 20-му імпульсі була більшою, ніж на K_1 та K_2 (табл. 2). Більшою була також і швидкість перетворення кисню як під час відновлення, так і реокиснення каталізатора. Особливо висока різниця в стадіях реокиснення каталізатора спостерігалась у 20-му імпульсі у разі відновлення каталізаторів сумішшю $\text{iC}_4\text{H}_8 + \text{NH}_3$. Отже, можна зробити висновок, що промотор значно збільшує швидкість стадії реокиснення каталізатора, яка згідно з одержаними результатами (табл. 2) є лімітуючою – швидкість стадії реокиснення на всіх досліджених каталізаторах є меншою порівняно зі стадією відновлення.

На рис. 5 наведено результати, одержані під час відновлення і реокиснення непротованого Fe-Te-Mo-O_x -каталізатора бутеном-1. У зв'язку з низькою швидкістю процесу за температури 653 К дослідження проводили за вищої температури – 673 К. Видно, що в перших (1–3) імпульсах ВС швидкість перетворення олефіну дещо зростала від $3 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ моль/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$), а потім поступово зменшувалась: у 20-му імпульсі $W = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$). При цьому зростала і селективність за бутадіеном-1,3. Збільшення швидкості у перших імпульсах ВС можна пояснити формуванням оптимального за фазовим складом поверхневого шару каталізатора. Для порівняти швидкості відновлення цього каталізатора ізобутиленом (рис. 1) та бутеном-1 (рис. 5) можна зробити висновок, що порівняно з ізобутиленом бутеном-1 має значно нижчі відновлюючі властивості.

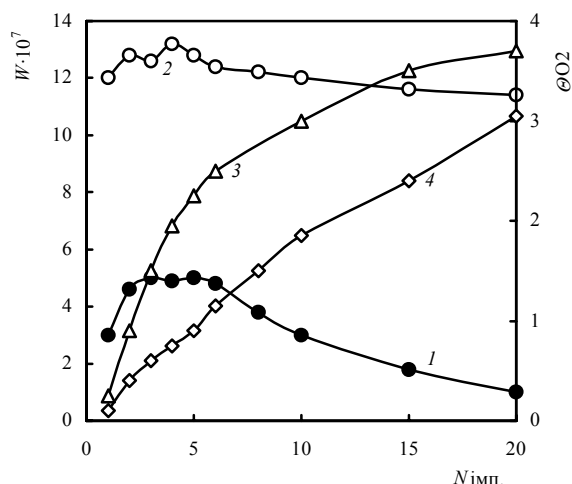


Рис. 5. Відновлення Fe-Te-Mo-O_x -каталізатора бутеном-1 та реокиснення киснем при 673 K в імпульсній установці ($V_{\text{імп}} = 1 \text{ cm}^3$; $V_n = 0,56 \text{ cm}^3/\text{c}$; $\Sigma S_{\text{кат}} = 5 \text{ m}^2$): 1 – швидкість перетворення бутену; 2 – селективність за бутадіеном-1,3; 3,4 – кількість (θ) моношарів відповідно вилученого кисню при подачі ВС і поглинутого кисню при подачі ОС поверхню каталізатора

Під час відновлення бутеном-1 та ізобутиленом максимальна швидкість відновлення становила $5 \cdot 10^{-7}$ і $12,5 \cdot 10^{-7}$ моль/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$) відповідно. У першому разі після 20 імпульсів ВС вилучено 3,5 (рис. 5), у другому – після такої самої кількості імпульсів – 7 моношарів O_2 . Повільніше відбувалося і реокиснення каталізатора, відновленого бутеном-1, що, на нашу думку, можна пояснити меншим ступенем відновлення каталізатора.

Отже, проведені дослідження показали, що наявність у реакційній суміші NH_3 значно гальмує взаємодію олефіну з поверхневим киснем каталізатора. На непротованому BaCl_2 каталізаторі утворення МАН починається лише після повного вилучення з поверхні контакту найактивнішого кисню, що окиснює NH_3 до атомарного азоту, а на протованому, очевидно, відповідні центри заблоковані промотором, і МАН утворюється, починаючи з 1-го імпульсу ВС. Крім того, наявний в каталізаторі промотор збільшує швидкість реокиснення каталізатора – лімітуючої стадії процесу, тобто рухливість кисню як поверхневих, так і глибинних шарів каталізатора сприяє перебігу реакції.

Література

1. Перциконе Н., Либерти Дж., Орсини Л., *Основы предвидения каталитического действия*, Москва, Наука, 1970, Т.1, 244–251.
2. Боресков Г.К., *Кинетика и катализ*, 1970, 11, вып.1, 5–15.
3. Ai Mamori, *Shoxybai Catal.*, 1976, 18, (12), 17–26.
4. Жизневский В.М., Дис. . . . д-ра хим. наук. Москва, 1982.
5. Двончова Э., Дис. . . . канд. хим. наук, Львов, 1988.
6. Mc.Clennon A.L., Hornsberger H.P., *J. Colloid and Interface .Sci.*, 1967, 23, 577–599.

Надійшла до редакції 25 квітня 2002 р.

Влияние щелочноземельных промоторов на физико-химические свойства Fe-Te-Mo-O_x-катализатора

В.М. Жизневский., В.В. Гуменецкий

*Национальный университет "Львівська політехніка"
Украина, 79013 Львов, ул. Степана Бандеры, 12; факс: (0322) 74-43-00*

На установке проточного типа с импульсной подачей реакционной смеси изучено влияние степени восстановления Fe-Te-Mo O_x-катализатора, промотированного BaCl₂ изобутиленом или бутеном-1, а также смесью изобутилен+NH₃, на его каталитические свойства в реакциях окисления и окислительно-аммонолиза. Установлено, что NH₃ блокирует центры глубокого окисления олефина и снижает скорость превращения последнего. Промотор, введенный в состав катализатора, блокирует сильные кислотные центры и увеличивает скорость стадий восстановления и реокисления катализатора.

The effect of alkaline-earth promoters on physical and chemical properties of the Fe-Te-Mo-O_x-catalyst

V.M. Gyznevskij, V.V. Humenetskij

*National University "Lvivska Polytechnika",
12, Bandera Str., Lviv, 79013 Ukraine, Fax: (0322) 74-43-00*

The effect of the reduction degree of Fe-Te-Mo-O_x-catalyst promoted by BaCl₂, by isobutene or butene-1 and also by isobutene+NH₃ mixture on its catalytic properties in the oxidation reactions and oxidative ammonolysis has been analysed in the flow reactor with impulsive feed of reaction mixture. It has been stated that NH₃ blocks the olefin centres of deep oxidation and hinders the olefin conversion rate. The promotor injected in the catalyst blocks the strong acid centres and increases the rate of reduction and reoxidation stages of the catalyst.

Таблиця 2. Відновлення ізобутиленом і реокиснення киснем Fe:Te:Mo (1:0,85:1) оксидних каталізаторів в імпульсній установці
($V_{\text{імп}} = 1 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$; $\Sigma S = 5 \text{ м}^2$; $T = 653 \text{ К}$)

Каталізатор	$S_n, \text{ м}^2/\text{г}$	1-й імпульс										20-й імпульс							
		$V_{\text{ман}}$	$V_{i\text{C}_4\text{H}_8}$	$V_{\text{O}_2\text{BC}}$	$V_{\text{O}_2\text{OC}}$	$S_{\text{ман}}, \%$	W_1	W_2	W_3	W_4	$V_{\text{ман}}$	$V_{i\text{C}_4\text{H}_8}$	$V_{\text{O}_2\text{BC}}$	$V_{\text{O}_2\text{OC}}$	$S_{\text{ман}}, \%$	W_1	W_2	W_3	W_4
K ₁	25	–	0,20	0,25	0,16	0	0	1,00	1,25	0,8	0,01	0,02	0,03	0,02	30	0,05	0,10	1,15	0,1
K ₂	25	–	0,25	0,30	0,18	0	0	1,25	1,50	0,9	–	0,15	0,20	0,06	–	–	0,75	1,00	0,3
K ₃	20	0,2	0,30	0,45	0,25	70	1,0	1,45	2,00	1,0	0,17	0,19	0,25	0,10	94	0,86	0,96	1,25	0,5

Примітка: ΣS – загальна поверхня каталізатора; $V_{\text{ман}}$, $V_{i\text{C}_4\text{H}_8}$, V_{O_2} , V_{O_2} – відповідно об'єм утвореного МАН, прореагованого $i\text{C}_4\text{H}_8$, кисню, вилученого з ґратки каталізатора відновлюючою сумішшю, та кисню, поглинутого контактом під час його реокиснення; K₁ і K₂ – непромотовані каталізатори, відновлені сумішшю $i\text{C}_4\text{H}_8 + \text{NH}_3$ (1:1) (K₁) та чистим ізобутиленом (K₂). K₃ – каталізатор, промотований BaCl₂ (Ba/Mo = 0,2) та відновлений сумішшю $i\text{C}_4\text{H}_8 + \text{NH}_3$ (1:1). W_1 , W_2 , W_3 , W_4 – відповідно швидкості ($W \cdot 10^{-6}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$)) утворення МАН, перетворення ізобутилену і кисню в імпульсі BC та перетворення кисню в імпульсі OC.

Влияние природы носителя и модифицирующих добавок на каталитическую активность марганцевых катализаторов в реакции глубокого окисления метана

Г.Р. Космамбетова, М.Р. Канцерова, С.Н. Орлик

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044)265-62-16, e-mail: orlyk@ukrtel.com.

Изучена каталитическая активность алюмомарганцевых катализаторов в реакции глубокого окисления метана. Показано, что, регулируя условия синтеза катализаторов, природу носителя и модифицирующих добавок, можно повысить конверсию метана без существенной потери их активности при высокотемпературном прокаливании.

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений современного фундаментального и прикладного катализа является использование каталитических методов получения энергии, в частности, экологически чистого и энергосберегающего беспламенного каталитического сжигания природного газа. Если термическое горение метана происходит при температуре выше 1000 °С, то в присутствии катализаторов метан может полностью окисляться до CO₂ при 600 °С. Оксиды азота при этом не образуются, а КПД процесса повышается до 90 % [1].

В качестве катализаторов для каталитических генераторов тепла (КГТ) применяют платиновые и палладиевые нанесенные катализаторы, простые и сложные оксиды (шпинели и перовскиты) [2–4]. Наиболее перспективными каталитическими системами для реакции глубокого окисления метана являются оксиды марганца, нанесенные на механически прочные и термически устойчивые носители. Это обусловлено несколькими причинами: низкой прочностью связи металл-кислород, наличием нескольких состояний окисления марганца и легкостью электронных переходов между ними, способностью оксидов марганца к рекристаллизации до наноразмерных частиц при высокой температуре.

Современные исследования, посвященные массивным и нанесенным марганцевым катализаторам, направлены на поиск эффективных способов достижения оптимального состояния катализатора и снижения температуры реакции [5–8].

В данной работе изучены марганцевые оксиды, модифицированные добавками меди, редкоземельными и щелочноземельными элементами (лантан, барий, стронций), нанесенные на алюминийсодержащие носители (γ -, θ -, χ -Al₂O₃, кордиерит, а также смешанный носитель, содержащий 40 % CaHЦВК и 60 % гидроксида алюминия), с целью получения активного

и термически стабильного катализатора глубокого окисления метана.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов. Использовали носители, текстурные характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика алюминийсодержащих носителей

Носитель	Исходный гидроксид	Температура обработки, °С	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер пор, R, нм
γ -Al ₂ O ₃	Псевдо-бемит	600	150	R ₁ =4–10 R ₂ =10–100
χ -Al ₂ O ₃	Гидраргиллит	600	130	R ₁ =3–10 R ₂ =20–100
θ -Al ₂ O ₃	Байерит	850	80	R ₁ =20–400
Кордиерит	Алюмосиликат	1300	0,5	–
40 % CaHЦВК + 60 % Al(OH) ₃ *		600	–	–

* Носитель получен осаждением азотнокислого алюминия аммиачным раствором с последующими термообработкой и смешением с цеолитом CaHЦВК.

В алюмомарганцевых катализаторах степень окисленности и дисперсности оксида марганца, характер взаимодействия носителя и активного компонента, а так же, как результат, активность в реакции глубокого окисления метана и CO зависят от природы соли марганца, используемой для приготовления катализатора [5]. При получении катализатора из неорганических солей, например нитрата, образуются оксиды трех- и четырехвалентного марганца с преимущественным размером частиц 2–4 нм. При использовании уксуснокислой соли марганца в основном образуются дис-

персные частицы (< 2 нм) Mn_2O_3 , равномерно распределенные по поверхности носителя и проявляющие более высокую каталитическую активность.

В процессе приготовления алюмомарганцевых катализаторов из ацетата марганца в их состав мы ввели добавки редкоземельных и щелочноземельных элементов. Выбор модифицирующих добавок *s*-элементов (Ba, Sr, La) был обусловлен их способностью диспергировать более легкоплавкие оксиды, каковыми являются оксиды переходных 3-*d*-элементов, стабилизировать низкотемпературные модификации оксида алюминия и возможностью их взаимодействия с носителем и оксидом марганца с образованием термически стабильных и каталитически активных структур типа перовскита ($LaMnO_3$ и $LaAlO_3$). Для повышения активности катализатора добавляли оксид меди, так как известно, что медно-марганцевые смешанные оксиды являются эффективными катализаторами глубокого окисления CO и органических веществ [9].

Катализаторы готовили двумя разными способами :

– способ I – обычная пропитка носителя смесью растворимых солей металлов;

– способ II – пропитка носителя пересыщенными растворами солей в неравновесных условиях.

В связи с ограниченной растворимостью ацетата для нанесения необходимого количества марганца применяют или многократную пропитку либо увеличивают время достижения воздушно-сухого состояния пропитанного образца (способ I). Введение в пропиточный раствор труднорастворимой соли бария потребовало еще более сильного разбавления пропиточного раствора. При способе I время пропитки составило 3 ч.

С целью оптимизации способа получения катализатора был использован усовершенствованный нами метод приготовления (способ II), заключающийся в увеличении концентрации и температуры пропиточных растворов, сокращении времени пропитки. Это позволяло достичь более равномерного распределения активных компонентов по грануле носителя и избежать высаживания слаборастворимых солей металлов. После пропитки все катализаторы высушивали при постепенном подъеме температуры до 150 °C в течение 5 ч, а затем прокаливали при 600 °C 2 ч. Содержание марганца на носителе (в пересчете на металл) составляло 5 %, модифицирующих добавок – не более 7 %.

Определение каталитической активности. Глубокое окисление метана кислородом воздуха осуществляли путем пропускания метано-воздушных смесей (метан : воздух = 1–2 : 100) через слой катализатора ($v = 1 \text{ см}^3$). Опыты проводили в проточной установке при атмосферном давлении и объемной скорости $V = 1000 - 6000 \text{ ч}^{-1}$. Анализ исходных веществ и продуктов реакции (CH_4 , CO_2 , CO) осуществляли хроматографическим методом (детектор по теплопроводности). Активность катализаторов характеризовали конверсией CH_4 .

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 представлены результаты испытаний алюмомарганцевых катализаторов, приготовленных двумя способами, в порядке усложнения их состава модифицирующими добавками в реакции глубокого окисления метана.

Таблица 2. Активность марганцевых катализаторов на $\gamma-Al_2O_3$ (1 % CH_4 в воздухе, $V = 6000 \text{ ч}^{-1}$)

Номер образца	Элементный состав (способ приготовления)	Конверсия CH_4 при температуре, °C					
		400	450	500	550	600	650
1*	LaBaSrMn (I)	0	0	31	64	100	100
2	LaBaSrMn (I)	3	6	31	66	96	100
3	Mn (II)	0	5	46	83	100	100
4	MnBaSr (II)	0	5	46	85	100	100
5	MnLa (II)	9	31	68	95	100	100
6	LaBaSrMn (II)	10	36	67	90	100	100
7	MnCuLaBaSr (II)	11	21	59	90	100	100

* 2 % CH_4 в воздухе, $V = 6000 \text{ ч}^{-1}$.

Результаты испытаний модифицированных марганцевых катализаторов на $\gamma-Al_2O_3$ показали, что усовершенствование способа нанесения активного компонента значительно повышает активность катализатора. Так, температура начала реакции (10 % степени превращения CH_4) для образца, приготовленного способом II, составляла 400 °C, а способом I – 470 °C. На 50 °C снижалась и температура достижения 80%-й степени конверсии метана (520 и 570 °C соответственно).

Из сравнения каталитической активности алюмомарганцевых катализаторов, синтезированных способом II последовательным введением модифицирующих добавок *s*-элементов, следует, что усложнение состава катализатора добавками бария, стронция и лантана привело к повышению конверсии метана. Так, при введении лантана (образцы № 7 и 8) температура начала реакции снижалась на 50 °C, а модифицирование образца № 7 барием и стронцием привело к достижению 95%-й степени превращения метана при 550 °C. Модифицирование катализатора оксидом меди (образец № 9) не изменило ни температуру начала реакции, ни температуру достижения 80%-й конверсии метана.

Таким образом, усовершенствование способа приготовления алюмомарганцевого катализатора оказывает большее влияние на каталитические свойства, чем модифицирующие добавки (Ba, Sr, La).

На рис. 1 представлены данные о влиянии природы носителя на температурную зависимость конверсии метана для катализатора MnLaBaSr (II). Так, самая низкая температура начала реакции и достижения 80%-й конверсии CH_4 наблюдалась на образцах, нанесенных на $\chi-Al_2O_3$ (370 и 490 °C), а также $\gamma-Al_2O_3$ (400 и 530 °C). Температурные зависимости конверсии метана для образцов на $\theta-Al_2O_3$ и $CaH_2BNH-Al(OH)_3$ сдвигаются на 50 °C в высокотемпературную область.

Наименее активен образец на кордиерите, на котором реакция начиналась при 450 °С, а 80%-я конверсия достигалась только при 600 °С. Следовательно, по эффективности носители располагаются в следующей последовательности: χ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq \text{CaHЦВК} + \text{Al}(\text{OH})_3 > \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 >$ кордиерит.

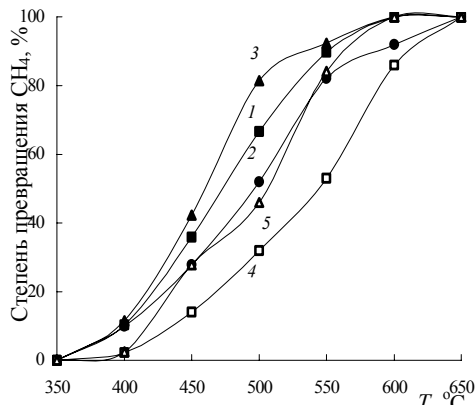


Рис. 1. Зависимость степени превращения CH_4 от температуры (°С) на модифицированных марганцевых катализаторах состава LaBaSrMn, приготовленных на различных типах носителей: 1 – γ - Al_2O_3 , 2 – θ - Al_2O_3 , 3 – χ - Al_2O_3 , 4 – кордиерит, 5 – $\text{CaHЦВК} + \text{Al}(\text{OH})_3$

Несмотря на то что на кордиерите наблюдается наиболее высокая температура начала реакции и полного окисления метана, из него изготавливают блочные носители, выдерживающие высокие газодинамические нагрузки.

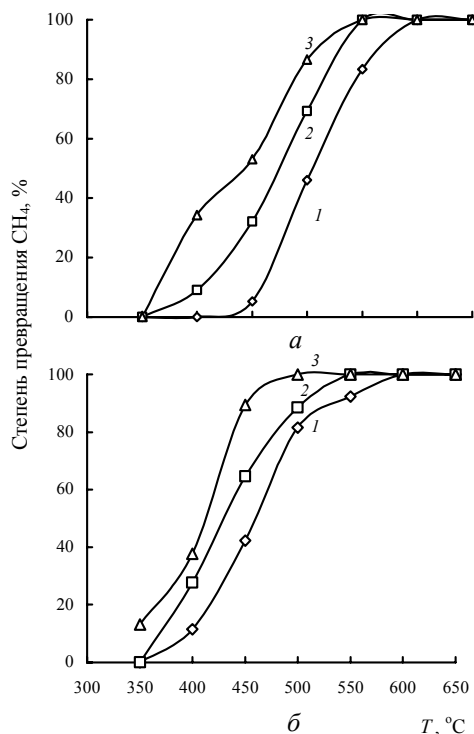


Рис. 2. Зависимость степени превращения метана от температуры (°С) на Mn/γ - Al_2O_3 (а) и $\text{LaBaSrMn}/\chi$ - Al_2O_3 (б) катализаторах при различных объемных скоростях: 1 – 6000, 2 – 3000, 3 – 1000 ч^{-1}

На рис. 2, а, б представлены зависимости степени превращения метана от температуры при разной объемной скорости газового потока для катализаторов Mn/γ - Al_2O_3 (а) и $\text{MnLaBaSr}/\chi$ - Al_2O_3 (б). Видно, что при увеличении времени контакта в 6 раз температура начала реакции для обоих катализаторов снижалась, причем в большей степени (до 350 °С) для образца, модифицированного s-элементами. Аналогичная зависимость наблюдалась и для температуры достижения 80%-й конверсии: при объемной скорости, равной 1000 ч^{-1} , для алюмомарганцевого катализатора она составила 480 °С, для модифицированного образца – 440 °С.

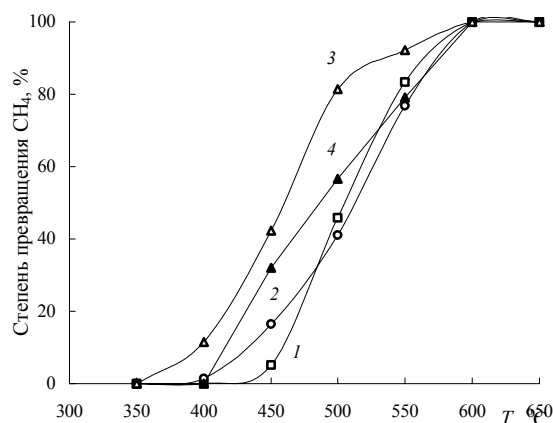


Рис. 3. Влияние высокотемпературного прогрева на каталитические свойства образцов: Mn/γ - Al_2O_3 и $\text{LaBaSrMn}/\chi$ - Al_2O_3 (1, 3 – до прокаливания, 2, 4 – после прокаливания)

Важной характеристикой катализаторов сжигания природного газа является термическая устойчивость. После прокаливания при 900 °С в течение 5 ч, имитирующего длительную эксплуатацию катализаторов в условиях высокотемпературного прокаливания, наиболее термостабильными оказались образцы на γ - Al_2O_3 . На рис. 3 показано влияние высокотемпературного прогрева на каталитические свойства образцов (алюмомарганцевого и модифицированного). Видно, что независимо от наличия или отсутствия модифицирующих добавок редкоземельных и щелочноземельных элементов, активность катализаторов, приготовленных по предложенной нами методике (способ II), снизилась не более чем на 15 %.

