

Национальная академия наук Украины
Институт биоорганической химии и нефтехимии

И

Государственный научно-исследовательский и проектный
институт химических технологий "ХИМТЕХНОЛОГИЯ"

КАТАЛИЗ И НЕФТЕХИМИЯ

Основан в декабре 1994 г.

Главный редактор
академик В.П. Кухарь

Заместители главного редактора
М.А. Гликин, Л.Н. Шкарапуца

Ответственный секретарь
Л.А. Тищенко

Редакционная коллегия:
В.М. Власенко, Ф.М. Бобонич, П.Н. Галич, А.А. Григорьев,
В.А. Зажигалов, Ю.Л. Ищук, Г.А. Ковтун, К.И. Патриляк,
Ю.И. Пятницкий, А.В. Степанов, Ю.В. Танчук, Н.Ф. Тюпало

Регистрационное свидетельство серия КВ № 4214

Адрес редакции
Украина, 02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 50
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины
Телефон (044) 559.11.95; **Факс** (044) 559.98.00
E-mail: users @ bpci.kiev.ua

Катализ обрыва цепей окисления органических соединений свободными и координированными ароматическими аминами

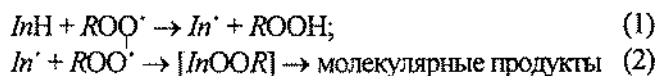
Г.А. Ковтун

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

Обобщены известные и изложены новые результаты исследования механизмов катализа обрыва цепей окисления органических соединений свободными и координированными ароматическими аминами.

Ароматические амины и их производные (InH) находятся в центре внимания нефтехимиков как антиокислительные присадки к нефтепродуктам (равноценные определения: стабилизаторы окисления, антиоксиданты, ингибиторы окисления) [1–3].

Антиокислительные свойства InH обусловлены обрывом цепей окисления органических соединений за счет протекания двух основных реакций [1, 2]:



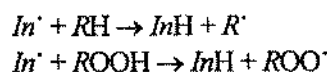
где $In\cdot$ и $ROOH$ – аминильный и пероксильный радикалы соответственно.

Для многочисленных экспериментальных наблюдений, когда продукты реакций (1) и (2), а также сам ароматический амин не участвует в побочных реакциях – стехиометрический коэффициент ингибирования $f = (\tau W) / [InH]_0 = 2$ [1], где τ – период индукции на кинетических кривых поглощения кислорода или накопления основных продуктов окисления органическим соединением; W – скорость инициирования (генерирования) пероксильных радикалов при известной начальной концентрации ароматического амина $[InH]_0$. Следовательно, в реакциях (1) и (2) ароматические амины выступают в качестве стехиометрических (однократных) реагентов с носителями цепей окисления – пероксильными радикалами [1, 2].

В данной работе обобщены известные и изложены новые результаты, свидетельствующие о каталитическом (многократном) участии ароматических аминов в обрыве цепей окисления – перспективное направление в создании ингибиторов окисления органических соединений и материалов на их основе, развиваемое в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины.

Нетрудно убедиться в том, что если реализовать возобновление (регенерацию) исходного ароматического амина, но без образования в этом акте свободных радикалов, то можно осуществить каталитический цикл обрыва цепей окисления. Его итогом будет увеличение наблюдаемого периода торможения процесса окисления τ_2 , а следовательно, и увеличение параметра $f =$

$= [(\tau_2 / \tau) \gg 2]$. Обратим внимание на то, что в исследованиях ингибированного окисления органических соединений хорошо известны и изучены две реакции, которые ведут к регенерации исходного ингибитора – ароматического амина [1, 2]:



Однако в этих превращениях, как видим, наряду с регенерацией исходной молекулы ингибитора окисления InH происходит и регенерация носителей цепей окисления, т. е. фактически реализуется передача цепей окисления с мало реакционно-способного радикала $In\cdot$ на высоко реакционно-способные в окислении радикалы $R\cdot$ и $ROO\cdot$.

В ряде случаев молекулярные продукты превращения ароматических аминов также характеризуются ингибирующими свойствами (например, работы [4, 5]), и наблюдается $f > 2$. Однако ясно, что параметр f незначительно превышает значение два, так как таких продуктов ингибирования, последовательно превращающихся друг в друга и к тому же характеризующихся достаточным ингибирующим действием, априори не может быть много.

Механизм катализа обрыва цепей окисления

Впервые при изучении инициированного окисления вторичного спирта – циклогексанола – в присутствии α -нафтиламина было обнаружено, что скорость расходования этого ингибитора окисления в десятки раз меньше скорости инициирования цепей [6]. Аналогичное явление наблюдали при окислении не только вторичных, но и первичных спиртов [7]; оно характерно не только для α -нафтиламина, а и для других ароматических аминов (первичных, вторичных) [1, 8]. Значения параметра f , вычисленные по данным начальной скорости расходования ароматического амина W_{InH} при известной скорости инициирования W_i : $f = (W_{InH} / W_i) = 6-90$.

Позже аналогичное явление ($f \gg 2$) было обнаружено и при окислении углеводорода – циклогексана-1,4 [9], а также при систематическом исследовании

окисления большого круга первичных, вторичных и третичных алифатических аминов [10–12] и винильных мономеров класса 1,2-замещенных этилена [13]. Примеры величин параметра f для исследованных систем приведены в табл. 1. Известен прогноз относительно новых соединений, представляющих интерес для дальнейших поисковых исследований [1, 2, 9, 14, 15].

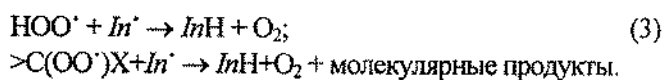
Характерно, что носителями цепей окисления всех перечисленных выше органических соединений выступают пероксильные радикалы, обладающие не только окислительными, а одновременно и восстановительными свойствами в реакциях со свободными радикалами. По строению пероксильные радикалы, образующиеся в ходе окисления исследуемых органических соединений, можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся гидропероксильные радикалы HOO^{\cdot} (образуются при окислении циклогексана-1,4, 1,2-замещенных этилена и спиртов) [1, 2]. Ко второй – радикалы общего строения: $>\text{C}(\text{OO}^{\cdot})\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_1\text{R}_2$, где $\text{R}, \text{R}_1, \text{R}_2$ – алкильный заместитель) – образуются при окислении первичных и вторичных спиртов, а также алифатических аминов [1, 2].

Таблица 1. Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления органических соединений ароматическими аминами

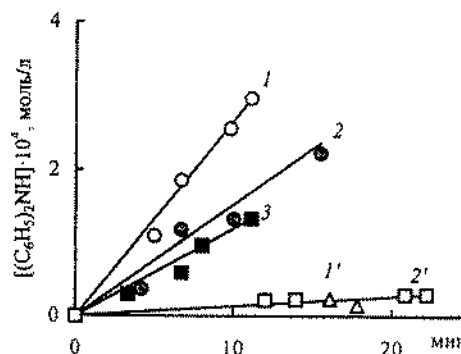
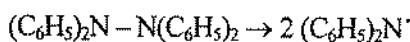
Ароматический амин	Окисляемый субстрат	t , °C	f	Источник литературы
α-Нафтил-амин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	75	90	[7]
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	12	[7]
	$\text{втор-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	12	[7]
	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	75	90	[16]
	То же	120	28	[6]
	“ ”	120	56	[17]
	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	75	92	[10]
	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	75	26	[10]
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}$	65	30	[12]
β-Нафтил-амин	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	6	[7]
	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	120	28	[17]
Дифенил-амин	То же	120	6	[17]
	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	75	47	[18]
N-Фенил-α-нафтил-амин	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	120	15	[17]
	То же	120	26	[17]
β-нафтил-амин	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	75	36	[10]
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	65	52	[12]
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	50	20	[9]

Механизм регенерации исходного ароматического амина заключается в том, что пероксильный радикал (восстановитель) реагирует с образующимся в реакции (1) аминильным радикалом In^{\cdot} , восстанавливая его до

исходного InH (при этом подчеркнем, что одновременно происходит обрыв цепи окисления) [1–3]:

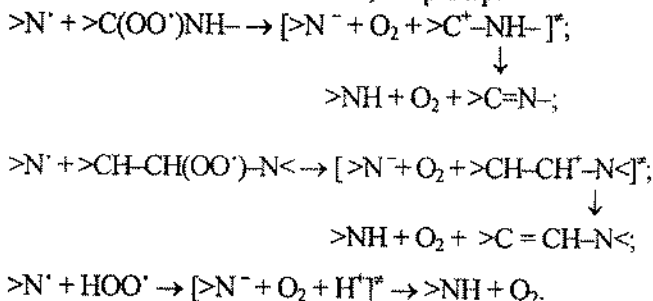


Прямые экспериментальные подтверждения протекания реакций (3) получены в работах [15, 19, 20], в которых было показано накопление дифениламина из дифениламинильного радикала (его генерировали при термическом распаде $\text{N}, \text{N}', \text{N}, \text{N}'$ -тетрафенилгидразина) в процессе инициированного окисления циклогексанола [19, 20], циклогексиламина, n -октанола и циклогексадиена-1,4 [15, 20] (рисунок):