Таким образом, регулируя условия синтеза нанесенных марганцевых катализаторов (концентрацию используемых солей металлов, температуру и время пропитки), а также введением модифицирующих добавок можно увеличить активность катализаторов в реакции глубокого окисления метана без значительной потери их активности при высокотемпературном прокаливании.

Литература

1. Parmon. V.N., Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., *Perspectives in Catalysis*, Oxford, 1992.
2. Tsyurulnikov P.G., Salnikov V.S., Drozdov V.A. et al., *J. Catal.*, 2001, **198** (1), 164.
3. Попова Н.М., Космамбетова Г.Р., *Проблемы катализа XXI века*, Алматы (Казахстан), 2001.
4. Leanza R., Rosset I., Fabbrini L. et al, *Appl. Catal. B: General*, 2001, **28** (1), 55.
5. Kapteijn A.T., Dick van Langerveld A., Moulijn J.A. et al., *J. Catal.*, 1994, **190** (1), 94.
6. Цикоза Л.М., Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А., *Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах*, Новосибирск, 2000.
7. Nohman A.K.M., *Catal. Lett.*, 2000, **69** (1), 73.
8. Zarur A., *Nature*, 2000, **403**, 65.
9. Попова Н.М., *Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств*, Москва, Химия, 1993.

Поступила в редакцию 28 ноября 2001 г.

Вплив природи носія і модифікуючих добавок на каталітичну активність марганцевих катализаторів у реакції глибокого окиснення метану

Г.Р. Космамбетова, М.Р. Канцерова, С.М. Орлик

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16, e-mail: orlyk@ukrtel.com.

Вивчено каталітичну активність алюмомарганцевих катализаторів у реакції глибокого окиснення метану. Показано, що, регулюючи умови синтезу катализаторів, природу носія і модифікуючих добавок, можна підвищити конверсію метану без істотної втрати їх активності при високотемпературному прожарюванні.

Influence of carrier nature and modified additives on catalytic activity of manganese catalysts in methane deep oxidation reaction

G.R. Kosmambetova, M.R. Kancerova, S.N. Orlyk

L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 31, Nauki Pr., Kyiv, 03039, Ukraine; Fax: (044) 265-62-16, e-mail: orlyk@ukrtel.com.

The catalytic activity of alumina-manganese catalysts has been investigated in methane deep oxidation reaction. It has been shown that methane conversion could be improved by regulating of catalysts preparation conditions, nature of carrier and modified additives without their significant deactivation at high temperature heating.

Перспективы механо- и СВЧ-химии в гетерогенных каталитических процессах

В.И. Кашиковский

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Рассмотрены некоторые вопросы инициирования гетерогенных каталитических процессов. Наиболее перспективными на сегодняшний день является механохимическая и микроволновая активация. Механохимическая активация может радикально изменять реакционную способность твердых тел, ускорять гетерогенные реакции, что обусловлено качественными и количественными изменениями не только в приповерхностном слое твердого тела, но и во всем теле. Рассмотрено использование энергии СВЧ-излучения в различных химических процессах. Уникальные возможности такого энергетического источника выражаются в значительном увеличении выхода целевых продуктов, уменьшении времени протекания процесса, возможности изменять энергетику и геометрию облучаемых объектов.

В гетерогенном катализе выделяют два основных класса: окислительно-восстановительный, или катализ с электронными переходами, и кислотно-основный, или ионный катализ, которые различаются механизмами соответствующих реакций и природой катализаторов. В то же время объединяющим фактором является то, что и в первом и во втором случаях имеет место промежуточное химическое взаимодействие катализатора с реагирующим веществом. Другими словами, любому каталитическому акту предшествует акт химической адсорбции с образованием некоторого переходного комплекса, обуславливающего реализацию нового реакционного пути с более низкой абсолютной высотой активационного барьера. В конечном итоге общим для всех форм каталитического ускорения является участие катализатора в образовании активированного комплекса, по крайней мере, на одной из стадий реакции.

На сегодняшний день несомненным есть тот факт, что каталитический акт должен рассматриваться через тесное взаимодействие систем субстрат–поверхность катализатора, с одной стороны, и поверхность катализатора–субстрат, с другой, с соответствующим взаимным влиянием. В результате следует ожидать изменений не только энергетического состояния субстрата, но и свойств катализатора вплоть до изменения его свободной энергии. Поскольку химический состав потенциальных катализаторов не имеет принципиальных ограничений, то возможности их влияния на свойства активированного комплекса практически неограниченны. Это, в свою очередь, открывает возможности для предвидения и оптимизированного управления каталитическим процессом.

В любом твердом теле всегда присутствуют дефекты, нарушающие строго периодическую структуру кристалла. Это обуславливает возникновение локальных колебаний, частота которых больше дебаевской. В результате возбуждения таких колебаний на поверхности катализатора возникают долгоживущие неравно-

весные состояния, так называемые горячие точки, или центры, их энергия используется на образование промежуточного активированного комплекса. Иначе говоря, при определенных условиях реализуется такой энергетический рельеф поверхности, который способствует активированию молекул субстрата с последующей их адсорбцией и образованием активированного комплекса.

Таким образом, задача сводится к решению двух вопросов. С одной стороны, реализация оптимальных геометрических и энергетических характеристик поверхности через ее активацию, с другой – активация молекул субстрата. Следует отметить, что практическая и теоретическая значимость этих вопросов стимулировала огромный интерес различных исследовательских школ, приведя в конечном счете к возникновению новых научных разделов – механохимии и микроволновой химии.

1. Механохимия

Конец XIX ст. можно по праву считать началом зарождения механохимии. Как отмечал Д.И. Менделеев, для ускорения взаимодействия между твердыми телами “необходимо сколь возможно мелко измельчить и перемешать их между собой” [1, с.125].

Первая попытка систематизировать результаты влияния механических воздействий на различные неорганические соединения предпринята в работе [2], ставшей своеобразной отправной точкой интенсивного развития подобных исследований. Обобщающим этапом этого исторического периода стало предложение W. Ostwald [3, 4] рассматривать механохимию как самостоятельный раздел физической химии. В дальнейшем появление и развитие высокоэффективной измельчительной техники существенно стимулировали его наполнение.

В настоящее время механохимию рассматривают как науку об ускорении и инициировании химических реакций в гетерогенных системах под воздействием

упругой энергии [5–14]. Механохимия своими средствами способна решать следующие основные задачи:

– изменять реакционную способность твердых тел, ускорять гетерогенные реакции, синтезировать вещества и др.;

– достигать качественных и количественных изменений в характере химической связи и химическом составе твердых тел. В этом случае имеет место разложение таких соединений, как карбонаты, нитраты, аммонийные соли и др. Особенно существенные изменения происходят под влиянием механоактивации в сложных оксидах, двойных солях и других веществах, что открывает возможности для разработки нетермических методов переработки минерального сырья;

– стимулировать гетерогенные реакции, что даст возможность проводить многие синтезы путем твердофазного взаимодействия.

Долгое время считалось, что все изменения в твердой фазе, происходящие под воздействием механической энергии, имеют в основе физическую природу. Вместе с тем по мере углубления в изучении этих процессов оказалось, что механическая обработка твердых веществ тесно связана с химическими процессами. Первые попытки объяснить их механизм были сделаны еще в конце XIX ст. Так называемая тепловая теория исходила из возникновения в местах контакта между частицами твердых веществ или внутри этих частиц зон локальных разогревов, где температура может повышаться вплоть до температуры плавления одного из веществ [15–17].

Исходя из этой теории следовало бы ожидать, что для однотипных неорганических солей при одинаковых продуктах разложения ряды термической и механической стабильности должны совпадать. Однако, как оказалось, не всегда легче разлагаются те соли, которые наименее термически стабильны, а при механохимическом и термическом разложении одних и тех же веществ получаются разные продукты [8, 18]. При более углубленных исследованиях выяснилось, что в ускорении химических реакций кроме локального выделения тепла большую роль играет одновременное возникновение в местах контакта между частицами высоких давлений и сдвиговых напряжений. Это одна из причин специфики механохимических процессов, особенно тогда, когда в системе возможно протекание нескольких параллельных или последовательных реакций. Другое наиболее вероятное место протекания химических процессов – вершина движущейся трещины при разрушении твердых материалов [18, 19]. В этом случае в участке носка трещины концентрируются значительные сдвиговые напряжения. Эта избыточная энергия приводит к сильной пластической деформации твердого вещества, интенсивному возбуждению колебательных мод и соответствующему возрастанию температуры [20]. При этом величина температурного пика в деформируемой области может быть порядка нескольких тысяч градусов [21].

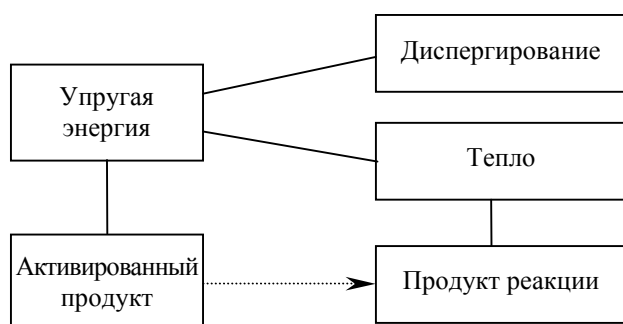
Однако если после механического воздействия возникшие нарушения распространяются в веществе с большой скоростью (близкой к скорости звука), то в самом остром трещины возбуждение межатомных и внутримолекулярных связей происходит таким образом, что больцмановское распределение не успевает установиться, и поэтому, строго говоря, о подъеме температуры говорить некорректно [18, 19]. В данном случае происходит какой-то особый, отличный от термического, способ возбуждения [8]. Этот факт также может быть причиной наблюдаемой экспериментально специфики механохимических процессов, поскольку различие в способе возбуждения связей от чисто термического влечет за собой и различие в химизме происходящих вслед за этим процессов. Так, если при механическом воздействии на кристалл нитрата натрия возникшая трещина движется медленно, то одним из продуктов разложения и механохимической и термической реакций является кислород. Если же скорость движения высока, то вместо кислорода выделяется окись азота [18].

Чрезвычайно важным оказывается и то, что поверхность скола еще долгое время после прохождения трещины содержит активные центры, где существуют наиболее благоприятные условия для последующего взаимодействия поверхности твердого тела с молекулами газа, жидкости или твердого вещества, причем существует корреляция между концентрацией таких центров и реакционной способностью механически обработанного твердого тела. Значимость этого факта очевидна, поскольку открываются широкие возможности изменения реакционной способности таких объектов путем изменения условий их предварительной механической обработки.

Деформация твердых тел под воздействием интенсивного импульса упругой энергии является их первой ответной реакцией. В этот момент возникают различные дефекты: точечные, линейные, планарные и т. п., вплоть до изменения структурного типа кристаллической решетки [22, 23]. Наблюдается аморфизация поверхности или, наоборот, происходят упорядочение и кристаллизация. Возможно ускорение диффузионных процессов, что обуславливает изменение реакционной способности твердого тела. В местах разрушения возникают свободные радикалы, валентно- и координационно-ненасыщенные атомы, деформируются межатомные связи, перегруппируются атомы. В конечном итоге изменяются степень дисперсности и величина поверхности твердого тела, увеличивается запас избыточной энергии, наблюдается фото- и механоэмиссия электронов [9].

Эти процессы имеют место в момент нагружения твердого тела, релаксируя после снятия нагрузки. Однако, несмотря на это, механохимическая активация вызывает устойчивые изменения в твердом теле, особенно в структуре поверхностного слоя [21]. На свежесформированной поверхности могут остаться места с из-

быточной химической энергией (разорванные химические связи, заряженные состояния и т. д.). Причем перегруппировка химических связей и другие процессы “химической” релаксации неизмеримо длительнее, чем релаксация теплового возбуждения, их продолжительность может быть разной – от секунд до многих лет. Пути релаксации также могут быть самыми различными: энергия может расходоваться на образование новой поверхности, увеличение концентрации дислокаций, переходить в тепло, приводить к возбуждению химических реакций. В общем случае релаксацию упругой энергии можно представить в виде следующей схемы [22]:



Механическая активация является методом стимулирования различных химических реакций: разложения, синтеза, обменных реакций и т. д. Для протекания химического взаимодействия между веществами необходимо создать условия для сближения атомов на расстояние действия межатомных сил и сообщить им энергию, достаточную для элементарного акта взаимодействия. Относительно того, каким образом достигается активация поверхностных атомов при взаимодействии газов и жидкостей с твердым веществом или в системе твердое–твердое, существуют различные подходы:

1. Энергия активации химических реакций обеспечивается теплом, выделяющимся при трении или соударении частиц в процессе механического воздействия.

2. Активация происходит за счет энергии выходящих на поверхность дислокаций.

3. Активация химических процессов связывается со “сбросом” упругой энергии в момент разрушения твердого тела и с образованием в результате короткоживущих активных центров.

Основные положения этих теорий достаточно подробно рассмотрены в литературе и подтверждены экспериментальными результатами [6, 8, 9]. В то же время нет оснований отдавать предпочтение какой-нибудь из них и логичнее ожидать в реальных условиях комплексного процесса активации.

На сегодняшний день теоретические обоснования процессов подведения упругой энергии к твердому телу не вызывают сомнений в их описании и расчетах [5–7, 25], что является существенным фактором при реализации механохимического синтеза гетерогенных катализаторов и их компонентов.

При синтезе катализаторов химические процессы протекают в дисперсных системах твердое–твердое, твердое–жидкость, твердое–газ на границе раздела фаз. Ряд технологических стадий, из которых состоит процесс приготовления катализатора, сопровождается подведением к системе механической энергии. Это – измельчение твердых компонентов, перемешивание суспензий, паст, сухих порошков, вальцевание, таблетирование, экструдирование и др. В результате упаковка расположенных в поверхностном слое ионов становится рыхлой, межплоскостные расстояния превышают таковые для регулярной решетки, а электростатическое взаимодействие ослабляется, что создает необходимые предпосылки для перестраивания кристаллической структуры [10]. При определенных условиях (уменьшение размера частиц и твердости материала, увеличение энергонапряженности измельчающего устройства) кроме поверхностного возможно и объемное деформирование, также сопровождающееся разрывом химических связей и появлением локализованных в объеме активных центров.

Исходя из литературных данных [9], можно констатировать, что активность катализатора во многом определяется как регулярными, так и дефектными центрами поверхности, концентрация которых зависит в основном от условий его приготовления и воздействия реакционной среды.

В настоящее время механохимический синтез широко применяется в практике. Многие промышленные катализаторы получают на основе так называемого метода мокрого смешения: высокотемпературный цинк-хромовый катализатор синтеза метанола, железохромовый и цинк-хром-медный катализаторы конверсии оксида углерода с водяным паром, катализатор на основе оксида цинка для превращения сернистых соединений и мн. др. Однозначно установлено, что их качество значительно повышается, если взаимодействие исходных компонентов осуществлять в диспергирующих устройствах или мельницах интенсивного действия [10].

Существенное улучшение каталитической активности получено с использованием механохимической активации при синтезе соосажденных катализаторных масс, синтезе компонентов катализатора без участия жидкой фазы, нанесенных металлических катализаторов и др.

Еще одним положительным моментом является то, что интенсификация гетерогенных процессов синтеза и деструкции химических соединений с использованием принципов механохимии происходит при низких

температурах, что делает такой подход экономически оправданным.

Эффективно израсходованная подведенная энергия позволяет провести синтез катализатора таким образом, чтобы требуемый фазовый состав был образован в необходимых соотношениях, а сам процесс проходил с достаточной скоростью. Неоднократно отмечено, что катализаторы, полученные механохимическим синтезом, существенно отличаются от катализаторов, синтезированных обычным путем. Так, еще в 60-е годы XX ст. было показано, что после механической активации места выхода дислокаций на поверхность могут играть роль активных центров хемосорбции и катализа [8]. Связь конкретных типов дефектов с гетерогенным катализом показана в работах [26, 27], авторы которых изучали каталитическую активность никеля и меди, холоднодеформированных в различной степени, в реакциях гидрирования коричной кислоты, дегидрирования этанола и др. При этом установлено, что изменение активности связано с изменением дислокаций. При исследовании зависимости каталитической активности никелевого порошка от времени измельчения в реакциях гидрирования и конверсии *o-n*-водорода оказалось, что существует линейная зависимость между удельной скоростью реакции и плотностью дислокаций в никеле. Показана четкая зависимость между энергией активации реакции и плотностью дислокаций. С увеличением последней энергия активации реакции резко снижается. В свою очередь, повышение температуры приводит к уменьшению плотности дислокаций и, как следствие, к снижению скорости реакции.

При изучении влияния механической активации на активность цинк-хромового катализатора в реакции синтеза метанола оказалось, что наиболее активны образцы, полученные путем двухстадийной механической активации оксида цинка сначала в воде, а затем в хромовой кислоте [10] (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительная характеристика активности цинк-хромового катализатора в реакции синтеза метанола ($p = 10$ МПа) при различной температуре

Способ приготовления	Активность /мл $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{г} \cdot \text{ч})$		
	300 °С	340 °С	380 °С
Промышленная технология	0,1	3,5	4,8
Двухстадийное диспергирование	1,7	5,4	5,0

Активность железохромового катализатора конверсии оксида углерода паром, приготовленного механохимической активацией, также выше по сравнению с активностью катализатора, синтезированного по стандартной технологии [28] (табл. 2).

Таблица 2. Сравнительная характеристика и результаты испытаний опытного и промышленного образцов катализатора СТК-1-5 при различной температуре. Состав газа: 18 % CO , объемная скорость 3000 ч^{-1} , диаметр 5,0 мм

Катализатор	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Механическая прочность, МПа	Степень превращения, %			Константа скорости, $\text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$
			300 °С	350 °С	400 °С	
СТК-1-5 (ПО "Азот", Севродонецк)	28	10,0	60,0	68,0	80,0	1,3
Лабораторный с использованием механоактивации	59	12,0	68,0	79,0	90,0	2,5

Интересные результаты получены при изучении влияния механохимической активации на активность

Примеры положительного влияния механической активации на активность гетерогенных катализаторов можно продолжать, что однако не изменяет сути обсуждаемого вопроса. Перспективность и актуальность данного подхода очевидны. Применение механохимического синтеза катализаторов, а также высокая чистота технологии их получения этим способом и возможность быстрого развертывания технологического процесса являются качественно новым уровнем катализаторного производства.

2. Микроволновая химия

Вторым способом активации химических реакций является использование энергии микроволновых полей или энергии высоких и сверхвысоких частот (ВЧ, СВЧ). В первую очередь это обусловлено их уникальными возможностями как тепловых источников.

Суть данного способа состоит в появлении в материале объемных источников тепла, созданных поглощением энергии микроволновых полей, воздействующих на материал [30–32]. Именно этот фактор обуславливает существенное преимущество СВЧ-нагрева по сравнению с другими источниками тепловой энергии. Прежде всего, мощность объемных тепловых источников не лимитирована теплопроводностью, а определяется только диэлектрическими характеристиками материала и параметрами СВЧ-поля. Отсутствие теплоносителя при микроволновом нагреве значительно упрощает процесс, а также обеспечивает его чистоту.

Немаловажным является и то, что при микроволновом нагреве изменение температуры нагреваемого материала происходит безинерционно, что дает возможность практически мгновенно осуществлять и прекра-

щать тепловое воздействие на объект. И наконец, существенно то, что в многокомпонентной смеси диэлектриков компоненты будут нагреваться по-разному, а конечный результат будет определяться характером теплообмена между ними. Поскольку осуществление большинства химических процессов связано с нагревом, а от его скорости и равномерности зависит эффективность этих процессов, целиком оправдано внимание исследователей к СВЧ как тепловому источнику. К настоящему времени опубликовано более 300 работ, посвященных применению микроволновых полей, в том числе несколько крупных обзоров [33–36].

Исторически сложилось так, что большинство публикаций посвящено микроволновой активации реакций органического синтеза. Достаточно сказать, что сегодня во многих лабораториях мира микроволновая техника составляет основу большинства сложных синтезов и входит даже в студенческий практикум.

Детально изученные химические реакции с использованием СВЧ-энергии можно условно объединить в три группы по следующим признакам:

- микроволновые синтезы в условиях повышенного давления;
- микроволновые синтезы при атмосферном давлении;
- микроволновые синтезы на твердых носителях.

Для первой группы синтезов значительно (в 3–240 раз) сокращается время проведения реакции с более высоким (в 1,5–30 раз) выходом целевых продуктов [37–40].

Преимущества второй группы синтезов заключаются в отсутствии теплоносителя, чистоте эксперимента, возможности практически мгновенно разогреть реакционную массу до заданной температуры, и особенно в возможности замены традиционного для данной реакции растворителя на более высококипящий и полярный [41–45].

И наконец, использование СВЧ для осуществления синтезов на твердых носителях позволяет исключить растворитель, достичь более высоких температур, значительно сократить время реакции и увеличить выход продуктов [46–53].

В последние годы область применения СВЧ-энергии существенно расширилась. Появились интересные работы, посвященные использованию микроволнового облучения при получении катализаторов [54], в межфазном катализе [55], при обессоливании и обезвоживании нефти [56], для утилизации нефтесодержащих отходов [57].

Анализируя имеющиеся литературные данные, можно заключить, что на сегодняшний день теоретически и практически пройдена важнейшая ступень по преодолению малых масштабов и переходу на промышленный уровень СВЧ как источника энергии, а значимость этого особенно очевидна для крупнотон-

нажных и энергоемких процессов, в первую очередь для переработки нефти и газового конденсата.

Действительно, возможность непосредственного влияния СВЧ-поля на молекулы углеводов открывает широкие перспективы микроволнового нагрева на стадиях:

- обессоливания, обезвоживания и первичной перегонки нефти;
- вторичной переработки нефтепродуктов, включая каталитические процессы;
- ускорения процесса теплообмена при термических и каталитических процессах;
- структурных преобразований молекул углеводов газового конденсата;

Анализ большого количества реакций, индуцированных СВЧ-излучением, позволяет сделать вывод о том, что СВЧ снимают только кинетические ограничения реакций, не изменяя термодинамических параметров. На сегодняшний день не обнаружено реакций, стимулированных СВЧ-излучением, которые не протекали бы в обычных условиях. Однако СВЧ-нагрев значительно отличается от обычного тем, что он обуславливает дипольную поляризацию молекул, что в принципе может приводить к необычным эффектам.

В то же время величина кванта энергии, соответствующая сантиметровому, миллиметровому и субмиллиметровому диапазонам СВЧ, соизмерима разнице энергий близко расположенных энергетических уровней атомов и молекул, что является хорошей предпосылкой для их активации. Это обстоятельство играет определяющую роль, поскольку реализация резонансного взаимодействия СВЧ-энергии с веществом будет стимулировать промежуточное взаимодействие твердого тела с реагирующими компонентами через их активированное состояние.

Определив в каждом конкретном случае свои резонансные частоты, можно обеспечить существенные геометрические и энергетические изменения молекул вещества вплоть до изменения (как граничный случай) его физико-химических свойств. Образующееся при этом некоторое переходное состояние, отличное по свойствам от исходного, является предпосылкой для развития нового реакционного пути при осуществлении какого-либо химического процесса.

Заключение

Новые современные средства механического воздействия на твердое вещество позволяют целенаправленно и кардинально изменить его свойства. С одной стороны, это открывает широкие возможности для регулирования фазового состава катализатора, с другой – для его активации через изменение энергетики и геометрии поверхности. По сути можно говорить о формировании нестационарных состояний за счет энергии упругого воздействия, которые выражаются

в реализации новых полей состояний катализатора, концентрационных и температурных градиентов и т. п., т. е. в создании таких условий, при которых протекание каталитического акта более благоприятно, чем в стационарном состоянии.

Второй возможностью целенаправленного воздействия на катализатор является использование энергии СВЧ-полей. Кроме объемных источников тепла, возникающих в твердом материале, после микроволнового облучения имеют место поляризационные явления, что в конечном счете также обуславливает развитие нестационарных состояний.

Можно полагать, что в недалеком будущем вполне реальным станет не только предсказуемость работы гетерогенных катализаторов, но и селективное управление каталитическим процессом.

Литература

1. Менделеев Д.И., *Основы химии*, Москва, Госхимиздат, 1947, Т.1.
2. Carey Lea M., *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1894, **37** (228), 470.
3. Ostwald W., *Lehrbuch der allgemeine Chemie*, Leipzig, 1887.
4. Ostwald W., *Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft*, Leipzig, 1919.
5. Heinicke G., *Chem. Prum.*, 1975, **25** (10), 506.
6. Болдырев В.В., *Фундаментальные исследования химической науки*, Новосибирск, Наука, 1977.
7. Болдырев В.В., *Научные основы приготовления катализаторов*, Новосибирск, Наука, 1984.
8. Аввакумов Е.Г., *Механохимические методы активации химических процессов*, Новосибирск, Наука, 1986.
9. Болдырев В.В., *Механохимическая активация при реакциях твердых тел*, Киев, Наук. думка, 1986.
10. Широков Ю.Г., *Журн. прикл. химии*, 1997, **70** (6), 961.
11. Бутягин П.Ю., *Успехи химии*, 1971, **40**, 1935.
12. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., *Там же*, 1835.
13. Fox P.G., *J. Mater. Sci.*, 1975, **10**, 340.
14. Kubo T., *J. Chem. Soc. Jap.*, 1968, **71**, 1301.
15. Боуден Ф.П., Тейлор А., *Трение и смазка твердых тел*, Москва, Машгиз, 1960.
16. Bowden F.P., Thomas F.R.S. and P.H., *Proc. Roy. Soc.*, **A223**, 29.
17. Bowden F.P., Person P.A., *Ibid*, **A260**, 433.
18. Болдырев В.В., Ляхов Н.З., Чупахин А.П., *Химия твердого тела*, Москва, Знание, 1982.
19. Болдырев В.В., *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ*, Новосибирск, Наука, 1983.
20. Беляев С.М., Мартышев Ю.Н., Юшин Ю.Е., *Активная поверхность твердых тел*, Москва, Изд-во АН СССР, 1976.
21. Weichert R., *Untersuchungen zur Temperatur an der Bruchspitze*, Karlsruhe, Inst. Verfahrtechnik, 1976.
22. *Механохимический синтез в неорганической химии*, Сб. науч. тр., Новосибирск, Наука, 1996.
23. Бутягин П.Ю., *Докл. АН СССР, Химия*, 1993, **331** (3), 311.
24. Ильин А.П., Широков Ю.Г., Прокофьев В.Ю., *Неорганические материалы*, 1995, **31** (7), 933.
25. Бутягин П.Ю., *Кинетика и катализ*, 1987, **28** (1), 5.
26. Uhara G., Janagimoto S., Tani K. et al., *Nature*, 1961, **192**, 867.
27. Uhara G., Kashimoto S., Hikino T., *J. Phys. Chem.*, 1963, **63** (5), 996.
28. Ходаков Г.С., Ребиндер П.А., *Коллоид. журн.*, 1960, **22** (3), 365.
29. Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Власова Ю.Н., *Нефтехимия*, 2000, **40** (5), 362.
30. Хиппель А.Р., *Диэлектрики и их применение*, Москва, Ленинград, Госэнергоиздат, 1959.
31. Хиппель А.Р., *Диэлектрики и волны*, Москва, Ленинград, Изд-во иностр. лит., 1960.
32. Гольдштейн Л.Д., Зернов Н.В., *Электромагнитные поля и волны*, Москва, Сов. радио, 1971.
33. Mingos D., Baghurst D.R., *Chem. Soc. Revs.*, 1991, **20** (1), 1.
34. Abramovitch R., *Org. Prep. Int.*, 1991, **23** (6), 685.
35. Whittaker A., Mingos D., *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1994, **29** (4), 195.
36. Strauss C., Trainer K., *J. Chem.*, 1995, **48** (10), 1665.
37. Gedye R., Smith F., Westway K. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27** (3), 279.
38. Abramovitch R., Abramovitch D., Jyanar K. et al., *Idid.*, 1991, **32** (39), 5251.
39. Chemat F., Poux M., Berlan J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1994, **12**, 2597.
40. Majetich G., Hicks R., *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1995, **30** (1), 27.
41. Ельцов А.В., Мартынова В.П., Соколова Н.Б. и др., *Журн. орг. химии*, 1994, **64** (9), 1581.
42. Molina A., Vaquero J.J., Garcia-Navio J.L. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34** (16), 2673.
43. Rahmouni M., Derdour A., Bazureau J. et al., *Idid.*, 1994, **35** (26), 4563.
44. Bose A., Manhas M., Ghosh M. et al., *J. Org. Chem.*, 1991, **56** (25), 6968.
45. Bose A., Banik B.K., Manhas M., *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36** (2), 213.
46. Gutierrez E., Loupi A., Bram G., *Idid.*, 1989, **30** (8), 945.
47. Benalloum A., Labiad B., Villemin D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, **7**, 386.

48. Villemain D., Lobiad B., Ouhieal Y., *Chem. and Ind.*, 1989, **18**, 607.
49. Varma R.S., Chatterjee A.K., Varma M., *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34** (29), 4603.
50. Rechsteiner B., Texier-Boullet F., Hamelin J., *Idid.*, 1993, **34** (32), 5071.
51. Perez E., Marrero A., Perez R. e.a., *Idid.*, 1995, **36** (11), 1779.
52. Varma R.S., Dahiya R., Kumar S., *Idid.*, 1997, **38** (12), 2039.
53. Varma R.S., Dahiya R., Kumar S., *Idid.*, 2043.
54. Ango H., *Chem. and Chem. Ind.*, 2000, **53** (6), 705.
55. Deshayes Sandrine, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **55** (36), 10851.
56. Ильин С.Н., Пат. 2160762 Россия, Опубл. 20.12.2000.
57. Паренаго О.П., Давыдова С.Л., *Нефтехимия*, 1999, **39** (1), 3.

Поступила в редакцию 3 декабря 2001 г.

Перспективи механо- та НВЧ-хімії в гетерогенних каталітичних процесах

В.І. Кашиковський

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

Розглянуто деякі питання ініціювання гетерогенних каталітичних процесів. Найперспективнішими на сьогодні є механохімічна та мікрохвильова активація. Механохімічна активація може радикально змінювати реакційну здатність твердих тіл, прискорювати гетерогенні реакції, що обумовлено якісними і кількісними змінами не тільки в приповерхневому шарі твердого тіла, але і у всьому його об'ємі. Розглянуто використання НВЧ-випромінювання в різних хімічних процесах. Унікальні можливості такого енергетичного джерела виявляються в істотному збільшенні виходів цільових продуктів, зменшенні часу перебігу процесу, можливості змінювати енергетику і геометрію об'єктів, які опромінюються.

Perspectives of mechano- and microwave- chemistry in heterogeneous catalytic processes

V.I. Kashkovsky

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

Some problems of initiating heterogeneous catalytic processes have been treated. Mechanochemical and microwave activations are the most promising ones at present. The mechanochemical activation can radically alter the reaction ability of solids and increase the rate of heterogeneous reactions due to qualitative and quantitative changes not only in the subsurface layer of the solid, but also in all its bulk. Use of microwave radiation in various chemical processes has been considered. Unique possibilities of such energy source are expressed in significant increase of outputs of desired products, decrease of the duration time of processes, possibility to change energetic and geometry of irradiated objects.

Механохимическая модификация V-содержащих катализаторов

С.В. Халамейда, В.А. Зажигалов

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
03164, Киев-164, ул. Генерала Наумова, 13; факс: (044) 452-93-27*

Рассмотрены и обобщены результаты, полученные при применении механохимии для активации оксидных систем на основе ванадия (V_2O_5 , V_2O_5/TiO_2 , VPO), используемых в качестве катализаторов парциального окисления углеводородов. Проанализированы данные о влиянии природы диспергатора и величине энергетической нагрузки на физико-химические свойства оксидных систем. Установлено, что среда, в которой проводится механохимическая обработка, влияет на структуру простых и сложных оксидов, морфологию и состав поверхности, степень окисления ионов металлов, размер гранул и величину удельной поверхности. Показано, что применяя механохимическую обработку, можно активизировать системы и улучшать их каталитические свойства в реакциях парциального окисления углеводородов.

1. Введение

Более 90 % промышленных производств органического и нефтехимического синтеза в своих технологиях используют каталитические процессы. Современные технологии получения катализаторов основаны на хорошо изученных методах, таких, как проведение реакций в растворах, газофазный синтез, применение высоких температур для спекания твердых веществ. Несмотря на большую трудоемкость, дальнейшее совершенствование известных методов часто малоэффективно и существенно не улучшает свойства катализаторов.

В последние годы большое внимание уделяется развитию альтернативных методов получения катализаторов, что привело к созданию нового направления – "Нетрадиционного синтеза катализаторов", представленное на конференциях по катализу: "Advanced Techniques in Catalyst Preparation", USA, 1995; "Heterogeneous Hydrocarbons Oxidation", USA, 1996; 11th Int. Congress on Catalysis, USA, 1996; "New Development in Selective Oxidation", USA, 1997; 12th Int. Congress on Catalysis, Spain, 2000; 4th World Congress on Oxidation Catalysis, Berlin / Potsdam, Germany, 2001.

Одним из перспективных альтернативных методов получения новых катализаторов и активации уже существующих может быть механохимическая обработка (МХО) твердых тел. Несмотря на большой материал, накопленный в области механохимии, отсутствие систематических исследований в катализе не позволяет реализовать возможности применения механохимических методов при создании эффективных катализаторов различных процессов, в том числе парциального окисления углеводородов. В данной работе рассмотрены некоторые аспекты использования механохимии для модифицирования и приготовления катализаторов на основе ванадия, являющихся основой многих промышленных катализаторов.

МХО осуществляют в аппаратах, различающихся видом механического воздействия на твердое тело. В

одних случаях это может быть удар, в других – раскалывание, в третьих – истирание или раздавливание и т. д. Цель воздействия – максимально преобразовать затрачиваемую энергию в работу на пластическую деформацию, дробление, истирание для достижения глубокого изменения структуры. Обработка твердого тела в различных аппаратах отличается количеством подведенной энергии, скоростью нагружения и, как результат, – типом деформации. Оценка эффективности механического воздействия на твердое тело различных видов обработки показала, что наиболее эффективно подвод энергии к твердому телу реализуется при обработке в высокоэнергетической планетарной мельнице [1]. При малых скоростях и низкой интенсивности подвода энергии к месту контакта поглощаемая твердым телом энергия рассеивается в основном в виде тепла. При увеличении скорости нагружения подводимая энергия не успевает рассеиваться, накапливается в виде деформаций, образуются трещины, что в конечном итоге ведет к разрушению твердого тела. При больших энергетических нагрузках обычно быстро устанавливается размер частиц, при котором новые микротрещины не образуются, а начинается пластическое течение материала. Особенностью пластической деформации является ее анизотропия, кристалл деформируется по определенным кристаллографическим граням. В период пластического течения материала интенсивно образуются дефекты. В результате может деформироваться или измениться тип кристаллической решетки, наблюдаются фазовые переходы с образованием плотноупакованной структуры. В местах контактов трущихся тел твердые вещества деформируются и даже плавятся, образуются горячие точки, в которых происходят возбуждение молекул и разрыв связей. При измельчении твердых тел в высокоэнергетических мельницах часто наблюдается аморфизация поверхности, может происходить упорядочение, кристаллизация, возможно также ускорение диффузионных процессов.

Для снижения затрат энергии на измельчение и достижения более высокой дисперсности материала используют эффект П.А. Ребиндера – снижение твердости за счет добавок посторонних веществ. В их качестве могут выступать поверхностно-активные вещества (спирты, органические кислоты, амины). Механизм этого явления заключается в том, что добавляемые вещества адсорбируются в местах дефектов кристаллической решетки твердых тел, например в микротрещинах, снижая поверхностную энергию и облегчая развитие трещин разрушения (необратимая деформация), с одной стороны, а также адсорбция приводит к возникновению сил взаимного электростатического отталкивания адсорбционных слоев, расположенных на противоположных стенках микротрещин, с другой стороны. В итоге возникает расклинивающий эффект, усиливающий разрушающее воздействие и значительно снижающий внешние энергетические затраты на процесс измельчения.

Опубликован ряд обзоров, посвященных МХО твердых тел [2–7]. Не останавливаясь на них подробно, отметим лишь некоторые последствия МХО, влияющие на физико-химические свойства твердых веществ. В результате механического воздействия в определенных (приконтактных) областях твердого тела создается поле напряжений. Физико-химические изменения, возникающие в результате МХО, есть следствием релаксации поля напряжений в твердом теле после механического воздействия на него. Релаксация этого поля может происходить несколькими путями: выделение тепла, образование новой поверхности и различного рода дефектов в кристаллах и выход последних на поверхность, возбуждение химических реакций. Доля поглощенной энергии, приходящаяся на увеличение поверхности, составляет всего несколько процентов ее величины, остальное приходится на образование дефектов. Именно это, а не формирование новой поверхности является причиной повышения реакционной способности твердых веществ. Процесс образования дефектов имеет термодинамическую природу: система стремится минимизировать свою свободную энергию, локализация избыточной энергии на дефектах более выгодна. Появление дефектов изменяет такие физико-химические свойства твердых веществ, как работа выхода электрона, магнитные, электронные свойства, параметры решетки и др. Результатом может быть изменение каталитических свойств уже известных катализаторов и синтез новых веществ, перспективных для использования в катализе.

2. Механохимическое модифицирование и синтез оксидных систем, содержащих ванадий

2.1. Механохимическое модифицирование V_2O_5

Одним из первых исследований по влиянию МХО на свойства оксида ванадия (V) является работа [8]. В ней изучено изменение физических свойств кристалла

V_2O_5 : уменьшение размеров микроблоков, искажение кристаллической решетки от продолжительности обработки в планетарной и вибрационной мельницах при близких дозах энергии. Более значительные изменения параметров кристаллической решетки наблюдались при обработке оксида ванадия в высокоэнергетической планетарной мельнице. К сожалению, этим исчерпывалась первичная информация о свойствах механохимически обработанного V_2O_5 . Попытки разобраться в природе влияния механической энергии на твердое тело не предпринимали, поэтому вопрос о причинах изменения физико-химических свойств V_2O_5 в процессе МХО долгое время оставался невыясненным.

Позднее было показано, что в процессе измельчения V_2O_5 изменяется валентное состояние ванадия. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлено [9] появление восстановленных ионов V^{4+} . После МХО в шаровой мельнице наблюдали [10] восстановление V_2O_5 в присутствии магния, алюминия и титана. Авторы работы [11] методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ЭПР зарегистрировали незначительное количество парамагнитных ионов V^{4+} и V^{3+} , концентрация которых увеличивалась с возрастанием продолжительности МХО. Установлено также [11] образование дефектной структуры V_6O_{13} .

Таким образом, были получены результаты по изменению физико-химических свойств оксида ванадия после МХО, но авторы данных работ не проводили исследований каталитических свойств модифицированного V_2O_5 .

Нами совместно с Институтом катализа и физико-химии поверхности Польской академии наук были проведены систематические исследования по модифицированию структуры V_2O_5 [12–14]. Применялись различные типы мельниц с варьированием условий обработки (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика различных типов мельниц

Тип мельницы	Среда обработки	Время обработки, мин	Частота вращения барабана, об./мин	d/m , мм	Q
Планетарная	Этанол, вода	1–30	3000	10/450	960
	Сухая				
	Вода+бензол Вода+этанол				
Вибрационная	Вода	30–120	50*	12/180	18
Аттритор	”	2880	60	10/10	2

Примечание: d – диаметр шаров; m – масса шаров; Q – количество энергии, поглощенное твердым телом за единицу времени на 1 кг вещества, Вт/мин;

* Частота вибрации, Гц.

При сухой обработке V_2O_5 в планетарной мельнице с высокой энергетической нагрузкой в соответствии с классической теорией уменьшаются размеры частиц и соответственно увеличивается удельная поверхность образца. Уменьшение размеров гранул подтверждается значительным увеличением ширины основных дифракционных пиков кристалла без изменения их относительной интенсивности (рентгенофазовый анализ – РФА). Это позволило нам сделать вывод о том, что сухая обработка оксида ванадия ведет к хаотическому дроблению кристаллов без преобладающего направления сдвиговых деформаций. В результате обработки на поверхности полученных образцов появляется незначительное количество ионов V^{4+} , о чем свидетельствует наличие сигнала ЭПР со сверхтонкой структурой, а также возникновение и рост интенсивности низкоэнергетической компоненты в рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) $V-2p$ -электронов и изменение атомного соотношения O/V на поверхности, по данным РЭС (табл. 2).

Интересные результаты получены при МХО V_2O_5 в водной среде. До определенного времени изменения свойств V_2O_5 происходят аналогично наблюдаемым при сухой обработке. Однако после 30 мин обработки были отмечены резкие изменения свойств оксида ванадия: рефлексы фазы V_2O_5 полностью исчезли из спектра и методом РФА регистрировалось появление новых пиков, относящихся к фазе VO_2 . Образование фазы VO_2 подтверждалось также методом инфракрасной спектроскопии (ИКС). Появление новой фазы сопровождалось резким снижением величины удельной поверхности образца (табл. 2).

Анализ поверхности образцов методом РЭС показал, что при обработке оксида ванадия в водной среде с увеличением времени обработки интенсивность низкоэнергетической компоненты растет, т. е. содержание ионов V^{4+} значительно увеличивается (табл. 2), что подтверждается и методом ЭПР.

Исходя из полученных данных, нами предложен один из возможных механизмов данного процесса, заключающийся в следующем: в случае обработки оксида ванадия (V) в воде сначала кристаллы хаотически разрушаются, накапливаются дефекты структуры, которые, в свою очередь, являются центрами развития топохимических реакций. На этих центрах с избыточной энергией вода разлагается с выделением атомарного водорода и гидроксильных радикалов. Водород восстанавливает V_2O_5 , а радикалы рекомбинируют с образованием перекиси водорода. Наличие перекиси водорода и пероксокомплексов ванадия было подтверждено нами физическими методами. Несколько позже механокаталитическое разложение воды на водород и кислород на оксидах меди, никеля и кобальта наблюдали и японские ученые [15, 16].

Таблица 2. Динамика свойств V_2O_5 при МХО в различных мельницах

Тип мельницы	Среда обработки	Время обработки, мин	$S_{уд}$, м ² /г	РФА I_{010}/I_{110}	РЭС		
					V^{4+}	V^{5+}	V^{4+}/V^{5+}
–	–	0	4,1	1,3	–	517,8	0
Планетарная	сухая	2	6,2	1,1	516,9	517,8	0,05
”	”	10	10,6	1,2	516,8	517,7	0,08
”	”	12	13,8	1,2	516,3	517,6	0,09
”	”	20	22,5	1,3	516,4	517,7	0,10
”	вода	2	4,8	1,2	0	517,8	0
”	”	20	27,0	1,0	516,4	517,8	0,04
”	”	30	1,6	**	516,2	517,6	0,41
”	этанол	2	5,6	1,4	–	517,6	0
”	”	10	6,4	2,2	516,6	517,8	0,05
”	”	20	8,0	4,1	516,5	517,9	0,13
”	”	30	8,2	4,2	516,1	517,6	0,37
Вибрационная	вода	30	4,1	1,3	Не определяли		
”	”	60	8,6	1,2	”	–	”
”	”	120	6,5	1,2	”	–	”
Аттриктор	”	2880	11,8	0,88	”	–	”

Примечание. Здесь и в табл. 8, 9, 11, 12: $S_{уд}$ – удельная поверхность катализатора.