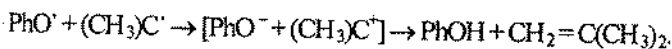
Образование дифениламина в окисляющемся циклогексиламине для $W_i = 4,7 \cdot 10^{-7}$ (1) и 0 моль/(л·с) (1'); n -октаноле для $W_i = 2,5 \cdot 10^{-7}$ и 0 моль/(л·с) (2); циклогексадиене-1,4 для $W_i = 2,1 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) (3) при термическом распаде $\text{N}, \text{N}', \text{N}, \text{N}'$ -тетрафенилгидразина (65 °C) [15, 20]

Молекулярными продуктами превращения пероксильных радикалов в реакциях (3) являются карбонильные соединения: альдегиды (первичные спирты), кетоны (вторичные спирты), имины (первичные и вторичные алифатические амины), β-енамины (третичные алифатические амины) [14]. С учетом этих данных в работах [1, 14, 15] предполагается, что элементарный акт реакций (3) – одноэлектронный перенос от пероксильного к N-центрированному радикалу ($>\text{N}^{\cdot}$) как более электроноакцепторной частице, с последующими превращениями между возникшим карбокатионом $>\text{C}^+ - \text{X}$ или H^+ и анионом $>\text{N}^-$, например:



Отметим, что одноэлектронные переносы в реакциях свободных радикалов – хорошо известное и изученное явление [21]. Например, с таким механизмом свя-

зано протекание реакции между феноксильным (PhO[•]) и *трет*-бутильным радикалами:



Таким образом, в результате чередования реакций окисления ароматического амина (1) и восстановления аминильного радикала (3) пероксильным радикалом реализуется каталитический обрыв цепей окисления ($f \gg 2$). Реакция (2) ведет к необратимому расходованию (деактивации) своеобразного катализатора обрыва цепей окисления. Исходя из этих данных понятно, что степень восстановления аминильного радикала зависит от соотношения констант скоростей реакций (2) и (3): $f = 2 [1 + (k_3/k_2)]$ [1, 2], т. е. чем выше константа скорости k_3 , тем больше наблюдаемая величина параметра f , а следовательно, и величина периода индукции окисления $\tau_2 \gg \tau$.

Результаты рассмотренных выше работ были направлены прежде всего на доказательство этого уникального явления в радикальных реакциях ($f \gg 2$) и не имели систематического характера исследований, сконцентрированного на выяснение реакционной способности пероксильных радикалов в реакциях (2) и (3). В последнее время нами получены результаты, которые дополняют представления о связи параметра f с величинами k_1 , свойствами молекулы ароматического амина (например, прочность NH-связи, стабильность аминильного радикала, строение пероксильного радикала $>\text{C}(\text{OO}^\bullet)\text{X}$, координация ароматического амина ионом и ядром кластера металла).

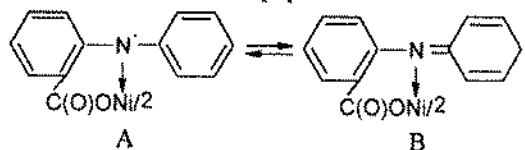
Таблица 2. Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления спиртов и циклогексилamina аминоккомплексами металлов и соответствующими свободными лигандами – ароматическими аминами [1, 20]

Катализатор обрыва цепей окисления	Циклогексанол (75 °С)	<i>n</i> -Октанол (90 °С)	Циклогексиламин (80 °С)
$[2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Ni}$	40 ± 5	45 ± 5	60 ± 8
$[2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Ca}$	26 ± 4	–	–
$[2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Mg}$	32 ± 5	38 ± 4	–
$[2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{VO}$	54 ± 5	–	75 ± 6
$2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	5 ± 1	3 ± 1	4 ± 1
$[2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Ni}$	12 ± 3	15 ± 3	32 ± 4
$2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	6 ± 1	–	5 ± 1
$[2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Ni}$	48 ± 4	49 ± 5	69 ± 8
$2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	4 ± 1	6 ± 2	23 ± 4
$[2-(4'-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{N}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]_2\text{Ni}$	63 ± 5	66 ± 7	83 ± 9
$2-(4'-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{N}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	4 ± 1	6 ± 2	23 ± 4

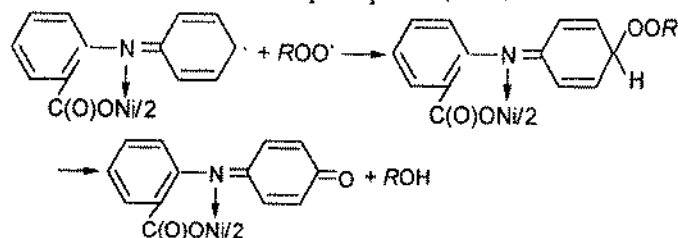
Примечание. Здесь и в табл. 6–8: (–) – отсутствие экспериментальных данных.

Отметим, что еще в работе [20] мы обратили внимание на то, что при переходе от свободной NH-группы ароматического амина к координированной NH-группе ионом металла, например никелем(II) или барием(II), параметр f заметно возрастал по сравнению со свободным лигандом (табл. 2).

Обнаруженное явление было объяснено тем, что координация NH-группы ионом металла способствует стабилизации N-центрированного радикала, образующегося по реакции (1), за счет дополнительной делокализации неспаренного электрона на электронных орбиталях центрального атома. Это приводит к тому, что удельный вес резонансной формы А увеличивается по сравнению с резонансной формой В:



Вследствие этого должна возрастать способность пероксильного радикала к регенерации (восстановлению) исходного аминоккомплекса при реакции (3). Одновременно снижается и доля реакции (2), ведущей к дезактивации катализатора обрыва цепей:



Характерно, что исследуемые комплексы металлов, содержащие в качестве лигандов ароматические амины, способны дополнительно катализировать расщепление гидропероксидов (разветвляющих агентов цепей окисления) с крайне низкой вероятностью образования свободных радикалов ($\gamma \rightarrow 0$ при 70–120 °С) [1, 14].

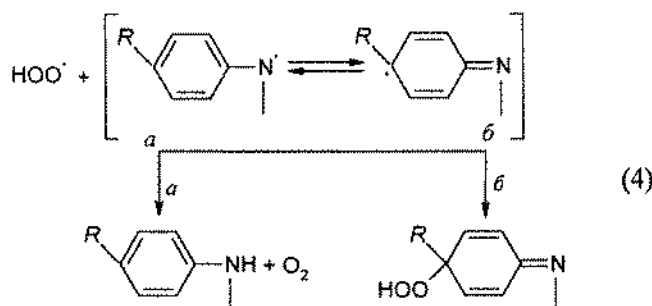
Подтверждают высказанные в работе [20] предположения и полученные величины параметра f для реакции гидропероксильных радикалов окисляющегося циклогексадиена-1,3 (50 °С) с 4-алкиламещенными N-метиланилинами 4-*R*-C₆H₄NHCH₃, где *R* = CH₃(I), CH(CH₃)₂(II), *трет*-C₄H₉(III), *трет*-C₄H₉CH₂(IV) [1] (табл. 3). Особенностью исследуемых ароматических аминов является то, что электронные свойства заместителей *R* близки [22], тогда как по объему они заметно различаются [23].

Таблица 3. Параметр f для реакции гидропероксильных радикалов окисляемого циклогексадиена-1,3 при 50 °С с ароматическими аминами 4-*R*-C₆H₄NHCH₃ и стерические константы Чартона *R*-заместителей (V_R) [1]

Заместитель <i>R</i>	f	V_R [23]
CH ₃	6,5 ± 1	0,52
CH(CH ₃) ₂	13 ± 3	0,76
C(CH ₃) ₃	28 ± 2	1,24
CH ₂ C(CH ₃) ₃	39 ± 4	1,34

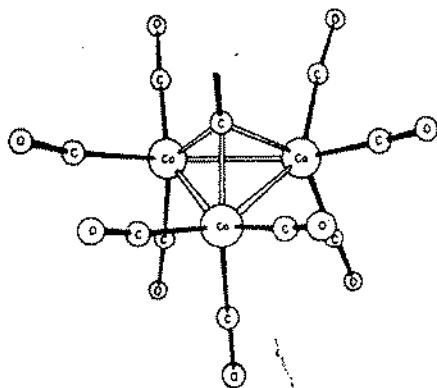
Из анализа данных табл. 3 следует, что соединения (I)–(IV) каталитически участвуют в обрыве цепей окисления этого углеводорода ($f \gg 2$). Величины f возрастают в следующем ряду 4-*R*-заместителей: (IV) > (III) > (II) > (I). Этот ряд совпадает с рядом уменьшения стерических свойств 4-*R*-заместителей, характеризуемых известными стерическими константами Чартона V_R .