* Энергия связи 2p-электронов V^{4+} в VO_2 составляет 516,0 эВ.

** Образуется фаза VO_2 .

МХО V_2O_5 в среде этанола также вело к увеличению удельной поверхности образцов (табл. 2), хотя менее значительно, чем в предыдущих случаях. Уменьшение размеров кристаллов оксида ванадия сопровождалось его структурными изменениями. Наблюдалось достаточно резкое увеличение относительной интенсивности рефлекса, соответствующего плоскости (010), которая содержит ванадилльные группы (табл. 2). Ширина пиков на дифрактограмме при этом не изменялась. Исследования образцов методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) показали, что в результате МХО V_2O_5 в этаноле изменяется морфология гранул V_2O_5 : исходные сферические частицы приобретают вид пакета продолговатых призм. Следовательно, в результате МХО V_2O_5 в этаноле происходит анизотропная деформация со сдвигом слоев при разрыве связей $V = O \dots V = O$, которая ведет к увеличению относительного содержания базальной плоскости (010) и росту содержания $V = O$ -групп на поверхности. По данным РЭС, на поверхности V_2O_5 появляются восстановленные ионы V^{4+} , содержание которых растет с увеличением времени обработки (табл. 2). Появление ионов V^{4+} может быть связано с окислительно-восстановительной реакцией при участии этанола и затрагивает только поверхностные слои без фазового перехода. При высокой концентрации восстановленных ионов ванадия энергия связи O-1s-

электронов уменьшалась, что характеризует повышение электронной плотности на атомах кислорода поверхности оксида.

Обработка V_2O_5 в аппарате с меньшей энергетической нагрузкой (вибромельнице) привела к незначительному увеличению величины удельной поверхности без изменения структуры оксида ванадия даже при длительной обработке (табл. 2). При МХО в низкооборотной шаровой мельнице (аттритор) уменьшалась относительная интенсивность рефлекса кристаллографической грани (010) и происходила частичная аморфизация образца (галлю-эффект). В обоих случаях не установлено существенного изменения степени окисления ванадия (ЭПР).

Авторы работы [17] продублировали исследования по модифицированию микроструктуры V_2O_5 путем МХО, результаты которого были опубликованы нами в 1997 г. [13]. Данные РФА показали [17], что МХО V_2O_5 в планетарной мельнице (150 об/мин, время обработки от 3 до 20 ч) приводит к уменьшению относительной интенсивности кристаллографических граней кристаллов, наблюдаются галлю-эффект и аморфизация частиц V_2O_5 . По данным сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) после 3 ч МХО разрушаются крупные кристаллы V_2O_5 , которые со временем обработки (10 ч) измельчаются в более мелкие частицы. Увеличение продолжительности обработки до 20 ч ведет к реагломерации мелких частиц. С увеличением времени МХО (от 3 до 20 ч) значения энергии связи $V-2p$ -электронов уменьшаются, что свидетельствует о восстановлении 5-валентного ванадия до V^{4+} и V^{3+} путем удаления кислорода решетки. Авторами установлено, что образование восстановленных частиц V^{4+} и V^{3+} зависит от "предыстории" МХО. Таким образом, в данной работе полностью подтвердились результаты наших исследований по V_2O_5 .

Нами было показано, что изменения, происходящие в твердом теле в результате механического воздействия, влияют на каталитические свойства V_2O_5 в процессах парциального окисления углеводородов (табл. 3).

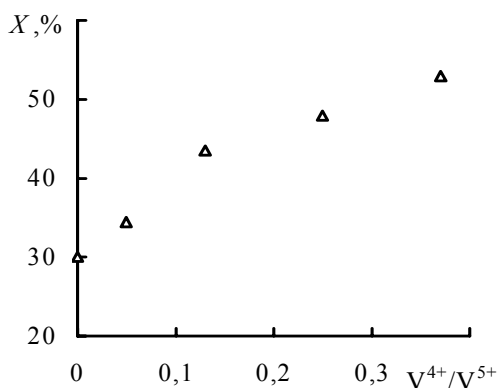


Рис. 1. Зависимость конверсии n -бутана от соотношения ионов V^{4+}/V^{5+} на поверхности V_2O_5 после МХО

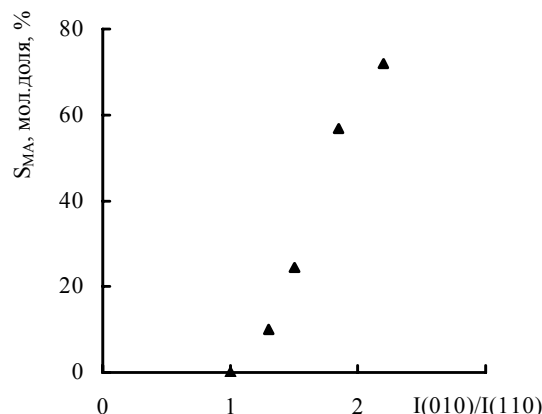


Рис. 2. Зависимость селективности образования МА в реакции окисления n -бутана от относительной интенсивности кристаллографической грани (010) V_2O_5 после МХО

Сухая обработка V_2O_5 в планетарной мельнице увеличивает конверсию n -бутана, однако удельная активность катализатора изменяется мало. Следовательно, наблюдаемое изменение активности V_2O_5 в реакции окисления n -бутана может быть связано с увеличением его удельной поверхности в процессе обработки. Селективность образования малеинового ангидрида (МА) при этом изменяется незначительно, что может быть связано с низкой концентрацией восстановленных ионов V^{4+} на поверхности оксида. Аналогичная тенденция наблюдается и на образцах оксида ванадия после МХО в воде в вибромельнице и аттриторе. Увеличение концентрации ионов V^{4+} , стимулированное МХО в этаноле, повышает активность образца в реакции окисления n -бутана.

Таблица 3. Свойства V_2O_5 в реакциях окисления углеводородов

Среда обработки	Время обработки, мин	Окисление n -бутана			Окисление бензола		
		$X, \%$	$S_{MA}, \text{ мол.доля, } \%$	$W 10^4, \text{ моль/ч} \cdot \text{м}^2$	$X, \%$	$S_{MA}, \text{ мол.доля, } \%$	$B_{MA}, \text{ мол.доля, } \%$
—	—	27,0	7,0	2,3	50,0	0	0
Воздух (П)	10	59,8	7,4	2,5	50,0	15,0	7,5
Вода (П)	20	—	—	—	50,0	2,0	1,0
Вода (П)	30	78,5	12,9	2,6	50,0	58,0	29,0
Этанол (П)	10	34,5	9,8	2,0	50,0	68,0	34,0
Этанол (П)	20	43,5	12,6	2,1	50,0	72,4	36,2
Этанол (П)	30	53,0	48,0	2,3	50,0	81,4	40,7
Вода (В)	30	42,0	7,1	2,2	50,0	4,0	2,4
Вода (А)	2880	63,0	6,8	2,3	50,0	14,0	8,4

Примечание. W – удельная скорость окисления n -бутана, B_{MA} – выход малеинового ангидрида, в скобках указан тип мельницы: П – планетарная, В – вибрационная, А – аттритор. Здесь и в табл. 6, 8, 12: X – конверсия углеводородов, S_{MA} – селективность по малеинового ангидриду

Зависимость, представленная на рис. 1, свидетельствует, что между конверсией *n*-бутана и соотношением ионов V^{4+}/V^{5+} на поверхности наблюдается достаточно хорошая корреляция. Увеличение относительной доли базальной плоскости (010) V_2O_5 , содержащей ванадильную группу $V=O$, приводит к росту селективности образования МА в окислении *n*-бутана (рис. 2).

В реакции окисления бензола на исходном V_2O_5 продукты парциального превращения не образуются. МХО повышает его реакционную способность в направлении селективного окисления (в табл. 3 представлены данные о селективности образования МА, достигнутые при конверсии углеводорода 50 %). Наблюдающийся значительный рост селективности и выхода МА на образцах после МХО в этаноле объясняется увеличением доли ванадильной плоскости и восстановлением оксида ванадия.

Выход МА при окислении *n*-бутана на V_2O_5 после МХО превосходит величины, достигнутые на лучших патентных образцах, не содержащих в своем составе одновременно ванадий и фосфор (табл. 4). При окислении бензола на V_2O_5 после МХО выход МА (мол. доля 54 %) приближается к показателям промышленных промотированных V_2O_5/MoO_3 - катализаторов, однако катализатор V_2O_5 , полученный методом МХО, работает при температурах на 80 °С ниже.

Таблица 4. Сравнение выхода малеинового ангидрида (ВМА) при окислении *n*-бутана на запатентованных образцах и на катализаторе, полученном методом МХО

Образец	ВМА, мол. доля, %	Источник информации
$Zn_{0,2}VNb_{1,2}O_x$	22,5	Pat. 4293443 USA IS3 B 01J 27/198. Publ.06.10.81
$TiPO_4$	19,0	Pat. 4085121 USA IS3 B 01J 27/18. Publ.18.04.78
V_2O_5 МХО (Э)	25,4	Наши данные

Примечание: Э—этанол.

Одной из важных проблем является стабильность работы катализатора после МХО. Превышение оптимальной температуры работы образца на 150 °С с последующим снижением до оптимальной не уменьшает его активность в реакциях окисления углеводородов. После такой термической обработки катализатор не теряет активности на протяжении 70 ч работы.

Сопоставление различных способов измельчения показало, что максимальный эффект механического воздействия на V_2O_5 достигается при обработке в аппарате с высокой энергетической нагрузкой (планетарная мельница).

2.2. Механохимическое модифицирование и синтез системы $V_2O_5-TiO_2$

Механохимические методы могут быть использованы и при приготовлении нанесенных ванадиевых

катализаторов, которые обычно готовят пропиткой или соосаждением. В работе [18] использовано совместное измельчение V_2O_5 с материалом носителя (Al_2O_3, TiO_2), при этом более мягкое соединение наносилось ("намазывалось") на поверхность частицы твердого оксида. Достигнута такая же дисперсность материала на носителе, как и при пропитке.

В работе [19] изучено распределение Sb_2O_3 и V_2O_5 в TiO_2 после совместной МХО этих оксидов. По данным РЭС, увеличение соотношения $Sb-3d_{3/2}:Ti-2p_{1/2}$ повышает дисперсность Sb_2O_3 на TiO_2 , причем процесс протекает более успешно при малом времени МХО и в присутствии небольшого количества воды в системе, а также после дополнительного прокаливании образца при 723 К. Аналогичные данные получены и для V_2O_5 на TiO_2 . Следовательно, путем совместного измельчения оксидов можно легко диспергировать их на поверхности TiO_2 . Дисперсность ванадиевой фазы, полученной механохимическим методом, значительно выше, чем достигаемая при термической обработке смеси оксидов в условиях достаточно высокой температуры.

$V_2O_5-TiO_2$ -система после МХО в планетарной мельнице (145 об/мин, время обработки от 1 до 20 ч) детально изучена в работе [20]. Авторами методом ЯМР установлено, что после совместного измельчения образуются два различных типа октаэдрически координированного ванадия – частицы $V^{5+}(I)$ и $V^{5+}(II)$, прочно связанные с TiO_2 , причем $V^{5+}(I)$ образуются в процессе МХО, тогда как $V^{5+}(II)$ возникают преимущественно при термической обработке. Наличие сигнала в спектре ЭПР со сверхтонкой структурой после обработки смеси оксидов $V_2O_5-TiO_2$ свидетельствует о появлении изолированных парамагнитных центров. Наблюдается образование трех различных их типов, а именно:

- V^{4+} -центры, образованные за счет удаления кислорода из решетки V_2O_5 (V_2O_{5-x});
- ванадильные группы VO^{2+} ($V^{4+}(I)$) с атомом ванадия в октаэдрической симметрии с аксиальным искажением;
- ($V^{4+}(II)$), при этом атом ванадия также находится в октаэдрической координации, но имеет различную длину связей по сравнению с $V^{4+}(I)$.

Кроме того, измерениями магнитной восприимчивости определено наличие ионов V^{3+} , концентрация которых увеличивается в процессе измельчения.

В работе [21] установлено, что при МХО смеси оксидов V_2O_5 и TiO_2 (мол. доля анатаза 89 % / мол. доля рутила 11 %) в шаровой мельнице оксид ванадия наносится на поверхность TiO_2 . Полученный таким образом катализатор высоко активен в реакции окисления толуола, но при этом селективность по бензальдегиду и бензойной кислоте по сравнению с таковой исходного образца не изменяется. Увеличение активности катализатора авторы связывают с образованием монослойного V_2O_5 .

Нами изучена [22] МХО смеси V_2O_5 – TiO_2 (мол. доля V_2O_5 10 %) в высокоэнергетической планетарной мельнице. Результаты исследования поверхности образцов методом РЭС (табл. 5) показали, что МХО смеси оксидов V_2O_5 – TiO_2 мало влияет на значения энергии связи электронов элементов данной системы. Это указывает на то, что в процессе обработки валентное состояние элементов не изменяется, значения энергии связи $V-2p$ -электронов имеют величину, характерную для ванадия в степени окисления +5, а энергия связи $Ti-2p$ -электронов – характерную для титана (+4). Таким образом, в отличие от результатов, полученных при МХО V_2O_5 , в данной сложной оксидной композиции ванадий не восстанавливается.

Таблица 5. Результаты исследования поверхности V_2O_5 – TiO_2 образцов методом РЭС

Среда обработки	Время обработки, мин	РЭС					
		Энергия связи электронов, эВ			Ti/V	O/V	C/O
		Ti 2p	V 2p	O 1s			
–	–	459,2	517,7	530,8	1,31	4,78	0,42
Этанол	10	459,1	517,6	531,3	2,02	6,20	0,61
Этанол	20	459,1	517,6	521,0	1,83	5,80	0,60
Этанол	30	459,3	517,6	530,9	2,06	6,69	0,60
Вода	10	459,2	517,6	531,0	0,90	4,37	0,40
Вода	20	459,4	517,9	531,4	0,91	4,19	0,41
Вода	30	459,3	517,8	531,1	1,09	4,56	0,42

В то же время анализ состава поверхности образцов показал, что в процессе обработки атомное соотношение элементов значительно изменяется. Как видно из табл. 5, при обработке в этаноле поверхностное соотношение Ti/V увеличивается, тогда как в воде – уменьшается. При обработке в этаноле соотношение O/V и C/O растет, указывая на то, что при этом происходит прочная фиксация этанола или продуктов его превращения образцом. В пользу этого свидетельствует тот факт, что при МХО в воде атомное соотношение O/V и C/O практически не изменяются.

Микро-раман спектры смесей V_2O_5 – TiO_2 , полученные для различных участков приповерхностного слоя образцов, показали, что после 10 и 20 мин обработки в воде (рис. 3, а) в точках А и Б, наблюдалось значительное различие в соотношении интенсивностей полос 145/155 и 645/1000 cm^{-1} , характеризующих соотношение V_2O_5/TiO_2 , что свидетельствует о гетерогенности полученной смеси порошков. После 30 мин обработки (рис. 3, б) отмечены практически одинаковые значения соотношения интенсивностей указанных полос в точках А и Б, что свидетельствует о гомогенизации V_2O_5 – TiO_2 -системы. При обработке данной смеси в этаноле уже через 20 мин наблюдали практически одинаковые со-

отношения интенсивности полос поглощения в различных точках образцов, что указывает на достижение гомогенности в системе.

Полученные результаты с учетом данных о механохимическом модифицировании V_2O_5 [14] позволили предложить следующий механизм модификации V_2O_5 – TiO_2 -системы при МХО. Обработка смеси в этаноле ведет к анизотропной деформации кристаллов V_2O_5 и росту относительного содержания плоскости (010). Наблюдаемое увеличение концентрации титана на поверхности (уменьшение соотношения V/Ti) при МХО в этаноле свидетельствует о том, что процессы разрушения кристаллов V_2O_5 сопровождаются нанесением оксида титана, находящегося в избытке, на поверхность оксида ванадия. В воде происходит хаотическое разрушение кристаллов V_2O_5 , его частичное растворение с образованием пероксокомплексов поливанадиевых кислот. Результатом этого является конкуренция двух процессов – нанесение TiO_2 на V_2O_5 и одновременная пропитка растворенным ванадием, что и уменьшает поверхностное отношение Ti/V . Это согласуется с приведенными выше результатами работы [19].

Механохимическая модификация системы V_2O_5 – TiO_2 ведет к изменению ее каталитических свойств в реакциях парциального окисления *n*-пентана и *o*-ксилола (табл. 6). При обработке в этаноле конверсия первого углеводорода незначительно изменяется, а конверсия второго значительно увеличивается, тогда как при обработке в воде растет конверсия обоих углеводородов. Селективность по малеиновому ангидриду при окислении *n*-пентана увеличилась независимо от среды МХО. Повышение селективности по фталевому ангидриду (ФА) наблюдали только на образцах после обработки в воде. Напротив, при окислении *o*-ксилола рост селективности по ФА отмечался независимо от природы диспергатора, однако существенно при обработке в этаноле. Селективность по МА мало изменялась после МХО. Трудно установить параметры, определяющие изменение каталитических показателей процесса. Можно предположить, что деформация, ведущая к увеличению базальной плоскости (010) V_2O_5 и нанесение TiO_2 , ограничивающее в размерах активные ванадиевые кластеры с уменьшением возможности миграции углеводорода на поверхности, ведут к росту селективности процесса. Наблюдаемые изменения в каталитических свойствах V_2O_5 после МХО (табл. 3) значительно отличаются от характеристик сложного V_2O_5 – TiO_2 -катализатора. Синтезированные механохимическим методом V_2O_5 – TiO_2 -образцы представляют собой принципиально новые каталитические системы, которые эффективно окисляют *o*-ксилол до ФА, не уступая по своим показателям известным промышленным образцам, но работают при более низких температурах реакции (на 100 °С ниже) (табл. 7).

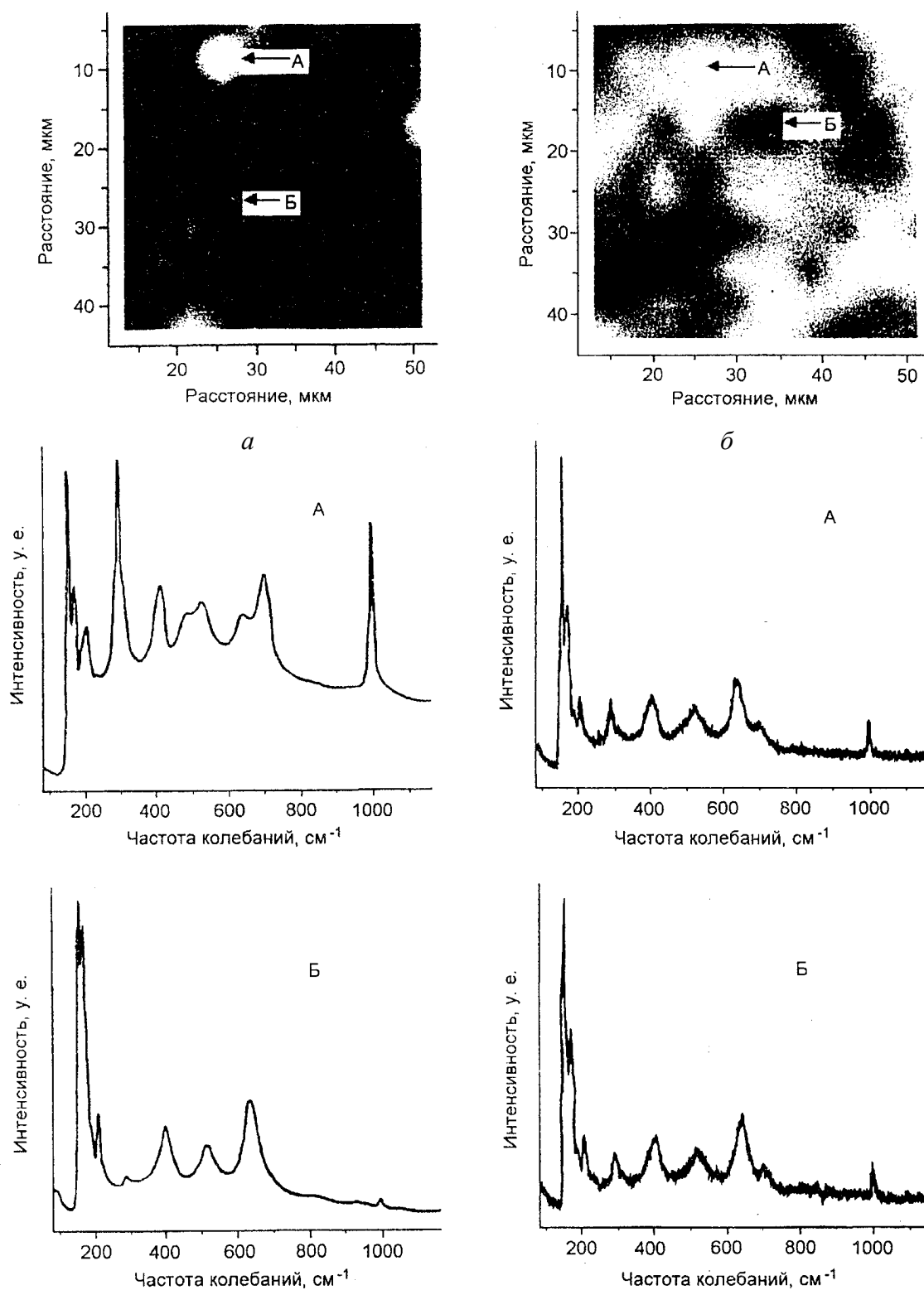


Рис. 3. Микро-раман спектры V_2O_5/TiO_2 системы: а) – после обработки в воде 10 мин; б) – после обработки в воде 30 мин

Таблица 6. Свойства системы V_2O_5 - TiO_2 в реакциях окисления углеводов

Среда обработки	Время обработки, мин	Окисление <i>n</i> -пентана			Окисление <i>o</i> -ксилола		
		X, %	SMA, мол. %	SФА, мол. %	X, %	SMA, мол. %	SФА, мол. %
–	–	18	12	3	38	12	48
Этанол	10	21	34	3	73	7	61
"	20	–	–	–	72	8	70
"	30	23	37	2	83	9	79
Вода	10	35	36	12	–	–	–
"	30	54	45	10	69	14	56

Примечание: $S_{ФА}$ – селективность по фталевому ангидриду.

Таблица 7. Сравнение выхода фталевого ангидрида ($V_{ФА}$) на промышленном ванадий-титановом катализаторе и на образце, полученном методом МХО

Образец	t , °C	SV, ч ⁻¹	$V_{ФА}$, мол. доля, %	Источник информации
V/Ti/Rb/P	381	7200	73,5	Ger.Pat. 3.108.101. (BASF) Publ.1982
V_2O_5/TiO_2 МХО	280	7120	73,1	Наши данные

Примечание: SV – объемная скорость.

2.3. Механохимическое модифицирование и синтез оксидных VPO- и VPMeO-катализаторов

Достаточно хорошо известны специфическая активность и селективность $(VO)_2P_2O_7$ в реакции окисления *n*-бутана и перспективность их применения в окислении других парафинов. Было сделано несколько попыток улучшить свойства данной фазы путем МХО. Так, механохимическое измельчение пирофосфата ванадила в планетарной мельнице приводит к увеличению его каталитической активности, причем лучшие каталитические показатели наблюдаются при использовании в качестве диспергатора *i*-бутанола, а не воды [23].

При невысоких энергетических нагрузках сухая обработка VPO-прекурсора увеличивала рост активности катализаторов в процессе окисления *n*-бутана. Однако селективность образования МА при этом снижалась на 5–10 % [24]. Авторы предположили, что основная причина этого – уменьшение относительной доли поверхности, приходящейся на плоскость (100), активную в селективном окислении, вследствие хаотического дробления частиц. Мокрая обработка (в среде *i*-пропанола) вела к увеличению экспозиции ванадильной плоскости и соответствующему росту селективности образования МА.

Авторы патента [25] также отдают предпочтение "мокрому" измельчению VPO-прекурсора, тогда как в другом патенте [26] подчеркивается, что лучшие активные VPO-катализаторы образуются в отсутствие какого-либо растворителя ("сухое" перемалывание).

Нами был применен метод МХО для модифицирования свойств VPO-катализатора [12, 27–32]. МХО $VOHPO_4 \cdot 5H_2O$ -прекурсора в этаноле (20 мин) ведет к росту его удельной поверхности и увеличению относительного содержания кристаллографической грани при $d = 0,570$ нм, соответствующего плоскости (001). При этом увеличение продолжительности обработки существенно повышает поверхностное соотношение P/V. После 30 мин обработки образец аморфизуется, а при последующей обработке образовывается фаза $(VO)_2P_2O_7$ (табл. 8). В результате МХО образцов в этаноле наблюдается как увеличение конверсии, так и селективности по МА в реакции окисления *n*-бутана. Сухая обработка также ведет к росту удельной поверхности образцов, но при этом морфологический фактор не изменяется – не происходит увеличения рефлекса плоскости (001). В процессе окисления *n*-бутана данный образец усиливает активность при незначительном изменении селективности (табл. 8).

Таблица 8. Свойства $VOHPO_4 \cdot 5H_2O$ -прекурсора после обработки

Среда обработки	Время обработки, мин	$S_{уд}$, м ² /г	PФА $I_{0,570}/I_{0,293}$	PЭС				Окисление <i>n</i> -бутана	
				Энергия связи электронов, эВ			P/V	X, %	$S_{МА}$, мол. доля, %
				O 1s	V 2p	P 2p			
–	–	6,0	74/100	531,7	517,5	133,9	1,43	62	61
Этанол	10	8,8	95/100	531,6	517,4	133,8	1,62	68	65
"	20	14,2	100/78	531,8	517,4	133,7	1,80	73	70
"	30	8,0	*	532,1	517,3	133,7	1,92	77	74
"	60	6,4	**	532,2	517,3	133,7	1,84	67	65
Сухая	10	11,3	85/100	531,7	517,6	133,7	1,55	73	63
"	20	19,6	76/100	531,6	517,5	133,7	1,74	78	62
"	30	25,0	84/100	531,6	517,7	133,8	1,82	82	64

* Аморфизация образца, очень слабые пики при $d = 0,328$; 0,305 и 0,285 нм.

** Наблюдаются все рефлексы фазы $(VO)_2P_2O_7$.

Исходя из полученных результатов мы предположили, что изменение структурного фактора твердого тела может определяться средой обработки и, соответственно, влиять на каталитические свойства образцов. Так, МХО VPBiO-прекурсора в различных средах показала следующее [28]. Обработка образцов в отсутствие диспергатора (сухая обработка) и в воде ведет к уменьшению размеров частиц, структурный фактор при этом остается неизменным. И только при обработке VPBiO-прекурсора в этаноле его структура изменяется. Это подтверждают исследования образцов методом туннельной электронной микроскопии (ТЭМ). МХО в этаноле вызывает анизотропную деформацию

кристаллов и образование плоско-продолговатых частиц, тогда как в воде новообразующиеся гранулы частично растворяются. Отсутствие структурных изменений при МХО образцов на воздухе и в воде, вероятно, предопределяет близость их каталитических свойств. МХО в этаноле модифицирует структуру прекурсора с преимущественной экспозицией базальной плоскости (001). Плоскость (001) $\text{VOHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -прекурсора структурно соответствует плоскости (100) $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, активной в парциальном окислении *n*-бутана.

При механохимическом модифицировании VPBiO -прекурсора, синтезированного традиционным методом, установлено, что висмут находится в виде фазы фосфата висмута высокой дисперсности (РФА, СЭМ). После МХО фазовое состояние образцов не изменилось, уменьшалась относительная интенсивность рефлексов BiPO_4 , что свидетельствует о степени его дисперсности. Увеличилось поверхностное соотношение P/V и Bi/V (табл. 9). В результате МХО повысилась как конверсия углеводородов, так и селективность образования МА. Удельная скорость окисления при этом не изменилась (табл. 10).

Таблица 9. Изменение физико-химических свойств VPBiO -прекурсора после МХО

Среда обработки	Время обработки, мин	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	РФА I_{001}/I_{220}	РЭС				
				Энергия связи электронов, эВ			P/V	Bi/V
				V 2p	Bi 4f	P 2p		
–	–	8,7	66/100	517,4	133,7	159,5	1,82	0,12
Вода	2	13,1	74/100	517,5	133,9	160,2	1,93	0,18
Этанол	2	15,3	100/85	517,4	133,7	160,6	2,09	2,09
„	10	17,0	100/97	517,4	133,7	160,6	2,24	2,24

Таблица 10. Каталитические свойства VPBiO -образцов в реакции окисления *n*-бутана

Образец	X , %	$S_{\text{МА}}$, мол. доля, %	$V_{\text{МА}}$, мол. доля, %	$W \cdot 10^4$, моль/(ч·м ²)
VPO	73	67	49	3,0
VPOBi	76	63	47	0,015
VPOBi MX	90	73	65	0,016
VPO/ Bi_2O_3	66	63	42	2,8
VPO/ BiPO_4	68	64	43	2,8
VPO/ Bi_2O_3 МХО	83	72	72	3,3
VPO/ BiPO_4 МХО	88	74	74	3,4

Нами также исследована возможность введения промотирующих добавок в VPO-катализатор путем МХО соединений промотора и оксидной ванадий-фосфорной композиции. При введении соединений висмута в виде Bi_2O_3 и BiPO_4 в структуру VPO-системы путем МХО фосфат висмута распределился в

высокодисперсном состоянии, а в случае оксида протекал следующий химический процесс: оксид превращался в фосфат (по данным РЭС энергия связи Bi-4f -электронов смещается на 0,8–0,9 эВ). При этом росла поверхностная концентрация фосфора. В обоих случаях (Bi_2O_3 и BiPO_4) ионы висмута диффундировали с поверхности образцов в объем. Можно предположить, что наблюдается интеркаляция BiPO_4 в межслоевое пространство анизотропно деформированного фосфата ванадила, и уменьшается поверхностное соотношение Bi/V . Накопленная в процессе МХО энергия снижает температуру фазовых переходов ($T_{\text{эндо}}$ и $T_{\text{экзо}}$) при преобразовании прекурсора в катализатор окисления *n*-бутана (табл.11). В результате механохимического промотирования образцов происходит увеличение как активности катализатора (удельная скорость окисления), так и селективности образования МА (табл. 10).

Таблица 11. Физико-химические свойства VPO-катализаторов, синтезированных при механохимическом введении добавок

Образец	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	РФА I_{001}/I_{220}	ДТА, °С		РЭС			P/V	Bi/V
			$T_{\text{эндо}}$	$T_{\text{экзо}}$	Энергия связи электронов, эВ				
			V 2p	P 2p	O 1s				
VPO*	9,4	74/100	460	515	517,4	133,6	532,0	1,43	–
VPO/ Bi_2O_3 *	9,2	77/100	460	517	517,3	133,6	532,0	1,47	0,09
VPO/ BiPO_4 *	9,5	71/100	547	514	517,5	133,7	531,5	1,44	0,10
VPO/ Bi_2O_3	13,0	100/87	440	497	517,5	133,6	531,4	2,02	0,02
VPO/ BiPO_4	13,5	100/85	435	490	517,3	133,5	531,7	1,96	0,03

Примечание. Образец синтезирован традиционным методом.

В случае механохимического промотирования оксидом циркония последний находится в VPO-матрице в виде фосфата циркония высокой дисперсности (данные РФА и РЭС). Введение оксида циркония увеличивает относительное содержание базальной плоскости (001) $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. При введении оксида циркония в VPO-матрицу значения энергии связи V-2p-электронов остаются практически постоянными, а O-1s-электронов несколько снижается по сравнению VPO-катализатором (табл. 12).

По сравнению с исходной матрицей введение дополнительной добавки La_2O_3 в VPBiO -катализатор не приводит к появлению новых рефлексов. При этом по сравнению с VPBiO -образцом величина удельной поверхности уменьшается и остается на уровне непромотированного VPO-катализатора. С введением La_2O_3 довольно резко снижается энергия связи O-1s-электронов, и несколько увеличивается энергия связи V-2p-электронов (табл. 12).

Таблица 12. Физико-химические свойства VPO-катализаторов, синтезированных при механохимическом введении добавок

Промотор	Время обработки, мин	S _{уд} , м ² /г	РФА I ₀₀₁ /I ₂₂₀	РЭС			P/V
				Энергия связи электронов, эВ			
				V 2p	P 2p	O 1s	
VPO*	—	12,2	1,19	517,4	133,6	532,0	1,45
VPBiO*	—	14,2	1,33	517,3	133,6	532,0	1,56
ZrO ₂	20	24,3	1,52	517,3	133,5	531,7	1,78
ZrO ₂	30	26,4	1,82	517,5	133,7	531,7	1,97
Bi ₂ O ₃ +La ₂ O ₃	20	12,0	1,14	517,7	133,7	531,1	1,16

Увеличение содержания фосфора на поверхности катализаторов влияет на их соответствующие кислотные характеристики. Так, образцы, полученные механохимическим синтезом, имеют большее число кислотных центров по сравнению с непротитированным VPO-катализатором и образцом VPBiO, синтезированным традиционным методом. При введении La₂O₃ в VPBiO-катализатор уменьшается число кислотных центров, ответственных за быструю десорбцию продукта кислотного характера с поверхности катализатора.

Механохимический синтез протитированных катализаторов позволил получить образцы, обладающие более высокой селективностью и выходом МА в реакции окисления *n*-бутана (табл. 10, рис. 4).

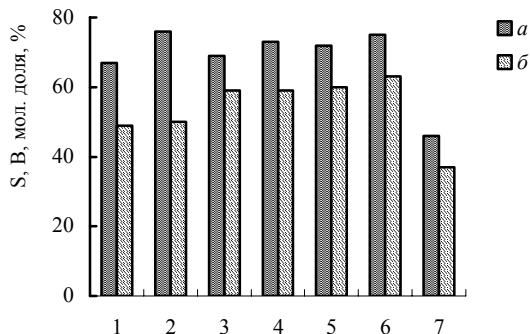


Рис. 4. Сравнение селективности по МА (а) и выхода МА (б) в реакции окисления *n*-бутана на образцах, синтезированных традиционным методом (1, 2) и после МХО (в скобках время синтеза): 1 – VPO, 2 – VPBiO, 3 – Bi₂O₃ (20 мин), 4 – Bi₂O₃ (30 мин), 5 – ZrO₂ (20 мин), 6 – ZrO₂ (30 мин), 7 – La₂O₃ + Bi₂O₃ (30 мин)

Одновременно нами была показана возможность использования предварительного механоактивированного V₂O₅ в синтезе VPO-катализаторов. Установлено, что если исходить из такого V₂O₅, то синтез значительно упрощается. Традиционный метод синтеза VPO-катализатора окисления *n*-бутана в МА ведут в среде бутанола из пентаоксида ванадия и фосфорной кислоты в присутствии восстановителя, что ускоряет процесс образования прекурсора VOHPO₄·0,5H₂O. Тем не менее даже в этом случае время синтеза превышает 20 ч (образец VPO, рис. 5).

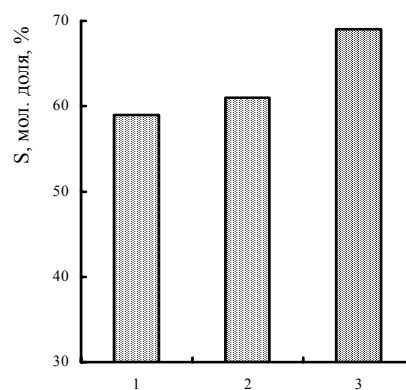
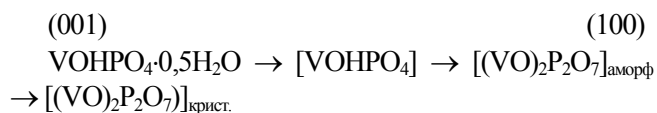


Рис. 5. Изменение селективности по МА в реакции окисления *n*-бутана на VPO-образцах, приготовленных традиционным методом (1) и синтезированного МХО V₂O₅ VPO-1 (2), VPO-2 (3)

Нами показано, что при использовании предварительно МХО V₂O₅ в присутствии восстановителя синтез VPO-соединения завершается уже через 10–20 мин после нагрева до необходимой температуры проведения реакции (рис. 5, образец VPO-1). Удаление из исходной реакционной смеси восстановителя и снижение количества органического растворителя (*n*-бутанола) в 2 раза по сравнению с традиционной методикой позволили завершить синтез в течение 1–1,5 ч (рис. 5, образец VPO-2). Во всех случаях, по данным РФА, образующееся соединение представляет собой фазу VOHPO₄·0,5H₂O. В то же время, если при сохранении методики синтеза и замене оксида ванадия соотношение основных рефлексов на рентгенограмме не изменяется, то при удалении из реакционной смеси восстановителя резко растет относительная интенсивность рефлекса кристаллографической грани при $d = 0,570$ нм, отвечающей плоскости (001) VOHPO₄·0,5H₂O. VPO-образец, синтезированный в присутствии восстановителя из оксида ванадия, обработанного механохимически, характеризуется наличием большого количества фосфора на его поверхности. Это может быть связано с тем, что при высокой скорости образования VPO-соединения (возможно, метафосфат) оно образует плотную приповерхностную "корку" на грануле V₂O₅, и дальнейшая диффузия в глубину зерна оксида ванадия затруднена.

Данные изменения свойств образцов оказывают влияние на их каталитическую активность. Удельная скорость окисления *n*-бутана на образцах, синтезированных с применением МХО V₂O₅, выше, чем на образце VPO, приготовленном по традиционной методике. Повышается также селективность образования МА (рис. 5), что связано со структурным фактором – относительно высоким содержанием плоскости (001) VOHPO₄·0,5H₂O, переходящей по механизму кристаллографического сдвига в плоскость (100) (VO)₂P₂O₇ катализатора:



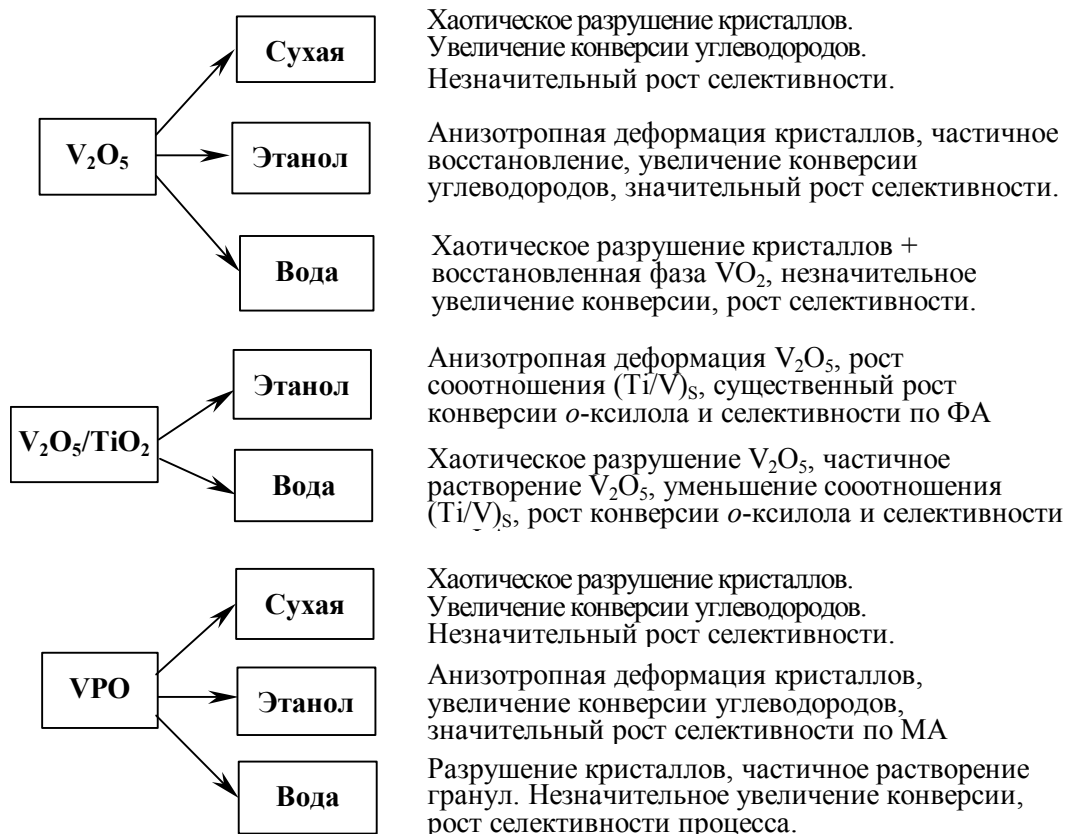
Основные выводы, сделанные в наших работах по возможности улучшения свойств VPO-катализатора путем МХО, подтверждены в опубликованном недавно исследовании [33]. Авторами показано, что обработка VPO-прекурсора в высокоэнергетической планетарной мельнице, в отличие от ударной и вибрационной, значительно изменяет параметры VPO-системы и улучшает каталитические свойства образца в реакции окисления *n*-бутана. Так же найдена корреляция каталитической активности VPO-прекурсора с размерами кристаллитов.

Обобщая сведения по разработке и исследованию VPO-катализаторов парциального окисления *n*-бутана, можно подчеркнуть, что специфическое действие пирофосфата ванадила и его окислительно-восстановительные свойства сильно зависят от структурных характеристик, а именно: концентрации селективной грани (100) на поверхности, наличия искажений кристаллической решетки и дефектов, анионных вакансий, образующихся в процессе синтеза, а также наличия кристаллических дефектов, связанных с линейными искажениями ванадилных группировок [34]. По нашему мнению, все эти характеристики могут быть целенаправленно изменены путем МХО прекурсора $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в мельницах высоких энергий.

Заключение

На основании анализа литературных данных и по результатам наших работ установлены некоторые общие закономерности изменения физико-химических и каталитических свойств V-содержащих систем после МХО (см. схему):

Так, сухая обработка разрушает кристаллы, увеличивая удельную поверхность образца, в результате чего возрастает степень превращения углеводородов в реакциях парциального окисления. Это может быть связано с тем, что при обработке твердого тела в отсутствие диспергатора прежде всего повышается концентрация боковых граней кристалла, которые проявляют активность в полном окислении, при этом селективность процесса может значительно и не измениться. Хотя в некоторых случаях может наблюдаться и небольшое увеличение селективности по продуктам парциального окисления. При МХО в воде частицы хаотически разрушаются, уменьшаются их размеры, увеличивается удельная поверхность, частично растворяется ванадий, происходит его повторное нанесение, вызывающее незначительный рост конверсии углеводородов и увеличение селективности процесса. Обработка в этаноле ведет к анизотропной деформации кристаллов, происходящей с разрывом слабых $\text{V}=\text{O} \dots \text{V}=\text{O}$ связей и преимущественным образованием новых плоскостей, содержащих ванадилные группировки, с концентрацией которых связаны высокая активность и селективность в парциальном окислении: для V_2O_5 – плоскость (010), для $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – плоскость (001), для $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ плоскость (100).



Таким образом, путем изменения среды обработки можно регулировать структурный фактор каталитической композиции и целенаправленно изменять селективность процесса окисления углеводородов, а в конечном итоге – и выход целевого продукта.