Согласно данным [1], взаимодействие гидропероксильного и аминильного радикалов (реакция 4) возможно по двум параллельным маршрутам – (4а) и (4б):



Реализация маршрута (4б) ведет к однократному обрыву цепи ($f = 2$), а маршрута (4а) – к регенерации исходного N-метиланилина и, как следствие, к увеличению стехиометрического коэффициента обрыва цепей ($f > 2$). Можно предположить, что увеличение пространственного объема 4-*R*-заместителя препятствует протеканию реакции (4б) и способствует, таким образом, регенерации амина по маршруту (4а), т. е. протеканию каталитического обрыва цепей окисления.

При использовании в качестве акцептора гидропероксильных радикалов окисляемых дигидробензолов (циклогексадиен-1,3, -1,4, дигидрофенантрен-9,10 трехядерного кластера кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p)(\text{CO})_9$, который содержит μ_3 -координированный ароматический амин $\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p$), измеренный параметр $f = 94 \pm 10$ (50 °C) [24–30]. Можно предположить, что кластерная группировка, которая является заместителем в положении 4 молекулы N-метиланилина:



создает еще большие стерические препятствия протеканию реакции (4б), чем рассмотренные в табл. 3 органические заместители *R*.

Таблица 4. Величины f и k_1 для реакции гидропероксильных радикалов окисляемого α -терпинена с ароматическими аминами (50 °C) и прочности NH-связей ароматических аминов [1]

Ароматический амин	f	k_1 , л/(моль·с)	D_{NH} , кДж/моль [2]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4 ± 1	$8,2 \cdot 10^2$	368,2
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	9 ± 2	$2,1 \cdot 10^3$	343,1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	28 ± 2	$1,4 \cdot 10^4$	334,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$	64 ± 3	$5,6 \cdot 10^5$	306,7
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_{10}\text{H}_7$	184 ± 5	$9,4 \cdot 10^5$	297,1

В табл. 4 сопоставлены результаты величин параметра f с величинами констант k_1 и прочностью NH-связей ароматических аминов различного строения в окисляющемся α -терпинене при 50 °C (носители цепей его окисления – гидропероксильные радикалы) [1].

Из этих данных следует, что параметр f возрастает в двух случаях: с увеличением константы скорости k_1 и с уменьшением прочности NH-связи ароматического амина.

Количественных данных для получения надежных линейных эмпирических корреляций параметра f с величинами V_R , k_1 и D_{NH} к настоящему времени экспериментально накоплено пока недостаточно. Можно лишь качественно использовать эти наблюдения для предварительного подбора катализаторов обрыва цепей окисления органических соединений.

И наконец отметим, что величины параметра f для реакций N-метил-4-метиланилина с пероксильными радикалами общего строения цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{OO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{NHCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) возрастают с увеличением электронодонорной способности заместителя X (75 °C) [1, 3]:

Заместитель X:	OH	NH ₂	NH(CH ₃)	N(CH ₃) ₂
f :	$8,9 \pm 1$	18 ± 2	39 ± 3	67 ± 4

Эти результаты согласуются с вышеизложенным предположением о промежуточном образовании карбокатиона $>\text{C}^+\text{-X}$ в ходе переноса электрона от пероксильного радикала к N-центрированному радикалу. В соответствии с таким представлением механизма реакции (3) наблюдаемый рост величин f симбиотен увеличению способности заместителей X стабилизировать возникающий карбониевый центр $>\text{C}^+\text{-X}$ [1, 14, 15].

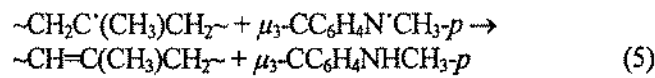
Сверхстехиометрические значения параметра f обнаружены также при окислении твердого полипропилена (ППИ) [31, 32], синтетического изопренового каучука (СКИ-3) [33, 34] и нефтепродуктов [27–30] трехядерными кластерами кобальта, содержащими μ_3 -координированные первичные и вторичные ароматические амины. Так, в работе [32] обнаружен катализ стадии обрыва цепей окисления твердого ППИ кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p)(\text{CO})_9$, ведущий к длительному торможению окисления полимера. При

парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 0,01$ МПа наблюдаемый брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления полимера $f = 29 \pm 7$ (120 °С) и, что характерно, уменьшается с ростом парциального давления кислорода (табл. 5).

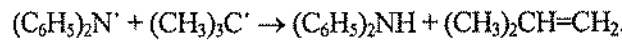
Таблица 5. Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления твердого полипропилена кластером кобальта $Co_3(\mu_3-CC_6H_4NHC_3H_7-p)(CO)_9$ при различных парциальных давлениях кислорода ($W_1 = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг · с), 120 °С) [32]

P_{O_2} , МПа	0,01	0,02	0,04	0,06	0,10	0,12
f	29 ± 7	19 ± 5	12 ± 3	$6,1 \pm 0,9$	$3,9 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,6$

Этот неординарный факт объяснен следующим образом [31, 32]: со снижением парциального давления кислорода в окисляемом твердом ППИ стационарная концентрация алкильных радикалов R^{\cdot} всегда возрастает, так как $([R^{\cdot}]/[POO^{\cdot}]) \approx (1/P_{O_2})$ [1, 2] и становится соизмеримой со стационарной концентрацией пероксильных радикалов POO^{\cdot} . При таких условиях становится возможной регенерация исходного кластера кобальта при реакции *кросс*-диспропорционирования:



Экспериментальным подтверждением протекания реакции типа (5) является образование дифениламина и изобутилена в модельной системе $[(C_6H_5)_2N^{\cdot} - (CH_3)_3C^{\cdot} - \text{абсолютный бензол} - 50 \text{ }^{\circ}C]$ [31, 32]:



В этих опытах как источник аминильных радикалов $(C_6H_5)_2N^{\cdot}$ использовали термическое расщепление N,N',N,N' -тетрафенилгидразина, а радикалов $(CH_3)_3C^{\cdot}$ – фотохимическое расщепление азо-*бис-трет*-бутана.

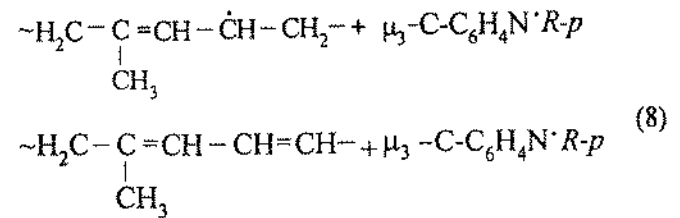
В результате из чередующихся стадий $POO^{\cdot} + \mu_3-CC_6H_4NHC_3H_7-p \rightarrow POOH + \mu_3-CC_6H_4N^{\cdot}CH_3-p$ (6) и (6) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления твердого ППИ исследуемым кластером кобальта ($f \gg 2$), а реакции $POO^{\cdot} (R^{\cdot}) + C_6H_5N^{\cdot}(CH_3) \rightarrow p-POO(p-P)-C_6H_5NCH_3$ (7) ведут к необратимому расходованию катализатора (его дезактивации).

Таблица 6. Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления каучука СКИ-3 кластерами кобальта общей формулы $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHR-p)(CO)_9$ при различных парциальных давлениях кислорода ($W_1 = 2,4 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг · с), 75 °С [33])

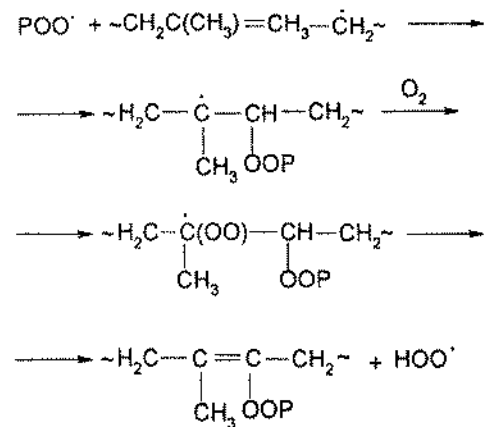
Заместитель R в молекуле кластера кобальта	f		
	0,02 МПа	0,04 МПа	0,1 МПа
H	$12,0 \pm 4$	–	$6,0 \pm 2$
CH ₃	$20,0 \pm 3$	$9,0 \pm 3$	$7,0 \pm 2$
C ₆ H ₅	$28,0 \pm 4$	$15,0 \pm 2$	$10,0 \pm 2$

В случае опытов с синтетическим каучуком СКИ-3 [33, 34] параметры f для кластеров кобальта общей формулы $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHR-p)(CO)_9$ также больше двух (табл. 6). Как и в случае с окислением ППИ, с уменьшением парциального давления кислорода параметр f возрастает.