Литература

1. Хеегн Х., *Изв. СО АН СССР, Сер. хим. науки*, 1988, **1** (2), 3.
2. *Механохимический синтез в неорганической химии*, Под ред. Е.Г. Аввакумова, Новосибирск, Наука, 1991.
3. Буянов Р.А., Золотовский Б.П., Молчанов В.В., *Сиб. хим. журн.* 1992, **2** (1), 5.
4. Хайнике Г., *Трибохимия*, Москва, Мир, 1987.
5. Бутягин П.Ю., *Кинетика и катализ*, 1987, **28** (1), 5.
6. Бутягин П.Ю., *Успехи химии*, 1994, **63** (12), 3.
7. Буянов Р.А., Золотовский Б.П., Молчанов В.В., *Сиб. хим. журн.*, 1992, **2** (1), 5.
8. Grizna K., *Dis. Aachen: Technisches Hochschule*, 1978, 30.
9. Аввакумов Е.Г., Ануфриенко В.Ф., Восель С.В. и др., *Сиб. хим. журн.*, 1987, **1** (2), 41.
10. Yang H., McCormic P.G., *J. Solid State chem.*, 1991, **110** (1), 136.
11. Shubin A.A., Lapina O.B., Bosch E. et al., *Phys. Chem. B.*, 1999, **103** (2), 3138.
12. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., *J. Solid State Ionics*, 1997, **101–103**, 1257.
13. Зажигалов В.А., Харламов А.И., Бачерикова И.В. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1998, **34** (3), 180.
14. Зажигалов В.А., Богоуцкая Л.В., Халамейда С.В. и др., *"Вибротехнология-98" Обработка дисперсных материалов и сред*, Одесса: НПО "Вотум", 1998, **8** (2), 25.
15. Michikazu H., Mutsuko K., Hironori H. et al., *J. Phys. Chem. B.*, 2000, **104** (1), 780.
16. Michikazu H., Hironori H., Masaaki Y. et al., *Appl. Catal A: General*, 2000, **190** (2), 35.
17. Su D.S., Roddats V., Willinger M. et al., *Catal. Lett.*, 2001, **74** (3–4), 169.
18. Sobalik V., Lapina O., Novgorodova O., *Appl. Catal.*, 1990, **63** (2), 191.
19. Schubert U., Spengler J., Yrasselli R. et al., *EuropaCat-3*, 1997, **1**, 212.
20. Lapina O.B., Shubin A.A., Nosov A.V., *J. Phys. Chem. B.*, 1999, **103** (2), 7599.
21. Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Renken A., *Catal. Today*, 2000, **57** (2), 231.
22. Зажигалов В.А., Харламов А.И., Депенро Л. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (2), 105.
23. Shima K., Ito M., Murayama M. et al., *Science and Technology in catalysis*, Amsterdam, Elsevier Sci., 1994.
24. Horowitz H., Blackstone C., Sleight A. et al., *Appl. Catal.*, 1998, **38** (1), 193.
25. Higgins R., Hutchings G.Y., *Pat.* 4317777 USA, *Publ.* 02.03.82.
26. Hanson C.B., Harrison C.R., *Pat.* 0098065 European, *Publ.* 09.06.83.
27. Зажигалов В.А., Богоуцкая Л.В., Бачерикова И.В. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1995, **31** (5), 313.
28. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *11rd Congr. Catal.*, 1996, **101** (2), 1039.
29. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **135** (1), 155.
30. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *3rd Congr. on Oxidation Catal.*, Amsterdam, Elsevier Scie., 1997, 337.
31. Haber J., Zazhigalov V.A., Stoch J. et al., *Catal. Today*, 1997, **33** (1), 39.
32. Zazhigalov V.A. *DGMK Conference "C4 Chemistry-Manufacture and use of C4 hydrocarbons"*, Aachen, Germany, 1997.
33. Fait M., Kubias B., Eberle H.-J., *Catal. Lett.*, 2000, **68** (1), 13.
34. Buska G., Cavani F., Centi G. et al., *J. Catal.*, 1986, **99** (2), 47.

Поступила в редакцию 27 ноября 2001 г.

Механохімічна модифікація V-вмісних каталізаторів

С.В. Халамейда, В.О. Зажигалов

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
03164, Київ-164, вул. Генерала Наумова, 13; факс: (044) 452-93-27*

Розглянуто та узагальнено результати, одержані за допомогою застосування методу механохімії для активації оксидних систем на основі ванадію (V_2O_5 , V_2O_5/TiO_2 , VPO), які використовують як каталізатори парціального окиснення вуглеводнів. Проаналізовано дані стосовно впливу природи диспергатора і величини енергетичного навантаження на фізико-хімічні та каталітичні властивості оксидних систем. Встановлено, що середовище, в якому проводиться механохімічна обробка, впливає на структуру простих і складних оксидів, морфологію та склад поверхні, ступінь окиснення іонів металу, розмір гранул й величину питомої поверхні. Показано, що застосовуючи механохімічну обробку можна активізувати системи та поліпшити їх каталітичні властивості в реакціях парціального окиснення вуглеводнів.

Mechanochemical modifying of V-containing catalysts

S.V. Khalameida, V.A. Zazhigalov

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology National Academy of Sciences of Ukraine,
13, General Naumov Str., Kyiv-164, 03164, Ukraine; Tel/Fax: (044) 452-93-27*

The results obtained by use of method mechanochemistry for activation of oxides systems on the basis vanadium (V_2O_5 , V_2O_5/TiO_2 , VPO), as catalysts in hydrocarbons selective oxidation have been discussed and considered. The data on the influence of the nature dispersant and value of energetic loading on the physical-chemical and catalytic properties of oxides systems have been analysed. It has been established that the medium of mechanochemical treatment impacts structure of the oxides and their compounds, the morphology and composition of surface, the oxidation degree of metals ions, the size of particles and specific surface area. It has been shown that by means of mechanochemical treatment it is possible to activate oxide systems and to improve their catalytic properties in hydrocarbons partial oxidation.

Парциальное окисление *n*-пентана в присутствии VPBiO-катализаторов

В.А. Зажигалов, Е.В. Чебуракова

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев 164, ул. Генерала Наумова, 13; факс: (044) 452-93-27*

Изучено селективное окисление *n*-пентана на VPO-катализаторах с добавкой висмута ($Bi/V = 0-0,30$). Катализаторы исследованы методами рентгеновского фазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, определены их удельная поверхность и кислотные характеристики. Установлено, что введение висмута увеличивает содержание фосфора на поверхности и изменяет их кислотные характеристики. Показано, что удельная каталитическая активность образцов в окислении *n*-пентана коррелирует с эффективным отрицательным зарядом кислорода поверхности (E_{cb} , $O 1s$ -электронов). Селективность образования цитраконового ангидрида растет с увеличением общей кислотности поверхности. Селективность по малеиновому ангидриду повышается с увеличением бренстедовской кислотности поверхности, в то время как селективность образования фталевого ангидрида растет с увеличением льюисовской кислотности. Предложены пути образования продуктов парциального окисления при окислении *n*-пентана на данных катализаторах.

Реакции окисления низших парафинов, являющихся дешевой сырьевой базой, привлекают пристальное внимание исследователей. Успехи, достигнутые в разработке процесса окисления *n*-бутана до малеинового ангидрида (МА), предопределили развитие работ по парциальному окислению *n*-пентана. В первых исследованиях по окислению *n*-пентана на VPO-катализаторах [1, 2] были получены результаты, демонстрирующие возможность достижения высокого выхода фталевого ангидрида (ФА). Позже было показано, что основным продуктом парциального окисления *n*-пентана является МА, количество которого в продуктах превосходит содержание ФА [3–7]. Установлено, что соотношение данных ангидридов зависит от состояния поверхности VPO-катализатора [8] и наличия добавок (Fe и Co) [9]. Наряду с указанными выше ангидридами при окислении *n*-пентана на VPO-катализаторах образуется также цитраконовый (метилмалеиновый) ангидрид (ЦА) [5, 6], что было подтверждено и другими авторами [10]. Механизм образования продуктов парциального окисления *n*-пентана обсуждался в работах [2, 5, 7, 10–12].

Несмотря на перспективность реакции окисления *n*-пентана, как возможную альтернативу окислению оксилла до ФА, только в работе [9] было рассмотрено влияние добавок на свойства VPO-композиции. В данном исследовании представлены результаты влияния добавки висмута на свойства VPO-катализатора.

Экспериментальная часть

VPBiO-катализаторы были синтезированы, согласно методике [13]. Добавку висмута вводили одновременно с V_2O_5 , используя при этом $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. В приготовленных образцах атомное соотношение P/V

было постоянным – 1,15, а величина Bi/V изменялась в интервале от 0 до 0,35. Активная масса предшественника катализатора выделена путем испарения растворителя с последующей ее сушкой в течение 8 ч при температуре 250 °С, остаточном давлении 0,02–0,04 кг/см². Образцы прессовали, дробили и отсеивали фракцию 0,25–0,50 мм, которую использовали в каталитических испытаниях.

Исследование образцов методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и методика обработки полученных результатов описаны в работе [13]. Степень окисления ванадия на поверхности определяли из данных РФЭС, используя уравнение, приведенное в работе [14].

Кислотные свойства образцов определяли двумя методами: а) по адсорбции NH_3 из потока гелия и его последующей термопрограммированной десорбции (ТПД) аналогично [13] с масс-спектрометрическим анализом [15] и разложением кривых ТПД на персональном компьютере; б) по превращению 2-метил-3-бутин-2-ола (Мбол) при температуре 180 °С аналогично работе [16]. Превращение Мбол на кислотных центрах происходит с образованием 3-метил-3-бутен-1-ина (Мбин) и 3-метил-2-бутен-1-ола (Мбал), при этом сильные центры Льюиса катализируют образование Мбин, а центры Бренстеда – Мбал [16, 17]. Ацетон и ацетилен возникают на основных центрах.

Предварительно все катализаторы были активированы в процессе окисления *n*-бутана (об. долей в воздухе 1,7 %) в течение 96 ч при 440 °С. Реакцию окисления *n*-пентана (Fluka) проводили в стальном реакторе с внутренним диаметром 6 мм с использованием реакционной смеси, содержащей об. долей парафина в

воздухе 1,8 %. Объемную скорость потока реакционной смеси изменяли в пределах 12–46 см³/мин (загрузка катализатора 0,5 см³) при температуре 180–420 °С. Состав исходной смеси и продуктов реакции анализировали с помощью термостатированных (150–160 °С) кранов-дозаторов методом газовой хроматографии (ГХ) на двух хроматографах "Chrom-5" с записью хроматограмм на персональном компьютере. Для анализа O₂, CO использовали цеолит NaX (длина колонки $l = 2$ м, $t = 10$ –11 °С, ДТП), CO₂ и углеводородов – силикагель КСК-2,5 ($l = 3$ м, $t = 50$ –150 °С, 20 град/мин, ДТП). Кислородсодержащие продукты анализировали с помощью колонки, содержащей F-50 (мас. долей 5 %) на "Chromosorb" ($l = 2,5$ м, подъем температуры ступенчатый: $t = 120$ –170 °С (15 град/мин), при 170 °С – 2 мин, $t = 170$ –220 °С (25 град/мин), ПИД).

Для определения возможных полупродуктов, концентрация которых могла быть ниже чувствительности ГХ метода анализа, использовали конденсатор (после кранов-дозаторов), который позволял дополнительно собирать продукты реакции и после их растворения в ацетонитриле анализировать на хроматографе "Vagian 3400" (капиллярная колонка DB-1) и масс-спектрометре "Incos-50 Finnigan". Анализ проводили периодически, после накопления продуктов в течение 4–5 ч.

Результаты и их обсуждение

По данным РФА, все образцы предшественника содержали в своем составе фазу VOHPO₄·0,5H₂O (наиболее интенсивные рефлексы при $d = 0,570; 0,451; 0,367; 0,329; 0,310; 0,294; 0,278; 0,265$ и $0,185$ нм). При соотношении $Bi/V > 0,1$ появлялись дополнительные рефлексы с $d = 0,442; 0,352; 0,303; 0,286; 0,245$ и $0,216$ нм, относящиеся к фазе BiPO₄, интенсивность которых росла с увеличением количества добавки. Активация катализаторов в реакции окисления *n*-бутана вела к полному переходу фазы VOHPO₄·0,5H₂O в (VO)₂P₂O₇, который характеризовался интенсивными линиями с $d = 0,388; 0,313; 0,298$ и $0,194$ нм.

Введение висмута в VPO-предшественник вызывало небольшое снижение величины его удельной поверхности (табл.1), при этом содержание висмута не влияло на эту величину. После активации и проведения каталитической реакции удельная поверхность увеличивалась по сравнению с ее значением у предшественника.

Расчет степени окисления ванадия на основе данных РФЭС показал (табл. 2), что она близка к + 4. Некоторое превышение этой величины может быть связано с наличием на поверхности катализаторов избытка фосфора (табл. 2). Известно [18], что энергия связи O 1s-электронов в пентоксиде фосфора (533,8 эВ) значительно выше, чем в пентоксиде ванадия (531,2 эВ). В результате наличие избыточного фосфора увеличивает значение энергии связи O 1s. В основу расчета по-

жено определение разницы $\Delta (O 1s - V 2p)$ для оксидов ванадия с различной степенью его окисления. В случае фосфатов ванадия сдвиг энергии связи O 1s-электронов приводит к некоторому завышению значения степени окисления ванадия. Абсолютное значение энергии связи V 2p-электронов (табл. 2) практически постоянно и близко к величине (517,3 эВ), характерной для (VO)₂P₂O₇ [19], содержащего V⁴⁺.

Таблица 1. Удельная поверхность и кислотные характеристики VPBiO-катализаторов

Обра- зец	Атом- ное отно- шение Bi/V	Удельная поверх- ность, м ² /г		Адсорбция и ТПД NH ₃ *		Превращение Мбол**		
		пред- шест- вен- ник	по- сле ката- лиза	A·10 ⁶ , моль м ²	C/A	Кон- вер- сия, %	Селектив- ность, %	
							Мбин	Мбал
VP-0	0	15,1	17,2	5,7	0,52	64	87	13
VP-5	0,050	12,2	14,3	6,4	0,50	80	88	12
VP-7,5	0,075	11,5	13,6	7,1	0,55	77	90	10
VP-10	0,100	12,5	14,1	8,4	0,57	79	90	10
VP-15	0,150	11,4	14,0	9,2	0,61	68	97	3
VP-17	0,170	11,0	13,0	9,3	0,61	72	96	4
VP-20	0,200	12,2	14,5	9,8	0,64	63	93	7
VP-25	0,250	11,6	14,7	9,7	0,65	61	89	11
VP-30	0,300	12,8	14,4	9,9	0,63	55	88	12
VP-35	0,350	11,5	14,0	6,3	0,52	49	82	18

Здесь и в табл. 3: * Образцы после катализа,

** Образцы после катализа

Таблица 2. Результаты исследования VPBiO-катализаторов методом РФЭС

Обра- зец	Энергия связи электронов, эВ			(P/V) _s	Степень окисления ванадия	
	V 2p	P 2p	O 1s		Расчет по уравнению [21]	Химический анализ
VP-5	517,1	133,7	531,5	1,43	4,03	3,97
VP-7,5	517,3	133,8	531,4	1,47	4,23	4,02
VP-10	517,2	133,8	531,4	1,46	4,16	3,96
VP-15	517,1	133,9	531,3	1,52	4,16	3,89
VP-17	517,2	133,7	531,2	1,55	4,30	3,96
VP-20	517,4	133,9	531,3	1,55	4,37	4,04
VP-25	517,1	133,6	531,4	1,64	4,10	4,02
VP-30	517,3	133,7	531,5	1,68	4,16	3,96
VP-35	517,1	133,8	531,6	1,45	3,96	4,05

Данные табл. 1 показывают, что введение висмута в VPO-катализатор повышает количество адсорбированного аммиака, т. е. число кислотных центров. Исключением является образец, содержащий значительное количество добавки Bi (VP-35). ТПД аммиака не сопровождается образованием продуктов его окисле-

ния, что согласуется с данными, полученными ранее на других VPO-катализаторах [20, 21]. Увеличение содержания висмута (исключение – образец VP-35) приводит к росту относительной доли центров, прочно адсорбирующих основание (С/А – соотношение количества аммиака (С), десорбирующегося в диапазоне 250–500 °С, к общему количеству (А) адсорбированного основания), т. е. сильнокислотных центров. Наблюдается определенная зависимость между количеством адсорбированного аммиака, его прочно адсорбированной частью (табл. 1) и атомным соотношением P/V на поверхности катализаторов (табл. 2). Это позволило предположить, что изменение кислотности катализатора связано с ростом числа POH-групп. Такому предположению, однако, противоречат результаты, полученные при изучении реакции превращения Мбол (табл. 1), которые указывают на экстремальный характер изменения количества центров Бренстеда (селективность образования Мбол) с увеличением содержания висмута в катализаторе. Следовательно, адсорбция аммиака происходит на центрах как Бренстеда, так и Льюиса.

Продуктами парциального окисления *n*-пентана на VPBiO-катализаторах являются: МА, ФА и ЦА (основные продукты), уксусная и акриловая кислоты, олефины C₄ и бутадиев. Следовые количества пентанола(ов), бензойной кислоты, тетрагидрофталиевого ангидрида обнаружены масс-спектрометрическим анализом.

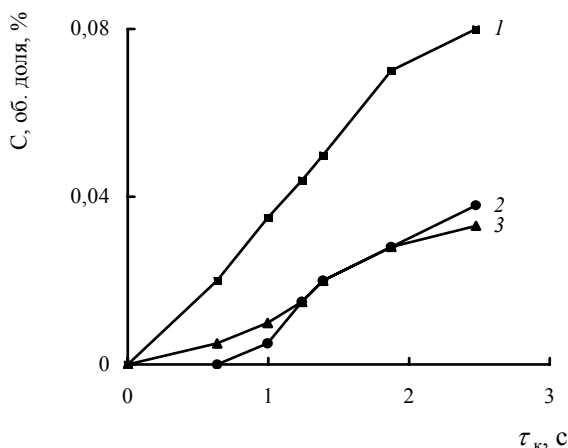


Рис. 1. Зависимость концентрации малеинового (1), фталевого (2) и цитраконового (3) ангидридов от времени контакта (τ_k) при окислении *n*-пентана на VPBiO(VP-20)-катализаторе ($t = 250$ °С)

Зависимость изменения концентрации основных продуктов парциального окисления от времени контакта τ_k (рис. 1) показала, что в первую очередь образуются МА и ЦА. ФА появляется при более значительном τ_k . Во всем изученном диапазоне температур концентрация МА в продуктах реакции превышает содержание ФА. Зависимость концентрации ЦА и ФА

от температуры имеет экстремальный характер, при этом для первого из них максимум наблюдается при более низкой температуре. Наличие максимума для концентрации ЦА (310–20 °С) может быть объяснено его окислением с образованием МА. В случае ФА наличие максимума при 350–360 °С трудно объяснить окислением ФА. Известно [22], что в окислении оксилора он образуется с максимальной селективностью при значительно более высокой температуре.

Введение добавки висмута в VPO-катализатор повышает удельную скорость окисления *n*-пентана и его конверсию (табл. 3). Максимальная удельная скорость окисления наблюдается для образцов с атомным соотношением при $Bi/V = 0,17-0,20$, а конверсия – с соотношением $Bi/V = 0,20-0,25$. Из сопоставления данных таблиц 2 и 3 видно, что удельная скорость окисления увеличивается с уменьшением энергии связи O 1s-электронов на поверхности катализаторов. Уменьшение $E_{св}$ O 1s характеризует увеличение эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода, т. е. он определяет рост скорости реакции окисления *n*-пентана. Подобные зависимости наблюдали ранее для окисления пропана [23] и *n*-бутана [24].

Таблица 3. Свойства VPBiO-катализаторов в реакции окисления *n*-пентана (300 °С, $\tau_k = 1,4$ с)

Образец	Конверсия, %	Скорость окисления, $W \cdot 10^4$, моль/(ч·м ²)	Селективность*, мол. доля, %		
			МА	ФА	ЦА
VP-0	21,2	0,34	42,4	18,7	0
VP-5	22,9	0,42	40,5	20,4	1,8
VP-7.5	25,3	0,47	37,1	24,9	4,7
VP-10	27,6	0,52	36,6	26,1	6,8
VP-15	30,2	0,62	32,4	36,8	10,4
VP-17	34,8	0,71	31,9	35,5	10,1
VP-20	37,5	0,68	35,7	29,8	11,2
VP-25	36,4	0,61	40,1	25,3	11,7
VP-30	35,9	0,63	41,4	22,5	10,9
VP-35	24,7	0,44	44,7	15,4	2,7

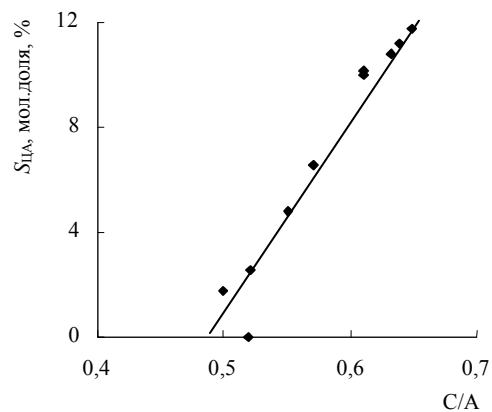


Рис. 2. Зависимость селективности образования цитраконового ангидрида ($S_{ЦА}$) при окислении *n*-пентана на VPBiO-катализаторах от доли сильнокислотных центров (С/А)

При введении висмута неактивный в образовании ЦА VPO-образец проявлял активность (табл. 3). Зависимость селективности по ангидриду от содержания висмута в образце имела экстремальный характер (максимум при $Bi/V = 0,20-0,25$). Наблюдался рост селективности по ЦА с увеличением доли сильноокислотных центров на поверхности катализаторов (рис. 2).

Селективность образования МА уменьшалась при введении висмута и снижалась с ростом содержания добавки до соотношения $Bi/V = 0,17$. При дальнейшем увеличении концентрации висмута в образце селективность по МА росла. Зависимость селективности по ФА от содержания висмута в катализаторе имела инверсионный характер: сначала она повышалась, а с увеличением соотношения $Bi/V > 0,17$ снижалась.

Сопоставление селективности по МА и ФА с результатами, полученными при исследовании реакции превращения Мбол, показало наличие корреляции между этими параметрами (рис. 3). Видно, что селективность по МА снижалась с увеличением селективности образования Мбин, которая характеризует наличие сильноокислотных центров Льюиса. Селективность по ФА, наоборот, росла с увеличением количества данных центров.

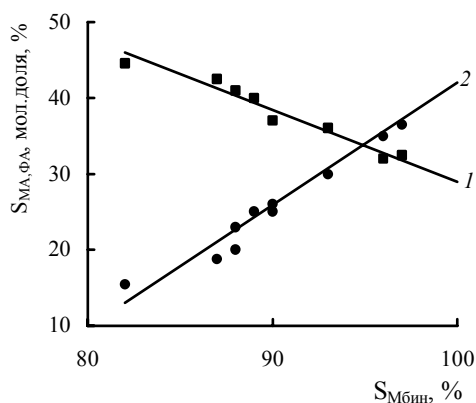


Рис. 3. Зависимость селективности образования малеинового (1) и фталевого (2) ангидридов при окислении *n*-пентана на VPBiO-катализаторах от селективности образования Мбин при превращении Мбол на данных образцах

Предложена общая схема (рис. 4) превращения *n*-пентана в кислородсодержащие продукты на VPBiO-катализаторах. Согласно схеме, с учетом механизма окисления *n*-бутана на $(VO)_2P_2O_7$ [25, 26], активация молекулы *n*-пентана происходит с последовательным отрывом протонов от первого и четвертого атомов углерода (C^1 и C^4) и их фиксации на кислороде поверхности катализатора (ванадилый кислород). Зависимость удельной скорости окисления от эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода свидетельствует в пользу этого. Присутствие сильноокислотных центров способствует изомеризации углеводородного фрагмента, окисление которого ведет к образованию

ЦА, а отрыв метильной группы — к возникновению нестабильного радикала C_4 . Подобные радикалы превращаются в олефины C_4 или окисляются до CO_x , главным образом до CO_2 [27]. Олефиновые структуры окисляются с образованием МА (малеиновой кислоты) по известному механизму [25–28]. Увеличение брэнстедовской кислотности поверхности способствует десорбции данного продукта и повышает селективность по нему (рис. 3). ФА образуется по реакции Дильса–Альдера при взаимодействии МА и диолефиновых (олефиновых) структур C_4 . Известно [29], что реакция Дильса–Альдера с участием бутадиена протекает в прямом направлении при температуре 200–300 °С. В пользу данного пути образования ФА свидетельствуют и зависимости образования продуктов, которые показывают, что ФА появляется в продуктах при более высокой температуре и времени контакта, чем МА.

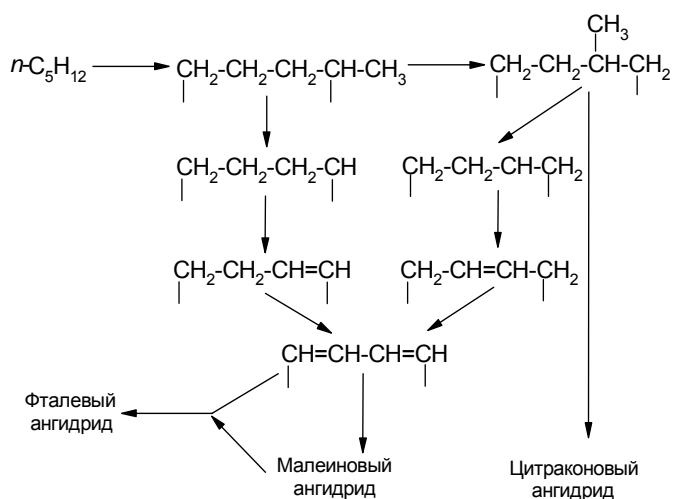


Рис. 4. Схема превращения *n*-пентана на VPBiO-катализаторах

Следовательно, ФА образуется только после наличия в продуктах достаточных концентраций МА и олефиновых структур C_4 . Отметим, что ранее в работе [12] методом ТАР (Temporary Analysis of Products) также было показано более позднее образование ФА по отношению к МА при окислении *n*-пентана и в то же время одновременное их формирование при окислении олефина C_5 . Установленное нами методом масс-спектрометрии наличие в продуктах окисления *n*-пентана тетрагидрофталевого ангидрида, который с высокой селективностью окисляется во ФА [30], также свидетельствует в пользу реакции Дильса–Альдера. Наличие максимума концентрации ФА при низких температурах (см. выше) может быть объяснено как лимитированием процесса низкой стационарной концентрацией олефинов C_4 , которые параллельно окисляются в МА, так и обратимостью реакции Дильса–Альдера при повышенных температурах. Связь между селективностью по ФА и льюисовской кислотностью (рис. 3) может быть объяснена стабилизацией адсорби-

рованных олефиновых структур на этом типе центров. Следовательно, селективность по ФА и МА определяется различными центрами поверхности ВРО-катализатора, что согласуется с выводом работы [7].

Таким образом, проведенные исследования влияния добавки висмута на свойства ВРО-катализатора в реакции окисления *n*-пентана показали возможность изменения селективности образования продуктов парциального окисления и перспективные пути ее регулирования. При введении добавок селективность по ЦА может быть повышена путем увеличения общей кислотности и силы кислых центров поверхности катализатора. Селективность по МА растет при увеличении брэнстедовской кислотности, а ФА – льюисовской кислотности поверхности катализаторов.

Авторы благодарны канд. хим. наук И.В. Бачериковой за исследование образцов катализаторов методом РФЭС и др., М. Геншеру (ИКФХП ПАН, г. Краков) за проведение масс-спектрометрического анализа.

Литература

- Centi G., Burattini M., Trifiro F., *Appl. Catal.*, 1987, **32** (2), 353.
- Centi G., Trifiro F., *Chem. Eng. Sci.*, 1990, **45** (8), 2589.
- Sobalik Z., Gonzalez S., Ruiz P., *Preparation of catalysts VI. Stud. Surf. Sci. Catal.*, Amsterdam, Elsevier, 1995, **91**, 727.
- Michalakos P.M., Birkeland K., Kung H.H., *J. Catal.*, 1996, **158** (2), 349.
- Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Catal. Lett.*, 1996, **37** (1), 95.
- Зажигалов В.А., Михайлюк Б.Д., Стох Е. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1996, **32** (3), 186.
- Sobalik Z., Gonzalez-Carrazan S., Ruiz P., et al., *J. Catal.*, 1999, **185** (2), 272.
- Albonetti S., Cavani F., Trifiro F. et al., *J. Catal.*, 1996, **160** (1), 52.
- Cavani F., Colombo A., Trifiro F. et al., *Catal. Lett.*, 1997, **43** (2) 241.
- Cavani F., Colombo A., Giuntoli F. et al., *Catal. Today*, 1996, **32** (1), 125.
- Busca G., Centi G., *J. Amor. Chem. Soc.*, 1989, **111** (1), 46.
- Golinelli G., Gleaves J.T., *J. Mol. Catal.*, 1992, **73** (3), 353.
- Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Appl. Catal.*, 1993, **96** (1), 135.
- Coulston G.W., Thompson E.A., Herron N., *J. Catal.*, 1996, **163** (1), 122.
- Grinenko S., Stoch J., Podobinski J. et al., *Bull. Polish Acad. Sci., Chem.*, 2000, **48** (2), 145.
- Lauron-Pernot H., Luck F., Popa J.M., *Appl. Catal.*, 1991, **78** (2), 213.
- Audry F., Hoggan P.E., Saussey J. et al., *J. Catal.*, 1997, **168** (2), 471.
- Нефедов В.И., *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*, Москва, Химия, 1984.
- Зажигалов В.А., Коновалова Н.Д., Стох Е., *Кинетика и катализ*, 1988, **29** (2), 419.
- Busca G., Centi G., Trifiro F. et al., *J. Phys. Chem.*, 1986, **90** (7), 1337.
- Satsuma A., Hattori A., Furuta A. et al., *Ibid*, 1988, **92** (12), 2275.
- Nikolov V., Klissurski D., Anastasov A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1991, **33** (3), 319.
- Sokolovskii V.D., *Ibid*, 1990, **32** (1), 1.
- Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Appl. Catal., A: General*, 1996, **134** (2), 225.
- Ziolkowski J., Bordes E., Courtine P., *J. Mol. Catal.*, 1993, **84** (2), 307.
- Zazhigalov V.A., *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation. 211th Nat. Meeting*, New Orleans, Preprints, *Amor. Chem. Soc.*, 1996, **41** (1), 207.
- Chakir A., Cathonnet M., Boettner J.C., et al., *Combust. Sci. and Techn.*, 1989, **65** (2), 207.
- Centi G., Trifiro F., Ebner J.R. et al., *Chem. Rev.*, 1988, **88** (1), 55.
- Ингольд К., *Теоретические основы органической химии*, Москва, Мир, 1973.
- Centi G., Lopez-Nieto J., Ungarelli F. et al., *Catal. Lett.*, 1990, **4** (3), 309.

Поступила в редакцию 27 ноября 2001 г.

Парціальне окиснення *n*-пентану за наявності VPBiO-катализаторів

В.О. Зажигалов, О.В. Чебуракова

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ 164, вул. Генерала Наумова, 13; факс: (044) 452-93-27*

Вивчено селективне окиснення *n*-пентану на VPO-катализаторах з домішкою вісмуту (Bi/V = 0 – 0,30). Катализатори досліджено методами рентгенівського фазового аналізу і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, визначені їх питома поверхня та кислотні характеристики. Встановлено, що введення вісмуту спричинює збільшення вмісту фосфору на поверхні та зміни їх кислотності. Показано, що питома каталітична активність зразків в окисненні *n*-пентану корелює з ефективним негативним зарядом кисню поверхні ($E_{\text{зв}} \text{ O } 1s$ -електронів). Селективність утворення цитраконового ангідриду зростає зі збільшенням загальної кислотності поверхні. Селективність по малеїновому ангідриду збільшується з ростом брэнстедовської кислотності поверхні, в той час як селективність утворення фталевого ангідриду зростає зі збільшенням льюїсовської кислотності. Запропоновано механізм утворення продуктів парціального окиснення при окисненні *n*-пентану на даних катализаторах.

n-Pentane partial oxidation on VPBiO catalysts

V.A. Zazhigalov, E.V. Cheburakova

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine,
Ukraine, 03164, Kyiv-164, General Naumov Str., 13, Fax (044) 452-93-27*

The selective oxidation of *n*-pentane on VPO catalysts with the bismuth additives (Bi/V = 0 – 0,30) has been studied. The catalysts have been investigated by XRD, XPS methods, their specific surface area and basic-acid characteristics have been determined. It has been established that the introduction of bismuth results in increase of a surface phosphorous content and change of their basic-acid properties. It has been shown that specific catalytic activity of the samples correlates with an effective negative charge of surface oxygen (B.E. of O 1s-electrons). The selectivity to citraconic anhydride grows with the increase of a surface total acidity. The selectivity to maleic anhydride increases with the augmentation of surface. Bronsted acidity, while the selectivity to phthalic anhydride grows with the increase of Lewis acidity. The routes of products formation in partial oxidation of *n*-pentane on the VPBiO catalysts have been proposed.



80 – річчя професора П.М. Галича

12 липня 2003 р. виповнюється 80 років із дня народження та 52 роки наукової і суспільної діяльності видатного українського вченого, доктора хімічних наук, професора, Заслуженого діяча науки і техніки України Петра Миколайовича Галича.

П.М. Галич – засновник широко відомої української наукової школи вчених-нафтохіміків, один із фундаторів розвитку в Україні нового напрямку фізичної хімії – адсорбція вуглеводнів нафти та каталіз на цеолітах. Його праці стали вагомим внеском у розвиток фундаментальних теоретичних і прикладних досліджень у галузі гетерогенного каталізу.

Наукова діяльність П.М. Галича розпочалась ще під час навчання у Львівському політехнічному інституті, до якого він вступив у 1946 р. після закінчення Глинської середньої школи на Сумщині. У 1951 р. Петро Миколайович стає аспірантом Інституту нафти АН СРСР. Молодий науковець виконує важливі теоретичні та практичні дослідження, спрямовані на вивчення складу та будови високомолекулярних компонентів нафти і визначення механізму смоло- та асфальтеноутворення у процесах старіння дизельних палив і виробництва бітумів. У 1954 р. П.М. Галич захищає кандидатську дисертацію (керівник роботи — академік С.Р. Сергієнко). Результати дисертаційної роботи були втілені у промислове виробництво в 1954–1959 рр. на Одеському нафтопереробному заводі. В цей час Петро Миколайович працює в Інституті нафти АН СРСР на посаді наукового співробітника, потім заступника завідувача лабораторії високомолекулярних сполук нафти.

З 1959 р. П.М. Галич переїздить до Києва працювати в Інституті хімії високомолекулярних сполук, де на конкурсній основі займає посаду старшого наукового співробітника, заступника керівника Сектора нафтохімії, а з 1963 по 1989 рр. – завідувача відділу хімії вуглеводнів нафти. Очолювані ним дослідження пов'язані із синтезом цеолітів і використанням їх як адсорбентів і каталізаторів у процесах нафтохімії та нафтопереробки. Піонерські роботи П.М. Галича по каталітичному перетворенню та розділенню вуглеводнів на цеолітах різної хімічної природи започаткували нові уявлення про характер перебігу хіміч-

них перетворень в умовах крекінгу та дегідрування вуглеводнів нафти, привели до розробки процесу селектокрекінгу. Ювіляром було виявлено, детально вивчено та описано вплив молекулярно-ситового ефекту на специфічність каталізу, який одержав назву "псевдоефект" нециклічної дегідрогенізації та де-струкції *n*-алканів. Ним досліджено роль обмінних катіонів у формуванні каталітичних властивостей цеолітних катализаторів, розроблено оригінальні вітчизняні процеси виділення *n*-алканів із бензинових і дизельних палив. На основі цих досліджень у 1970 р. П.М. Галичем була захищена докторська дисертація на тему: "Розділення і каталітичне перетворення вуглеводнів на цеолітах". А вже наступного року йому присвоєно звання професора.

П.М. Галичем зі співробітниками відкрито реакцію алкілування метилзаміщених ароматичних вуглеводнів та їх похідних метанолом у бічний ланцюг на лужних цеолітах, яка визначила принципово нові шляхи отримання відповідних вініл- і етилламінованих сполук із доступної нафто- та вуглехімічної сировини.

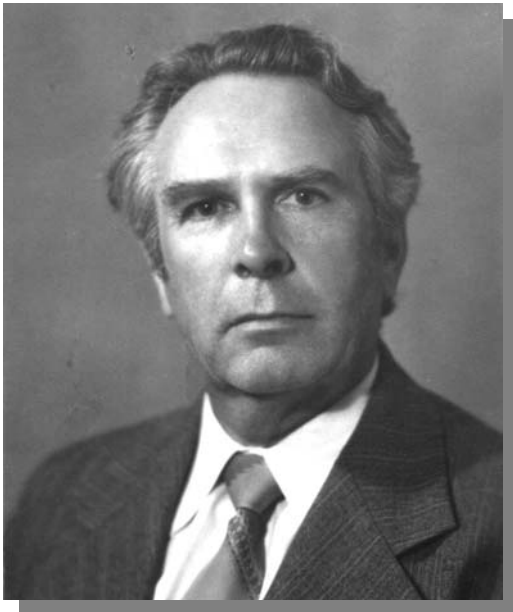
У 80-х роках свої творчі зусилля професор П.М. Галич спрямував на розробку цілої низки цеолітних катализаторів для багатотоннажних нафтохімічних процесів алкілування парафінових і ароматичних вуглеводнів, ізомеризації *n*-алканів, одержання *o*-алкілфенолів для виробництва присадок до моторних палив.

Велику увагу професор П.М. Галич приділяє науково-організаційній та педагогічній діяльності. Протягом 10 років він є науковим редактором збірника "Катализ и нефтехимия", а свого часу входив до складу редколегії журналу "Нефтехимия" АН УРСР, низки наукових та кваліфікаційних вчених рад. Петро Миколайович є членом Нафтохімічної секції вченої ради Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, членом вченої ради Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. Багато сил та енергії докладено ювіляром до створення Сектора нафтохімії при Інституті хімії високомолекулярних сполук АН УРСР, комплектування його кадрами та формування матеріальної бази. Талановитий вчений, досвідчений та мудрий учитель, П.М. Галич підготував 4 доктори і 25 кандидатів наук. Творчий доробок Петра Миколайовича нараховує понад 300 наукових статей і 50 авторських свідоцтв і патентів.

Плідна праця Петра Миколайовича відзначена державою, йому присуджено звання "Заслужений діяч науки і техніки України", премію ім. Л.В. Писаржевського. Роботи професора П.М. Галича одержали визнання і за кордоном.

Створена П.М. Галичем наукова школа успішно розвивається. Петро Миколайович і нині сповнений новими ідеями та цікавими задумами. Вчений з широким світоглядом, величезним практичним досвідом, вмілий організатор, він продовжує передавати свої знання колегам, виховує творчу молодь. П.М. Галичу притаманні висока працездатність, вимогливість до себе та співробітників, відданість науці, творча енергія й ініціативність. Його активна діяльність не зупиняється ні на мить.

Наукова громадськість України вітає Петра Миколайовича з 80-річчям і зичить йому міцного здоров'я, невичерпного оптимізму, подальших творчих успіхів.



Скляр
Володимир Тихонович
(14.07.1923 – 09.03.1998)

*Короткий нарис
життя та творчості*

Доктор технічних наук, професор, Заслужений діяч науки і техніки України, академік Української нафтогазової академії, видатний фахівець з технології, виробництва та застосування паливно-мастильних матеріалів Володимир Тихонович Скляр належить до плеяди провідних дослідників, вчених та організаторів, зусиллями яких створювалась та розвивалась сучасна нафтопереробна і нафтохімічна промисловість України. Притаманні йому творчий підхід до справи, постійне прагнення до практичної реалізації одержаних наукових результатів, надзвичайні організаторські здібності по праву забезпечили Володимиру Тихоновичу почесне місце серед видатних нафтопереробників та нафтохіміків не лише в Україні, а й поза її межами.

Народився В.Т. Скляр 14 липня 1923 р. у с. Хоминці на Сумщині в сім'ї коваля. Закінчивши у 1940 р. Глинську середню школу, вступив до Новосибірського інституту військових інженерів залізничного транспорту, деякий період працював токарем на оборонному заводі. У травні 1942 р. був відряджений з інституту до евакуйованого Київського піхотного училища і після закінчення навчання залишений в училищі, виховував майбутніх офіцерів. У 1945 р. його відрядили до Управління військового коменданта м. Києва.

У 1946 р. В.Т. Скляр демобілізувався і вступив на другий курс Нафтового факультету Львівського політехнічного інституту. В 1951 р. сталінський стипендіат Скляр В.Т. на відмінно захистив дипломний проект, отримав диплом із відзнакою за фахом “Інженер-технолог з переробки нафти та газу” і був залишений працювати на кафедрі “Технологія нафти та газу”. В подальшому обіймав посади асистента та старшого викладача, працював заступником декана. У 1954 р. Міністерство вищої освіти СРСР відрядило В.Т. Скляра до річної аспірантури в Інститут нафти АН СРСР, де під керівництвом всесвітньо відомого вченого академіка С.Р. Сергієнка Володимир Тихонович виконав, а в 1955 р. успішно захистив кандидатську дисертацію. У квітні 1956 р. його обрали за конкурсом на посаду керівника лабораторії геохімії нафти Українського науково-дослідного геолого-розвідувального інституту, а в 1959 р. – на по-

саду завідувача лабораторії нафтохімії Державного науково-дослідного проектного інституту (УкрНДІ-проект) і призначили виконуючим обов'язки заступника директора з наукової роботи.

Є всі підстави вважати 1959 рік знаковим, визначальним для долі нафтопереробки та нафтохімії України. Саме в цьому році Володимир Тихонович закінчив головним чином розробку концепції сучасного розвитку нафтопереробки в Україні, її місця в контексті всього народногосподарського комплексу СРСР, розпочав величезну організаторську роботу зі створення в Україні потужного науково-дослідницького потенціалу в галузі нафтопереробки та нафтохімії, заявив про серйозні наміри України вирішувати складні науково-технічні проблеми нафтохімії союзного значення, кинув виклик провідним науковим установам Москви, Баку, Уфи, Ленінграда, інших міст. На базі лабораторій і відділів нафтового профілю УкрНДІпроект, у томі числі його Львівської філії, у 1963 р. за ініціативою та безпосередньою участю В.Т. Скляра був створений Всесоюзний науково-дослідний та проектно-конструкторський інститут нафтопереробної та нафтохімічної промисловості (ВНДПКнафтохім). Його першим директором призначили кандидата хімічних наук Скляра Володимира Тихоновича. На посаді директора новоствореного інституту яскраво висвітлювались надзвичайно великі здібності В.Т. Скляра як науковця, проектувальника, керівника та організатора.

ВНДПКнафтохім репрезентував комплексну організацію, в яку входили наукове відділення (головна структурна одиниця) в Києві, науково-дослідний відділ у Львові, проектне відділення в Києві (нині – ВАТ “Укрнафтохімпроект”) і його проектна філія у Львові (нині – “Львівдіпронафтохім”) та дослідний завод у Дрогобичі (нині – ВАТ “ГАЛОЛ”). Загальна чисельність співробітників цього комплексного інституту становила понад 2 тис. осіб. Для плідної роботи Інституту В.Т. Скляр запрошував із відомих центрів нафтопереробки і нафтохімії (Грозний, Новокуйбишевськ, Омськ, Уфа, Львів, Дрогобич, Бердянськ, Шебекіно, Невиномиськ та ін.) молодих вчених, талановитих дослідників, проєктантів і виробників. Невдовзі ВНДПКнафтохім став одним із найбільших в колишньому СРСР сучасних наукових центрів нафтопереробної та нафтохімічної промисловості.

Особливу увагу В.Т. Скляр приділяв науково-дослідному спрямуванню Інституту. Він постійно сприяв творчій діяльності молодих дослідників, розкриттю та розвитку потенційних можливостей, доручав їм відповідальні наукові та керівні посади, в результаті чого вирости широко відомі вчені – доктори наук Н.Я. Рудакова, В.О. Бугров, Ю.Т. Гордаш, Г.Б. Фройштетер, Л.М. Шкарапута, К.К. Триліський, О.Л. Главаті, Г.Г. Бурлака, М.А. Альтшулер, Ю.Л. Іщук, Є.В. Лебедев, а також понад 120 кандидатів наук із різних напрямів нафтохімічної діяльності.

У ВНДПКнафтохім (нині – УкрНДІНП “МАСМА”) за доброзичливого і активного сприяння В.Т. Скляра як директора і наукового керівника почали своє становлення і згодом сформувались такі наукові школи:

- хімія і технологія присадок до мастильних матеріалів;
- хімія, технологія, реологія і трибологія пластичних мастил;

- колоїдна хімія міжфазного масообміну у трифазних дисперсних системах;
- інженерна реологія і теплофізика дисперсних систем у нафтопереробці та нафтохімії.