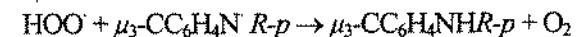
Как и в случае с окисляемым ППИ, со снижением P_{O_2} в окисляемом твердом каучуке доля алкильных радикалов R^{\cdot} по сравнению с пероксильными радикалами возрастает [1, 2]. При таких условиях становится возможной регенерация исходного кластера кобальта по реакции *кросс*-диспропорционирования:



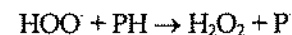
Из чередующихся стадий типа (6) и (8) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления каучука исследуемыми кластерами кобальта ($f > 2$), а реакции типа (7) ведут к необратимому расходованию катализатора. Дополнительной причиной наблюдаемых высоких значений f может быть и образование гидропероксильных радикалов HOO^{\cdot} при окислении каучука, что характерно для окисления олефинов с фрагментом $-\dot{C}H=CH-$ [2, 13]:



Гидропероксильный радикал, как показано выше, взаимодействуя с аминильным радикалом, регенерирует исходный μ_3 -лиганд кластера кобальта, что может создать дополнительный каталитический цикл обрыва цепей:



Экспериментальным аргументом в пользу образования радикалов HOO^{\cdot} при окислении каучука СКИ-3 является обнаружение H_2O_2 (идентификация по методу селективного разложения H_2O_2 каталазой *Penicillium Vitalae*):



наряду с основным продуктом – гидропероксидом ROOH. Отметим, что образование H_2O_2 не характерно для окисления твердого ППИ.

В рамках изложенных представлений о каталитическом действии ароматических аминов, координированных кластерным ядром кобальта, объяснены и наблюдаемые сверхстехиометрические значения параметра f в окисляющихся нефтепродуктах (базовое смазочное масло на основе эфиров пентаэритрита, дизельное топливо Л1-02-40) (табл. 7) [27, 28, 30].

Таблица 7. Брутто-стехиометрические коэффициенты f обрыва цепей окисления и нефтепродуктов кластерами кобальта общей формулы $Co_3(\mu_3-CC_6H_4R-p)(CO)_9$ [28]

Заместитель R в кластере кобальта	f	
	Смазочное масло, 110 °С*	Дизельное топливо, 100 °С
H	10 ± 3	12 ± 4
CH ₃	18 ± 4	–
изо-C ₃ H ₇	–	10 ± 4
трет-C ₄ H ₉	29 ± 9	–
C ₆ H ₅	–	14 ± 7

* Для промышленного стабилизатора окисления 2,6-дипрет-бутил-4-метилфенола $f = 1,6 \pm 0,3$.

Механизм окисления NH-связи. Окисление NH-связи ароматических аминов пероксильными радикалами описывается известной реакцией (1), что подтверждают следующие экспериментальные факты [1, 2]:

- наблюдается кинетический изотопный эффект (k_1^H/k_1^D). Его величина, например в окисляющемся стироле, при 65 °С составляет: 3 (дифениламин), 4-(N-фенил- α -нафтиламин);

- экспериментально зарегистрированы N-центрированные (аминильные) радикалы (метод электронно-парамагнитного резонанса);

- ароматические амины, которые вместо >NH-связей имеют >N-CH₃-фрагменты, не являются ингибиторами окисления органических соединений;

- имеется прямая связь между прочностью NH-связи в молекуле ароматического амина и константой скорости реакции k_1 (табл. 8).

Величины констант скорости реакций k_1 для исследованных ароматических аминов изменяются в диапазоне $10^3 - 10^6$ л/(моль·с) (60 °С) ([1, 2]; табл. 8). Для 4-Y-замещенных N-метиланилина и дифениламина с пероксильными радикалами различного строения величины k_1 подчиняются уравнению Гаммета:

$$4-X-C_6H_4NCH_3 \quad \lg k_1 = 3,60 - 1,6 \sigma^+ [35];$$

$$\lg k_1 = 3,65 - 1,8 \sigma^+ [2];$$

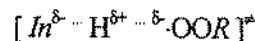
$$(4-X-C_6H_4)_2NH \quad \lg k_1 = 4,50 - 0,89 \sigma^+ [35].$$

Таблица 8. Прочности NH-связей ароматических аминов и их константы скорости взаимодействия с пероксильными радикалами [1, 15]

Ароматический амин	D_{NH} , кДж/моль	Заместитель R в радикале ROO [•]	k_1 ,	$\lg A_1$	E_1 ,
			$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
C ₆ H ₅ NHCH	369,4	C ₆ H ₅ CHCH ₂ ~	$4,0 \cdot 10^5$	7,23	23,01
(C ₆ H ₅) ₂ NH	364,4	То же	$2,0 \cdot 10^3$	7,23	18,57
α -NH ₂ C ₁₀ H ₇	–	C ₆ H ₅ CHCH ₃	$1,3 \cdot 10^4$	7,23	19,79
α -C ₆ H ₅ NH	357,3	C ₆ H ₅ CHCH ₂ ~	$1,4 \cdot 10^5$	7,23	13,30
β -C ₆ H ₅ NH	366,3	То же	$1,4 \cdot 10^5$	7,23	13,30
β -C ₆ H ₅ NH	368,3	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂	$6,8 \cdot 10^4$	7,03	13,07
C ₆ H ₅ NH	338,5	То же	$4,4 \cdot 10^5$	7,53	12,01
C ₆ H ₅ NH	–	”	$1,4 \cdot 10^6$	7,62	11,59
(CH ₃) ₂ NC					

В общем случае, чем слабее NH-связь в молекуле ароматического амина, тем быстрее он реагирует с пероксильным радикалом (табл. 8). Однако подчеркнем, что высокая реакционная способность InH с пероксильными радикалами обусловлена не только сравнительно низкими прочностями их NH-связей. Это наглядно показывает сравнительный анализ констант скорости двух реакций: $(ROO + >NH)$ и $(ROO + RH)$ [15]. Например, для изопропилбензола [2] и C₆H₅NHC₆H₄NHC₆H₅ (табл. 8) прочности окисления CH- и NH-связей близки, тогда как энергии активации и константы скорости этих реакций сильно различаются: для изопропилбензола $E_{(ROO + RH)} = 41,8$ кДж/моль и $k_{(ROO + RH)} = 0,81$ л/(моль·с) (60 °С) [2], а для C₆H₅NHC₆H₄NHC₆H₅ $E_7 = 12,0$ кДж/моль и $k_1 = 4,4 \cdot 10^5$ л/(моль·с) (табл. 8). Объяснение столь большой разницы в реакционной способности NH-связей ароматических аминов и CH-связей углеводородов по отношению к пероксильным радикалам дают два ниже рассмотренных взаимодополняющих подхода [2].

Согласно электростатической модели, переходное состояние реакции $[InH \cdots H \cdots OOR]^*$ имеет биполярную структуру, в которой положительно заряженный атом водорода находится между двумя отрицательно заряженными гетероатомами (азота и кислорода):



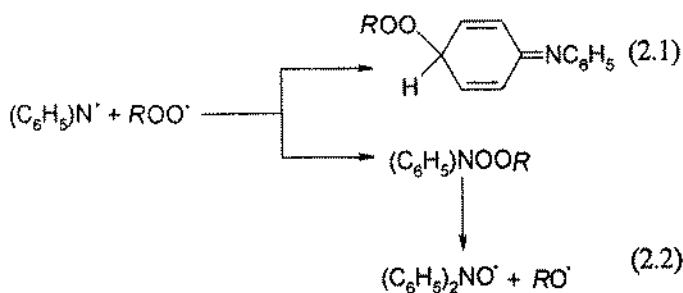
Такая биполярная структура энергетически более выгодна, чем слабополярное переходное состояние реакции $[R \cdots H \cdots OOR]^*$, вследствие взаимодействия двух отрицательных диполей $In^{\delta-}$ и $ROO^{\delta-}$ с положи-

тельно заряженным атомом $H^{\delta+}$. Возникающее кулоновское притяжение ведет к снижению энергии активации E_1 по сравнению с энергией активации $E_{(ROO+RH)}$.

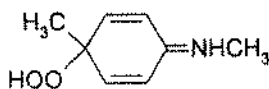
Согласно второго подхода – квантово-химического [2], переходное остояние реакции (1) можно рассматривать как комплекс, в котором существует притяжение электронов с антипараллельными спинами на атомах N и H, C и H соответственно. Наряду с притяжением в этих системах реализуется и отталкивание электронов, спины которых параллельны. Энергия этого отталкивания тем выше, чем выше прочность соответствующей связи. Поскольку прочности связей $D_{C-O} = 359,8$; $D_{O-O} = 148,2$; $D_{N-O} = 164,4-200,8$ кДж/моль [2], то энергия отталкивания при атаке пероксильного радикала на CH -связь выше, чем на InH -связь. Поэтому наблюдаемая энергия активации E_1 существенно ниже, чем $E_{(ROO+RH)}$.

Реализацию реакции (1) подтверждают также наблюдаемые кинетические закономерности для скорости ингибированного окисления органических соединений (W) от начальных концентраций исследуемых реагентов (RH , InH , O_2 , $ROOH$) и скорости иницирования свободных радикалов W_i . Например, в [1, 28] показано, что скорость ингибированного окисления дигидробензолов при $P_{O_2} = 0,02-0,1$ МПа не зависит от концентрации растворенного в окисляемом субстрате кислорода ($[O_2]^0$), прямо пропорциональна $[RH]_0$, W_i и обратно пропорциональна начальной концентрации ароматического амина $[InH]_0$, где $InH = N$ -метиланилин. Для достаточно больших значений $[InH]_0$ величины W стремятся к нулю. Именно эти данные являются достаточным кинетическим тестом обрыва цепей окисления по реакции (1) [1].