На превеликий жаль сталося так, що В.Т. Скляру не судилося у відведеному йому Богом житті працювати в створеному ним ВНДПКнафтохім. Розгул суловсько-брежнєвської компартійної компанії по боротьбі з дисидентством і так званим буржуазним українським націоналізмом не обминув і його. У 1972 р. Секретаріат ЦК Компартії України, звинувативши Скляра В.Т. в "ігнорированні партійних принципів в подборе, расстановке и воспитании кадров", звільнив його з посади директора ВНДПКнафтохім без права продовження роботи в Інституті. Керівник цієї розправи – секретар ЦК І. Лутак – виголосив: "Відправити Скляра на посаду старшого інженера!" Отакий "партійний принцип" піклування про справу, взірєць відношення до видатного вченого і організатора, кавалера орденів Леніна та Трудового Червоного прапора.

Головна "провина" Скляра В.Т. полягала у винятковій відданості справі. Здавалося, не існувало перешкод, які б зупинили Володимира Тихоновича при вирішенні наукових чи організаційних питань. Він дійсно ігнорував "поради" завідувача відділу ЦК про надання 3-кімнатної квартири партійному пройдисвіту (якого врешті-решт вигнали з партії), а віддав її науковцю; всупереч настановам райкому, міськкому, ЦК він залучив до роботи в ВНДПКнафтохім широко освіченого доктора хімічних наук Дворка Г.Ф., який відкрито виступив проти вводу радянських військ до Чехословаччини і, завдячуючи В.Т. Скляру, встиг зробити помітний внесок у підвищення теоретичного рівня робіт Інституту; Володимир Тихонович, нехтуючи застереження "компетентних органів", сприяв роботі талановитого економіста, видатного українського патріота З. Антоноюка.

В.Т. Скляр був особистістю, він не поділяв людей за партійною чи національною ознакою. Оцінював людей лише за їх науковими та виробничими результатами, по відношенню до справи, реальному внеску у добробут суспільства. Він не плазував перед партійними невігласами, це драгувало, накопичувалось і врешті призвело до безпідставного показового покарання. Партноменклатурі не були потрібні наукові здобутки, нові технологічні процеси, понад усе цих людей турбувала лояльність оточуючих як гарантія власного добробуту і недоторканості, їм не були потрібні особистості, потрібні були холоуї.

За клопотанням академіка В.С. Гутирі, який в той час очолював Сектор нафтохімії Інституту хімії високомолекулярних сполук (ІХВС) АН УРСР і одночасно був віце-президентом АН УРСР, академік Б.Є. Патон дав згоду прийняти В.Т. Скляра в Сектор на посаду старшого наукового співробітника. Віддаючи належне неординарності Володимира Тихоновича, академік Б.Є. Патон через деякий час звернувся до першого секретаря ЦК КПУ В.В. Щербицького з проханням зняти "табу" з особи В.Т. Скляра. Результатом цього звернення стало призначення В.Т. Скляра заступником директора ІХВС (в подальшому – Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії, ІнФОВ) АН УРСР, а пізніше (після смерті академіка В.С. Гутирі) і керівником Відділення нафтохімії ІнФОВ АН УРСР. Володимир Тихонович із притаманними йому наполегливістю і завзяттям знову поринув у творчу діяльність. У 1984 р. на вченій раді про-

відного союзного інституту ВНДНП (Москва) захистив дисертацію на здобуття вченого ступеня доктора технічних наук. Більше 10 років В.Т. Скляр очолював Відділення нафтохімії ІнФОВ АН УРСР, багато зробив для його перетворення в провідний науковий центр із питань нафтохімії в системі Академії наук. У цей період було побудовано обладнаний за сучасними вимогами новий корпус Відділення, який і досі успішно функціонує у складі Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України.

Згодом, починаючи з 1991 р. і до кінця свого життя, В.Т. Скляр працював генеральним директором створеної ним міжнародної асоціації "Високонадійний трубопровідний транспорт", що діяв безпосередньо під патронатом академіка Б.Є. Патона. І тут Володимир Тихонович проявив свій талант чудового організатора і науковця.

Ранні наукові дослідження Володимира Тихоновича присвячені вивченню генетичного зв'язку нафти родовищ Прикарпаття та мілінітових утворень Карпатського регіону і узагальнені в кандидатській дисертації на тему "Изучение высокомолекулярной части битковской и сагайдакской нефтей". Вже тоді виявилась одна з найхарактерніших рис В.Т. Скляра науковця-дослідника: прагнення до найповнішої реалізації отриманих наукових результатів. Так, знайдені закономірності генезису нафти стали підґрунтям для будівництва нафтопереробного заводу на Івано-Франківщині.

У подальшому наукові інтереси Володимира Тихоновича пов'язані із синтезом і технологією алкілсаліцилатних, сукцинімідних, сульфонатних та інших присадок до олив, високоефективних інгібіторів корозії, захисних покриттів та інших продуктів нафтохімії. Важко переоцінити внесок В.Т. Скляра у розробку та створення виробництв високоефективних в'язучих матеріалів для дорожнього будівництва, пластичних мастил, продуктів коксохімії, мастильно-холодильних рідин і технологічних засобів, поверхнево-активних речовин для інтенсифікації видобутку нафти і газу та захисту нафтопромислового устаткування від корозії, першого оригінального вітчизняного протруйника насіння цукрових буряків Сульфокрбату-К. Низку розробок В.Т. Скляра використано під час вирішення проблем ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській АЕС. Під його безпосереднім науковим керівництвом було створено та у стислі терміни освоєно виробництво понад 50 найменувань нафтопродуктів, призначених для забезпечення процесів виробництва і експлуатації автомобілів ВАЗ та КАМАЗ, більшість з яких не поступалась якістю кращим світовим аналогам, а деякі і переважали їх.

Дослідження В.Т. Скляра відзначаються чіткістю постановки задач, широким використанням методів математичного моделювання та оптимізації, обґрунтованістю висновків. Він був одним із тих, хто своїми роботами довів, що справжній зміст терміну "технологія" – це не узагальнююча назва сукупності пристроїв чи послідовності процедур, а насамперед – це наукові засади раціонального виробництва.

Професор Скляр підкреслював, що технологічні дослідження мають ґрунтуватись на глибокому розумінні закономірностей процесів, що розробляються, інакше в промисловості ніколи не втратять актуальності питання забезпечення сировиною та утилізації відходів, гостро стоятиме проблема охорони навколишнього середовища. Блискучим взірцем таких досліджень стала докторська дисертація В.Т.

Скляра "Исследование и разработка промышленного производства алкилсалицилатных и сукцинимидных присадок", де були майстерно вирішені питання оптимального промислового виробництва високо-ефективних присадок до олів. Науково-дослідним роботам В.Т. Скляра притаманні глибина теоретичних розробок й узагальнень з одночасним розв'язанням актуальних прикладних завдань, пов'язаних із підвищенням економічної ефективності нафтопереробної та нафтохімічної промисловості.

В.Т. Скляр був причетним до створення потужної нафтопереробної промисловості України, важко переоцінити його вагомий внесок у розробку техніко-економічних обґрунтувань, проектування та будівництва таких нафтопереробних заводів, як Лисичанський, Надвірнянський, Кременчуцький, у реконструкцію Дрогобицького, Одеського, Херсонського нафтопереробних заводів та Бердянського нафто-оливного заводу.

Серед його учнів 1 доктор і 10 кандидатів наук. З великим задоволенням і віддачею Володимир Тихонович передавав свій досвід та знання науковій та виробничій молоді.

Результати багаторічних досліджень узагальнені Володимиром Тихоновичем у 6 монографіях і оглядах, 137 винаходах і патентах, 180 статтях, численних виступах на конференціях і з'їздах..

Праця професора Скляра відзначена орденами Леніна і Трудового Червоного Прапора, багатьма медалями, Почесною грамотою Президії Верховної Ради УРСР, грамотами та подяками за самовіддану роботу з ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській АЕС. В.Т. Скляр був Заслуженим діячем науки України, академіком Української нафтогазової академії, головним редактором і членом редколегій відомих наукових видань, престижних наукових товариств, головував у вченій раді із захисту кандидатських дисертацій. Він був природженим лідером, вирізнявся масштабним мисленням, науковою та інженерною ерудицією, вмінням сміливо ризикувати заради справи. Час підтвердив правоту вчинків і задумів В.Т. Скляра – створені ним науково-дослідницькі та проектні організації, технологічні процеси, наукові здобутки і нині відіграють велику роль у розвитку нафтохімічної науки і промисловості в Україні та за її межами.

Він дуже любив свою сім'ю: маму Марію Ільківну, яка жила у нього, дружину Олександрю Іванівну, синів Володю, Вітю та Юрка, онуків Оленочку та Андрійка. Завжди добрим словом згадував свого батька Тихона Юхимовича. Володимир Тихонович надзвичайно любив свою Батьківщину, любив життя. У вільний від роботи час із завзяттям та кипучою енергією займався садівництвом, полюбляв рибалку.

В.Т. Скляр був бажаним і частим гостем виплеканого ним інституту – Укр.НДІ НП "МАСМА". З великою любов'ю та увагою слідкував за долею інституту, його співробітників і пишався причетністю до їх надбань. Свідченням цього є рядки, написані Володимиром Тихоновичем із передчуттям неминучості близького відходу у Вічність. Наведемо їх в оригіналі.

Глубокоуважаемые Григорий Иванович и Юрий Юрьевич, Геннадий Иванович и Вера Владимировна

Обращаюсь к вам с последней просьбой. Лучшие годы своей жизни я провел вместе с вами, когда все в коллектив первооткрывателей, собранным из разных городов бывшего Союза стоял задачей, которая была весьма сложной — в основном развить нефтяную и нефтеперерабатывающую промышленность Республики Украина в 1960-1978 годы.

Вы и соратники ваши делали все, что было возможно в тогдашней-уголовной стране. Ваши и труды ваших коллег 1960-1973 годов высоко ценятся и отмечались вниманием.

Вы вместе с Леонидом Кириченко создали колумбийский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт с развитыми заводами, что обеспечило его лидерство в отрасли.

Годы, проведенные мною вместе с вами были самыми счастливыми в моей жизни. Жаль что-то в мир гитлеровской

процессии у тех, кого я обидел, одновременно я не помню лиц тех, которых обидели меня.

Я прошу все если буду веком
 уходить мир шире окрестные поля
 мои родные в моей прежней земле

Гроб для праху прошу заказать
 во РДНПК нефтехим, кто пожелает
 проешитесь о Курявский Надгробье
 пройдут прахспортом, который
 расположен вблизи укреплений;
 можно будет попросить в АН

То пути на кладбище. Не кором-
 кое время осматривать у Швети-
 мина ул. в. О. Тамона.

Прощайте, пусть земля
 вас Бог.

19.11.1997. (Кел. 9)

9 березня 1998 р. Володимира Тихоновича не стало. Його останні прохання були виконані, поховали його на Байковому кладовищі. Вічна пам'ять Вам, Володимире Тихоновичу, і нехай буде пухом на Вашій могилі українська земля.

Всі, кому пощастило працювати з В.Т. Скляр, збережуть у своїх серцях його світлий образ, завжди будуть пам'ятати цю талановиту, самобутню, діяльну, безмежно енергійну, інтелігентну і дуже добру та чуйну людину.

Ю. Ішук, Л. Шкаранута

Содержание

Брей В.В., Гребенюк А.Г., Бричка А.В. Изучение механизма конверсии метанола в углеводороды на цеолитах методом десорбционной масс-спектрометрии.....	1
Хоменко К.Н., Брей В.В. Синтез цеолитов ZSM-5 и ZSM-11 на основе высокодисперсного алюминийсодержащего кремнезема.....	9
Патриляк К.И., Охрименко М.В., Патриляк Л.К., Лихневский Р.В., Кондратюк А.З. Динамика коксообразования при небольших степенях заполнения активной поверхности коксом.....	13
Патриляк Л.К., Коровицына А.С., Патриляк К.И., Яковенко А.В., Манза И.А., Бартош П.И. Локализация обменных катионов и восстановленного металла в цеолите NiNaY методом термопрограммированной десорбции аммиака.....	16
Патриляк Л.К., Романиук Р.В., Левчук Н.Н., Манза И.А., Цупрык И.Н. Изомеризация <i>n</i> -пентана и <i>n</i> -гексана на катализаторах синтетической морденитовой основы.....	21
Патриляк Л.К., Ионин В.А., Бартош П.И., Лихневский Р.В. Сравнительные свойства цеолитных кислотных катализаторов разного приготовления.....	25
Выхрестюк Н.И., Иицук Ю.Л. Состав, структура и роль кислородсодержащих соединений в смазочных материалах разного назначения.....	29
Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Кочканян Р.О. Фуллерен C ₆₀ в обрыве цепей окисления органических соединений.....	36
Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф. Катализ обрыва цепей окисления 1,4- <i>cis</i> -полиизопрена кластерами кобальта Co ₃ (μ ₃ -C-C ₆ H ₄ NHR- <i>p</i>)(CO) ₉	39
Шкаранута Л., Митрохина Л., Морозова И., Тищенко Л., Даниленко В., Абросимов В. Температурные режимы дискового экструдера.....	42
Баранский К.И., Пивовар В.П. Повышение работоспособности дизельных двигателей путем применения нового моторного масла Галол М-4042 ТД.....	46
Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П., Лапко В.Ф., Яцимирский В.К. Синтез и исследование нанесенных на активные угли Pd/C-катализаторов в модельной реакции окисления водорода.....	51
Лявинец А.С. Состав гидропероксидов и их роль в разветвлении цепей при жидкофазном окислении <i>n</i> -парафинов.....	57
Соловьев С.А., Бейман А., Павликов В.Н., Гармаш Е.П., Курилец Я.П., Шамрай А.А., Плескач И.В. Катализаторы очистки газовых выбросов дизельных двигателей.....	63
Жизневский В.М., Гуменецкий В.В. Влияние щелочноземельных промоторов на физико-химические свойства Fe-Te-Mo O _x -катализатора.....	68
Космамбетова Г.Р., Канцеровая М.Р., Орлик С.Н. Влияние природы носителя и модифицирующих добавок на каталитическую активность марганцевых катализаторов в реакции глубокого окисления метана.....	74
Кашковский В.И. Перспективы механо- и СВЧ-химии в гетерогенных каталитических процессах.....	78
Халамейда С.В., Зажигалов В.А. Механохимическая модификация V-содержащих катализаторов.....	85
Зажигалов В.А., Чебуракова Е.В. Парциальное окисление <i>n</i> -пентана в присутствии VPBiO-катализаторов.....	98
80-летие профессора П.Н. Галича.....	104
Иицук Ю., Шкаранута Л. Скляр Владимир Тихонович. Краткий очерк жизни и творчества.....	106
Памяти профессора О.Л. Главати.....	113
Правила для авторов.....	114

Зміст

Брей В.В., Гребенюк А.Г., Бричка А.В. Вивчення механізму конверсії метанолу у вуглеводні на цеолітах методом десорбційної мас-спектрометрії.....	1
Хоменко К.М., Брей В.В. Синтез цеолітів ZSM-5 і ZSM-11 на основі високодисперсного алюмінійвмісного кремнезему	9
Патриляк К.І., Охріменко М.В., Патриляк Л.К., Ліхнівський Р.В., Кондратюк А.З. Динаміка коксоутворення за невеликих ступенів заповнення активної поверхні коксом.....	13
Патриляк Л.К., Коровіцина Г.С., Патриляк К.І., Яковенко А.В., Манза І.А., Бартош П.І. Локалізація обмінних катіонів і відновленого металу в цеоліті NiNaY методом термопрограмованої десорбції аміаку	16
Патриляк Л.К., Романюк Р.В., Левчук М.М., Манза І.А., Цуприк І.М. Ізомеризація <i>n</i> -пентану та <i>n</i> -гексану на катализаторах синтетичної морденітової основи	21
Патриляк Л.К., Іонін В.О., Бартош П.І., Ліхнівський Р.В. Порівняльні властивості цеолітних кислотних катализаторів різного приготування	25
Вихрестюк М.І., Іщук Ю.Л. Склад, структура і роль кисневмісних сполук в мастильних матеріалах різного призначення.....	29
Ковтун Г.О., Каменєва Т.М., Кочканян Р.О. Фуллерен C ₆₀ в обриві ланцюгів окиснення органічних сполук	36
Ковтун Г.О., Плужніков В.О., Циганков С.А., Пустарнакова Г.Ф. Катализ обриву ланцюгів окиснення 1,4- <i>цис</i> -поліізопрену кластерами кобальту Co ₃ (μ ₃ -C-C ₆ H ₄ NHR- <i>p</i>)(CO) ₉	39
Шкаранута Л., Митрохіна Л., Морозова І., Тищенко Л., Даниленко В., Абросімов В. Температурні режими дискового екструдера	42
Баранський К.І., Пивовар В.П. Підвищення працездатності дизельних двигунів шляхом застосування нової моторної оливи Галол М-4042 ТД.....	46
Тарасенко Ю.О., Болдирева Н.О., Герасимюк І.П., Лапко В.Ф., Яцимірський В.К. Синтез і дослідження нанесених на активоване вугілля Pd/C-катализаторів у модельній реакції окиснення водню.....	51
Лявинець О.С. Склад гідропероксидів та їх роль у розгалуженні ланцюгів під час рідиннофазного окиснення <i>n</i> -парафінів.....	57
Соловійов С.О., Бейман А., Павліков В.М., Гармаш Є.П., Курилець Я.П., Шамрай О.А., Плескач І.В. Катализатори очистки газових викидів дизельних двигунів	63
Жизневський В.М., Гуменецький В.В. Вплив лужноземельних промоторів на фізико-хімічні властивості Fe-Te-Mo-O _x -катализатора.....	68
Космамбетова Г.Р., Канцєрова М.Р., Орлик С.М. Вплив природи носія і модифікуючих добавок на каталітичну активність марганцевих катализаторів у реакції глибокого окиснення метану.....	74
Каишовський В.І. Перспективи механо- та НВЧ-хімії в гетерогенних каталітичних процесах	78
Халамейда С.В., Зажигалов В.О. Механохімічна модифікація V-вмісних катализаторів	85
Зажигалов В.О., Чебуракова О.В. Парціальне окиснення <i>n</i> -пентану в присутності VPBiO-катализаторів	98
80-річчя професора П.М. Галича.....	104
Іщук Ю., Шкаранута Л. Скляр Володимир Тихонович. Короткий нарис життя та творчості	106
Пам'яті професора О.Л. Главаті	113
Правила для авторів.....	114

Contents

<i>Brei V.V., Grebenyuk A.G., Brichka A.V.</i> Study of methanol to hydrocarbons conversion mechanism on zeolites by desorption mass-spectrometry method.....	1
<i>Khomenko K.N., Brei V.V.</i> Synthesis of ZSM-5 zeolite on the basis of high dispersed aluminium containing silica	9
<i>Patrylak K.I., Okhrimenko M.V., Patrylak L.K., Likhnyovskiy R.V., Kondratyuk A.Z.</i> Dynamics of coke formation for the small grades of the active surface coke filling.....	13
<i>Patrylak L.K., Korovitsyna G.S., Patrylak K.I., Yakovenko A.V., Manza I.A., Bartosh P.I.</i> Localization of the exchange cations and the reduced metal within zeolite NiNaY by ammonia temperature programmed desorption method	16
<i>Patrylak L.K., Romanyuk R.V., Levchuk M.M., Manza I.A., Tsupryk I.M.</i> Linear pentane and hexane isomerization on the synthetic mordenite base catalysts.....	21
<i>Patrylak L.K., Ionin V.O., Bartosh P.I., Likhnyovskiy R.V.</i> Comparative properties of the zeolite acid catalysts of different preparation.....	25
<i>Vykhrestyuk N.I., Ishchuk Yu.L.</i> Composition, structure and role of oxygen-containing compounds in lubricating materials of various application	29
<i>Kovtun G.O., Kameneva T.M., Kochkanjan R.O.</i> Fullerene C ₆₀ in chains break of an organic compounds oxydation...	36
<i>Kovtun G.O., Pluzhnikov V.O., Tsigankov S.A., Pustarnakova G.F.</i> The Cluster of cobaltous Co ₃ (μ ₃ -C ₆ H ₄ NHR-p)(CO) ₉ in catalysis oxidation break of chain of 1,4- <i>cis</i> -polyisoprene	39
<i>Shkaraputa L., Mitrohina L., Morozova I., Tishchenko L., Danilenko V., Abrosimov V.</i> Temperature conditions of a disk extrude.....	42
<i>Baransky K.I., Pivovar V.P.</i> Increase of serviceability of diesel engines by application of new motor oil Galol M-4042 TD	46
<i>Tarasenko Y.A., Boldyreva N.A., Gerasimuk I.P., Lapko V.F., Yatsimirskiy V.K.</i> Synthesis and studying of Palladium Supported Catalysts on Active Carbons in model reaction of hydrogen oxidation	51
<i>Lyavinets O.S.</i> Composition of hydroperoxides and their role in branching of chains of liquid-phase oxidation <i>n</i> -paraffins.....	57
<i>Soloviov S.A., Boehman A., Pavlikov V.N., Garmash E.P., Kurilets J.P., Shamray A.A., Pleskach I.V.</i> Diesel gaseous exhaust clearing catalysts	63
<i>Gyznevskij V.M., Humenetskiy V.V.</i> The effect of alkaline-earth promotors on physical and chemical properties of the Fe-Te-Mo-O _x -catalyst.....	68
<i>Kosmambetova G.R., Kancerova M.R., Orlyk S.N.</i> Influence of carrier nature and modified additives on catalytic activity of manganese catalysts in methane deep oxidation reaction	74
<i>Kashkovsky V.I.</i> Promises of mechano- and microwave- chemistry in heterogeneous catalytic processes.....	78
<i>Khalameida S.V., Zazhigalov V.A.</i> Mechanochemical modifying of V-containing catalysts	85
<i>Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V.</i> <i>n</i> -Pentane partial oxidation on VPBiO catalysts	98
80-th anniversary of prof. P.N. Halich.....	104
<i>Ishchuk Yu., Shkaraputa L.</i> Skliar Volodymyr. Short bibliography & scientific activity.....	106
In commemoration of prof. O.L. Hlavati	113
Regulations for authors	114