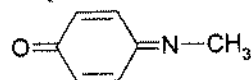
Более быстрая (примерно на 2-3 порядка) реакция (2), чем реакция (1), приводит к образованию набора продуктов обрыва цепей окисления по двум параллельным маршрутам, например рассмотренных в работах [1, 2]:



Так, в оксидате циклогексадиена-1,4 идентифицирован 4-иминохинонгидропероксид – основной продукт реакции радикалов HOO^{\cdot} с аминильным радикалом $4-CH_3-C_6H_4-N-CH_3$ [27]:



При нагревании до 120 °С в инертной атмосфере этот гидропероксид распадается до хинонимина:



и метанола.

Соотношение скоростей этих двух маршрутов в случае дифениламинильного радикала зависит от структуры радикала ROO^{\cdot} : для вторичных пероксильных радикалов выход нитроксильных радикалов по реакции (2.1) составляет 0,11–0,19, для третичных – 0,20–0,33 [2]. Константа скорости реакции цикло- $C_6H_{11}OO^{\cdot}$ с $(C_6H_5)_2N^{\cdot}$ равна $6 \cdot 10^8$ л/(моль·с) (10–30 °С, метод импульсного фотолиза) [36].

Образующиеся нитроксильные радикалы по реакции (2.1) также способны взаимодействовать с пероксильными радикалами, но гораздо медленнее, чем аминильные радикалы. Так, константы скорости взаимодействия метилциклогексилпероксильных радикалов с рядом нитроксильных радикалов имеют следующие значения (20 °С, импульсный фотолиз) [37]:

Нитроксильный радикал	$k_{2,1}$, л/(моль·с)
$\alpha-C_{10}H_8(NO)C_6H_5$	$3,4 \cdot 10^3$
$\alpha-C_{10}H_8(NO)C_6H_5CH_3$	$3,3 \cdot 10^3$
$\alpha-C_{10}H_8(NO)C_6H_5(CH_3)_3$	$1,4 \cdot 10^3$

Таким образом, рассмотренные результаты исследований свидетельствуют о том, что свободные и координированные ароматические амины представляют интерес при поиске и разработке нового типа ингибиторов радикально-цепного окисления органических соединений – ингибиторов каталитического действия в актах обрыва цепей. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по реакционной способности свободных и координированных ионами и кластерными ядрами металлов ароматических аминов в реакциях с пероксильными радикалами позволяет сформулировать следующие основные требования к составу и строению ароматических аминов, потенциальных катализаторов обрыва цепей окисления органических соединений.

Для обеспечения эффективного каталитического обрыва цепей целесообразно использовать ароматические амины двух групп. К первой группе относятся соединения, имеющие объемные стерические 4- R -заместители в ароматическом ядре ($R =$ алкил, кластерное ядро металла). Ко второй – координированные ароматические амины ионами переходных и не переходных металлов, что обеспечивает в возникающих комплексах металлов центры координации $>NH$ и $>N$. Координированные аминильные радикалы способны к реакциям восстановления радикалами общего строения $>C(OO)X$ и HOO^{\cdot} . Эту же группу соединений целесообразно использовать в реакциях катализа расщепления гидропероксидов с низкой долей выхода свободных радикалов в объем. При выборе ароматических

аминов в качестве лигандов для комплексов металлов необходимо учитывать и то, что заместители в их молекулах, сопряженно связанные с центральным атомом М, способны изменять реакционную >NH-групп в окислительно-восстановительных превращениях с пероксильными радикалами.

Каталитический обрыв цепей достигается также при одновременном введении в состав стабилизируемого продукта ароматического амина и органического соединения, совместное окисление которого со стабилизированным продуктом служит донором пероксильных радикалов >C(OO)X и(или) НОО. Среди исследованных нами совместно с С.А. Цыганковым органических соединений такого типа наиболее эффективны в качестве сокомпонентов спирты, аминокислоты и алифатические амины (первичные, вторичные) при концентрации мас. долей 0,5–5,0 %.

Необходимо отметить, что многие органические материалы заведомо содержат в своем компонентном составе молекулы с окси- и аминогруппами. Так, синтетические пластификаторы, а также базовые смазочные масла и пластичные смазки на основе эфиров полиолов содержат до 1–8 % не вошедших в этерификацию спиртовых групп.

Ряд технологических жидкостей и смазочных масел на углеводородной основе содержат моюще-диспергирующие присадки – производные алифатических аминов, иминов и амидов, например алкенилсульфинимиды диэтилентриамина. В качестве одной из характерных иллюстраций ниже приведены периоды индукции τ (мин) при 180 °С на кинетической кривой поглощения кислорода эфирами пентаэритрита и монокарбоновых кислот фракции C₅–C₉ в растворах μ_3 -аминокластера кобальта:

α , %	1,5	4,0	8,2	15,6
$\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5\text{-}p)(\text{CO})_9$	72	106	236	>600
Ионол	14	18	20	25

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ингибирующая эффективность кластера кобальта значительно выше, чем органического антиоксиданта. Так, при $\alpha = 8,2$ отношение

$$\tau_{\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5\text{-}p)(\text{CO})_9} / \tau_{\text{ионол}} = 28,8.$$

С увеличением α ингибирующая эффективность кластера кобальта возрастает, а органического ингибитора не изменяется. Привлекательным вариантом регенерации NH-связи в μ_3 -аминокластерах кобальта является обнаруженная нами новая реакция *кросс-*

диспропорционирования между μ_3 -аминильными и С-центрированными радикалами. Проблема ее эффективного использования состоит в том, что обычно концентрации С-центрированных радикалов в окисляющихся органических соединениях низкие, поскольку стационарные концентрации носителей цепей окисления $[\text{ROO}\cdot] \gg [\text{R}\cdot]$ [1, 2]. Однако в определенных условиях, таких, как окисление твердых карбоцепных полимеров (концентрации радикалов $\text{ROO}\cdot$ и $\text{R}\cdot$ здесь соизмеримы [1, 2]), низкая концентрация окислителя – O_2 , обратимость реакции: $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{ROO}\cdot$ (чему способствует высокая температура > 150 °С [1]), наличие сильного сопряжения в радикале $\text{R}\cdot$, обнаруженная реакция *кросс-*диспропорционирования может быть плодотворной при конструировании каталитического цикла обрыва цепей окисления.

В заключение отметим, что условия для эффективного катализа обрыва цепей окисления ароматическими аминами имеются далеко не для всех стабилизируемых систем, поэтому поиск новых механизмов каталитического обрыва цепей окисления свободными и координированными ароматическими аминами остается одной из важных задач теории и практики ингибированного окисления органических соединений, а также материалов на их основе.

1. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

2. Denisov E.T., Azatyay V.V., *Inhibition of Chain Reactions*, London, Foundation for International Scientific and Educational Cooperation, Gordon and Breach Publ. Company Science Publishers, 2000.

3. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Каталлиз. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.

4. Денисов Е.Т., *Успехи химии*, 1973, **42** (3), 361–373.

5. Федорова В.В., Харитонов В.В., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1973, (11), 23–28.

6. Денисов Е.Т., Харитонов В.В., *Там же*, 1963, (12), 2222–2226.

7. Денисов Е.Т., Щередин В.П., *Там же*, 1964, (4), 919–922.

8. Денисов Е.Т., Милкевич Н.И., Агабеков В.Е., *Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений*, Минск, Наука и техника, 1975.

9. Варданян Р.Л., Денисов Е.Т., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1971, (11), 2818–2821.

10. Ковтун Г.А., Александров А.Л., *Там же*, 1973, (10), 2208–2214.

11. Ковтун Г.А., Александров А.Л., *Там же*, 1974, (6), 1274–1278.

12
(1), 38
13
М.М.
14
ные и
15
гия м
Киев,
16
Изв. :
17
Нефт
18
1090-
19
Сер. :
20
же, :
21
Окис
ради
22
Мир,
23
1552-
24
нефт

12. Ковтун Г.А., Александров А.Л., *Там же*, 1977, (1), 38–41.
13. Плисс Е.М., Александров А.Л., Могилевич М.М., *Там же*, 1976, (12), 2823–2827.
14. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
15. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия и технология металлокомплексных стабилизаторов окисления*, Киев, ИБОНХ НАН Украины, 1994.
16. Варданян Р.Л., Харитонов В.В., Денисов Е.Т., *Изв. АН СССР, Сер.хим.*, 1970, (7), 1536–1539.
17. Варданян Р.Л., Харитонов В.В., Денисов Е.Т., *Нефтехимия*, 1971, (11), 247–251.
18. Шаля В.В., *Кинетика и катализ*, 1969, 10 (12), 1090–1094.
19. Харитонов В.В., Денисов Е.Т., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1967, (6), 2764–2767.
20. Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Моисеев И.И., *Там же*, 1982, (1), 56–59.
21. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г., *Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов*, Киев, Наук. думка, 1977.
22. Гордон А., Форд Р., *Спутник химика*, Москва, Мир, 1976.
23. Charton M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97 (6), 1552–1558.
24. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (8), 23–25.
25. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Доп. НАН України*, 2002, (2), 148–151.
26. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Цыганков С.А., *Укр. хим. журн.*, 2002, 68 (7/8), 11–14.
27. Ковтун Г.А., Плужников С.А., Цыганков С.А., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (12), 81–83.
28. Цыганков С.А., Ковтун Г.А., Москаленко О.В., *Там же*, 2003 (12), 78–80.
29. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотникова Н.И., *Там же*, 2000, (7), 18–20.
30. Ковтун Г.А., *Там же*, 2001, (8), 23–25.
31. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Пилявский В.С., *Композиційні матеріали*, 2001, 23 (2), 75–78.
32. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф., *Катализ и нефтехимия*, 2002, (9-10), 26–29.
33. Ковтун Г.А., Цыганков С.А., Плужников В.А., Пустарнакова Г.Ф., *Укр. хим. журн.*, 2003, 69 (4), 16–21.
34. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 39–41.
35. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин В.В., *Пространственно-затрудненные фенолы*, Москва, Химия, 1972.
36. Варламов В.Т., Сафиуллин Р.Л., Денисов Е.Т., *Хим. физика*, 1983, 2 (3), 408–412.
37. Bennet J.E., Brunton G., Forrester A.R., *J. Chem. Soc. Percin Trans. II*, 1983, (10), 477–480.

Поступила в редакцию 10.11.2003 г.

Каталіз обриву ланцюгів окиснення органічних сполук вільними та координованими ароматичними амінами

Г.О. Ковтун

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

Узагальнено відомі й викладені нові результати дослідження механізмів каталізу обриву ланцюгів окиснення органічних сполук вільними та координованими ароматичними амінами.

The catalysis break of chain of oxidation of organic compounds by free and coordinated aromatic amines

G.A. Kovtun

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

Well-known results about mechanisms of catalysis break of chain of oxidation of organic compounds by free and coordinated aromatic amines have been generalized, the new ones have been stated.

Особливості розподілу продуктів алкілування ізобутану бутенами на цеолітному каталізаторі під час проведення реакції у вакуумі

Л.К. Патриляк, І.А. Манза, В.О. Іонін

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

Алкілування ізобутану бутенами на цеолітному каталізаторі вперше здійснено у вакуумі. При цьому в алкілаті не виявлено одного з основних продуктів алкілування за інших умов – 2,2,4-триметилпентану, тоді як вміст диметилгексанів приблизно у 10 разів перевершує їх звичайний вміст у алкілатах. Трактовку одержаних результатів подано на основі нового механізму алкілування, який постулює ключову роль первинних карбкатіонів на початковій та завершальних стадіях утворення усіх триметилпрогалужених ізомерів октану та провідну роль прекурсорів диметилгексанів як інтермедіатів цільових продуктів.

Реакція алкілування ізобутану бутенами протягом багатьох десятиліть перебуває в полі зору дослідників завдяки її неабиякому промисловому значенню: вона покладена в основу сірчаноокислотної та фтористоводневої технологій утилізації бутан-бутенової фракції каталітичного крекінгу до алкілату – високооктанового компонента бензину, річне світове виробництво якого досягає 80 млн т [1]. Одним з аспектів фундаментального дослідження алкілування є механізм його перебігу [2, 3].

Новий етап вивчення алкілування розпочався з установленням здатності цеолітів кислотної природи [4], а також твердих суперкислот [5] виступати в ролі каталізаторів цієї реакції, завдяки чому і ті й інші розглядають як найімовірніші замітники згаданих рідких кислот. Інтенсивне дослідження реакції триває як у зв'язку з синтезом нових чи вдосконаленням уже синтезованих твердих каталізаторів, так і з розробкою способів ефективного їх використання з метою зростання тривалості міжрегенеративної роботи.

Так, реалізація реакції у проточно-циркуляційній системі за високих надлишків ізобутану дає змогу максимально виявити алкілюючу здатність каталізатора за рахунок пригнічення основних побічних процесів – олігомеризації бутенів і вторинного алкілування. Розподіл продуктів реакції при цьому максимально спрощується, що дало змогу запропонувати суперкислотний механізм процесу через протонування ізобутану [6] – альтернативний механізму Шмерлінга [2], який постулює протонування бутенів як першу стадію алкілування. У розвиток суперкислотного механізму реакції запропоновано концепцію центральної ролі первинних карбкатіонів на початковій та завершальній стадіях утворення усіх чотирьох основних продуктів – 2,2,3-, 2,2,4-, 2,3,3- і 2,3,4-триметилпентанів (ТМП) [7].

Алкілування реалізують та досліджують за рідкофазного стану ізобутану та бутенів і температур, нижчих від критичних (135–163 °С) температур компонен-

тів. Проведення процесу за вищих температур (газоподібний стан компонентів) у разі значних парціальних тисків водяної пари [8] дає значно нижчі виходи алкілату, до того ж з підвищенням вмістом небажаних вуглеводнів C_9+ як свідченням посилення згаданих олігомеризаційних процесів і вторинного алкілування. Останнє спричинене великим часом перебування реакційної суміші в зоні реакції.

За всієї різноманітності умов проведення реакції дотепер, наскільки нам відомо, ніхто не робив спроби її дослідження у газовій фазі у вакуумі, оскільки це протирічило б принципу Ле-Шательє – газофазне алкілування проходить зі зменшенням об'єму. Разом із тим алкілування у вакуумі дало б змогу різко зменшити час перебування реагуючих компонентів у реакційній зоні, що не виключає можливості одержання цінної інформації. А тому метою цієї роботи було вивчення газофазного вакуумного алкілування.

Реакцію проводили у проточній системі (рисунок), основним вузлом якої є трубчастий реактор 1 із нержавіючої сталі висотою 500 мм, зовнішнього та внутрішнього діаметрів 10 і 8 мм відповідно, в якому розташовано каталізатор 2 у вигляді шару, зверху та знизу обмеженого кварцовою насадкою 3, що утримується сіткою 4 із нержавіючої сталі.

Нагрів реактора здійснювали за допомогою пічки 5, робочим елементом якої є ніхромова спіраль 6 на кварцовій трубці 7, ізольована азбестовим кожухом 8. Зовнішній діаметр пічки – 120 мм. Пічка живиться через лабораторний трансформатор (ЛАТР) 9 і може забезпечувати температуру в реакторі до 600 °С.

Шар каталізатора висотою 80–100 мм розташовували у зоні постійного температурного поля пічки. Контроль температури здійснювали за допомогою трьох хромель-алюмелевих термопар 10–12, спаї яких перебувають на рівні верхньої та нижньої кромки шару каталізатора, а також посередині шару. Прикріплення термопар здійснено шляхом їх тісної примотки ніхро-

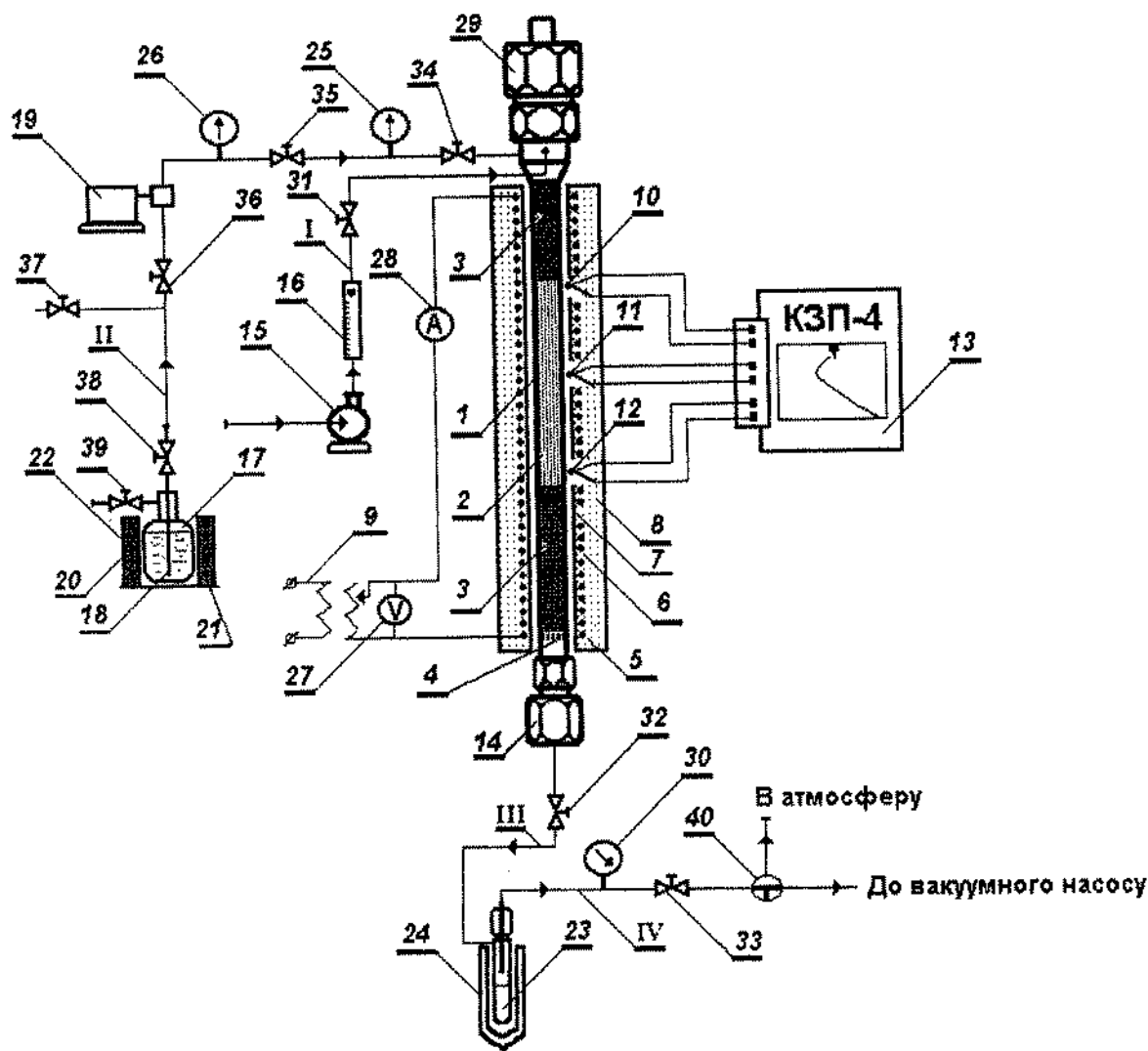


Схема проточної установки алкилювання: Лінії повітря (I), сировини (II), виводу каталізатору (III), вакуумна (IV); 1 – реактор; 2 – каталізатор; 3 – кварцова насадка; 4 – сітка; 5, 20 – пічка; 6, 21 – спіраль ніхромова; 7 – трубка кварцова; 8, 22 – теплоізоляція азбестова; 9 – ЛАТР; 10–12 – термопари; 13 – триточковий записуючий потенціометр; 14, 29 – гайка накидка; 15 – компресор; 16 – ротаметр; 17 – балон; 18 – сифонна трубка; 19 – насос мікродозуючий; 23 – ловушка; 24 – дьюар; 25, 26 – манометр; 27 – вольтметр; 28 – амперметр; 30 – вакуумметр; 31–39 – вентиль голчастий; 40 – кран триходовий

мовною дротиною діаметром 1 мм по усій висоті реактора, що помітно збільшує масу останнього та позитивно впливає на рівномірність температурного поля за висотою. Кінці усіх трьох термопар зібрано у спеціальний роз'єм у верхній частині реактора, що дає змогу з'єднувати їх із триточковим записуючим потенціометром 13 марки КЗП-4 або ж від'єднувати від останнього за необхідності виїняття реактора з пічки. Його виїмають разом із термопарами після відгвинчування нижньої накидної гайки 14 і від'єднання штуцерів подачі сировини та повітря від відповідних ліній.

Мікрокомпресор 15 призначено для подачі у реактор потоку повітря по лінії I через ротаметр 16 з метою активації каталізатора перед початком його роботи.

Сировинну суміш ізобутан-бутени подають у реак-

тор по лінії II з 5-літрового балона 17 через сифонну трубку 18 за допомогою мікродозуючого насоса 19. Для запобігання утворенню парових пробок у лінії II сировини у балоні 17 підігривають до 50–60 °С з використанням пічки 20 з ніхромовою спіраллю 21 та азбестовою ізоляцією 22.

На лінії III виводу каталізатору з реактора на шліфовому роз'ємі розташовано ловушку 23, яка може охолоджуватись рідким азотом у дьюарі 24. Ловушка під'єднана до вакуумного насосу через лінію IV.

Крім поіменованих вузлів та деталей установка включає ще манометри 25 та 26, вольтметр 27 і амперметр 28, верхню накидну гайку 29 із заглушкою, вакуумметр 30, голчасті вентиля 31–38 та триходовий кран 40.

Робота на установці зводиться до активації каталізатора та власне алкілування. Активацію проводять у потоці повітря за температури 380 °С. Після завантаження каталізатора 0,25NH₄0,55La0,17CaNaY (2,5 г, фракція 0,5–1,0 мм) через верхній отвір реактора останній заглушують з використанням накидної гайки 29. Реактор розташовують у пічці 5, під'єднують лінії I–IV. При цьому вентиля 31, 32 і 33 на лініях I, III та IV відкривають, а триходовим краном 40 систему реактора з'єднують з атмосферою (ловушку 23 при цьому не охолоджують). Компресором 15 починають подавати повітря (10 л/год) в лінію I, розхід якого контролюють за допомогою ротаметра 16. Температуру в зоні каталізатора підвищують до 380 °С і починають відлік тривалості активації, яка становить 12 год. Із завершенням термоактивації компресор вимикають, закривають вентиль 31 на лінії I і за 380 °С реактор з'єднують з вакуумним насосом краном 40. Систему вакуумують до залишкового тиску (2–3)·10⁻³ мм рт. ст., охолоджуючи при цьому ловушку 23 рідким азотом. Відтак реактор охолоджують до 250 °С, після чого у лінії II подачі сировини при закритих вентилях 34, 37 і 39 (останні два слугують лише для заповнення балона 17 сировинною сумішшю і у нормальному стані вони закриті) та відкритих вентилях 35, 36 і 38 нагріванням балона 17 створюють тиск до 1 МПа.

Вмикають дозуючий насос 19, відкривають вентиль 34 таким чином, щоб у лінії II підтримувався тиск на рівні 1,25–1,3 МПа, і цей момент фіксують як початок подачі сировини на термоактивований каталізатор у вакуумований простір реактора. Суміш ізобутан/бутени (характеристику компонентів наведено у монографії [6]) зі співвідношенням компонентів 7,8 за вагою подають із швидкістю 8,1 г/год, що еквівалентно подачі бутенів 0,92 г/год. Реакцію ведуть протягом 6 год, при цьому вакуум у реакторі під час усього періоду подачі сировинної суміші підтримується самочинно (за умови постійно працюючого вакуумного насосу) на рівні 3 мм рт. ст. Із завершенням подачі сировинної суміші вентиль 34 перекривають, насос 19 та нагрів пічки 20 вимикають. Вакуумування системи продовжують ще протягом 1 год, відтак перекриванням вентиля 32 реактор від'єднують від вакуумної лінії IV, припиняють вакуумування та охолодження ловушки 23, у яку відповідним поворотом крана 40 впускають повітря. Одержаний алкілат разом із надлишковим ізобутаном та непрореагованими бутенами після від'єднання ловушки від системи стабілізують шляхом вільного випаровування ізобутану та бутенів у витяжний шафі.

Вага стабілізованого алкілату коливається в межах 0,8–0,9 г, що дорівнює приблизно 7–8 % його теоретичного виходу, тобто конверсія олефінів із причини дуже малого часу перебування реакційної суміші в зоні реакції є низькою.

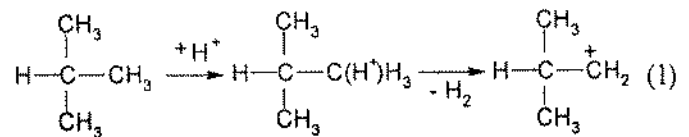
Алкілат аналізують на газовому хроматографі

ЛХМ-72 з використанням капілярної колонки довжиною 50 м та внутрішнім діаметром 0,2 мм із нанесеною на її стінки нерухомою фазою – Твін-60.

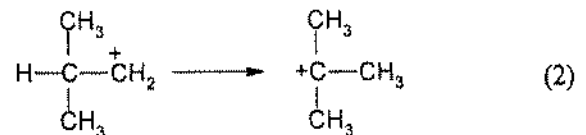
У таблиці наведено склад фракції C₈ продукту вакуумного алкілування у зіставленні зі складом високоякісного алкілату, який одержують з високими (до 100 % від теоретичних) виходами на цьому самому каталізаторі за реалізації алкілування у рідкій фазі за проточно-циркуляційних умов. Як видно з даних таблиці, відмінність дуже істотна. Вражає відсутність в алкілаті вакуумного алкілування одного з трьох основних продуктів реакції – 2,2,4-ТМП. Нам невідомі роботи з алкілування як на рідких, так і на твердих каталізаторах, де цей ізомер не утворювався б. Іншим неочікуваним результатом є приблизно на порядок вищий вміст диметилгексанів (ДМГ) та відсутність 2,2,3-ТМП у разі вакуумного алкілування. Певний інтерес становить також співвідношення 2,3,4- та 2,3,3-ТМП для вакуумного та проточно-циркуляційного варіантів алкілування: для першого переважає 2,3,4-ТМП, для другого – 2,3,3-ТМП.

Спробуємо дати трактування одержаним результатам на основі згаданого вже нещодавно запропонованого механізму виникнення усіх триметилпентанів за провідної ролі первинних карбкатионів на початкових та кінцевих стадіях перетворення [7].

Так, 2,2,4-ТМП може утворюватись у процесі взаємодії ізобутану як з бутеном-1, так і з бутенами-2. В обох випадках автори роботи [7] виходять із суперкислотного протонування ізобутану по CH₃-групі та наступного перетворення напруженої пентакоординованої структури до первинного карбеніювального іону



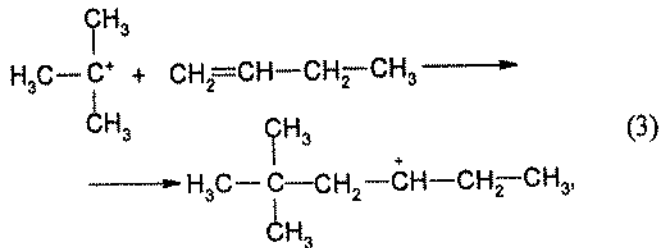
який, взаємодіючи з бутеном-1, може дати лише 2,5-ДМГ. 2,2,4-ТМП може виникати у разі взаємодії бутену-1 лише з карбкатионом *трет*-бутилу, у який трансформується карбкатион (1) в результаті внутрішньомолекулярного переносу водню



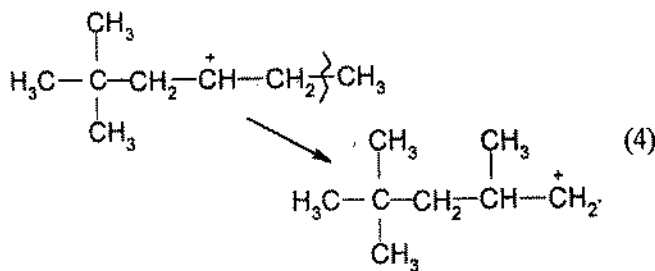
Склад фракції C₈ алкілату

Умови реакції	C ₈ , мас. доля, %				ΣДМГ
	2,2,4-ТМП	2,2,3-ТМП	2,3,4-ТМП	2,3,3-ТМП	
Проточна система, 3 мм рт. ст., 250 °С	0	0	29,4	21,0	49,6
Проточно-циркуляційна система, 1,3 МПа, 80 °С	24,9	4,0	28,7	36,6	5,8

(безпосереднє утворення карбокатиона *трет*-бутилу із ізобутану неможливе через недоступність третинного атома вуглецю ізобутанової молекули для протона целітного каталізатора [7]). Карбокатион *трет*-бутилу, взаємодіючи з бутеном-1, дає прекурсор 2,2-ДМГ



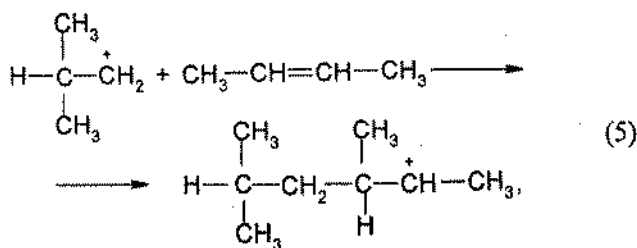
який шляхом переміщення термінальної CH_3 -групи, що перебуває у β -положенні по відношенню до позитивно зарядженого атома вуглецю, дає прекурсор 2,2,4-ТМГ



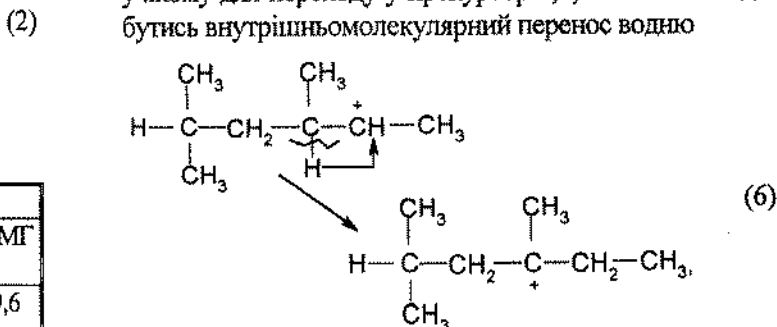
Таким чином, для виникнення 2,2,4-ТМГ на основі бутену-1 потрібна ізомеризація первинного бутильного карбокатиона у третинний та відрив термінальної CH_3 -групи від карбокатиона (3).

Утворення 2,2,4-ТМГ на основі бутену-2 не вимагає попередньої трансформації первинного бутильного карбокатиона до третинного, але першим карбокатионом, який утворюється під час взаємодії карбокатиона (1) з бутеном-2, є прекурсор 2,4-ДМГ [7]

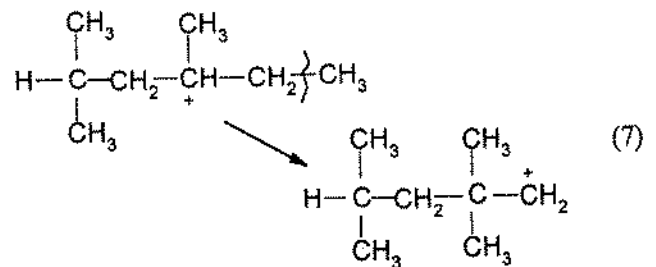
CH_2^+ (1)



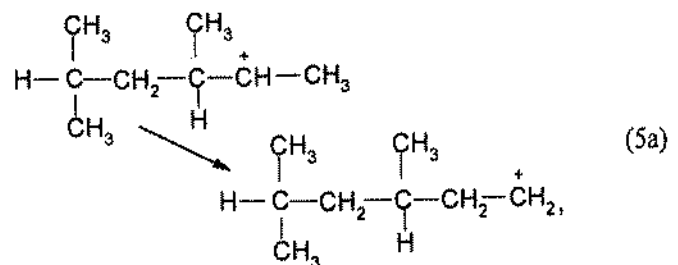
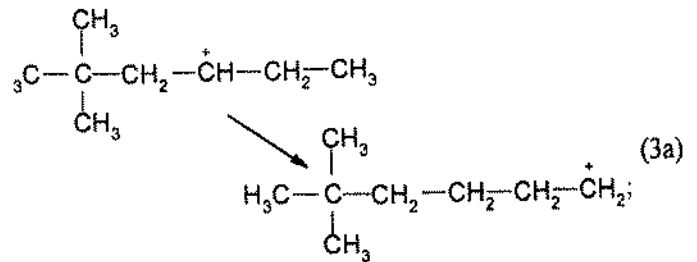
у якому для переходу у прекурсор 2,2,4-ТМГ має відбутись внутрішньомолекулярний перенос водню



а відтак – знов-таки перенос термінальної CH_3 -групи



Очевидно, за достатнього часу перебування інтермедіатів на активному центрі каталізатора усі розглянуті стадії встигають реалізуватись. Навпаки, у разі дуже обмеженої тривалості контакту реагуючих молекул з активними центрами, як це має місце під час алкілювання у вакуумі, усі розглянуті внутрішньомолекулярні переноси не встигають здійснитись: скоріш, вони обмежуються лише водневим переносом після стадій (3) та (5)

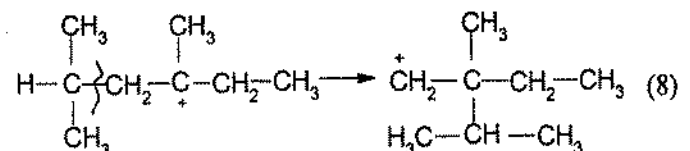


що виключає утворення 2,2,4-ТМГ, а веде лише до диметилгексанів.

Таким чином, запропонований механізм [7], доповнений стадіями (3a) та (5a), дає змогу пояснити обидва найважливіші феномени вакуумного алкілювання – відсутність 2,2,4-ТМГ в алкілаті та великий вміст у ньому диметилгексанів.

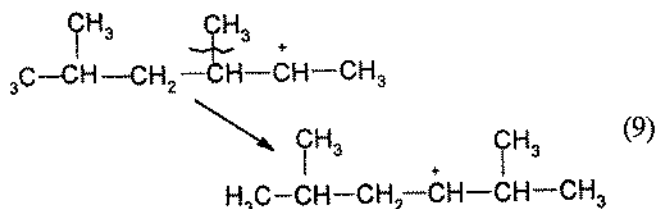
Стосовно згаданого співвідношення 2,3,3- та 2,3,4-ТМГ для варіантів вакуумного та проточноциркуляційного алкілювання, то запропонований [7] механізм не дає явної переваги жодному з цих ізомерів.

Зокрема, 2,3,3-ТМГ, згідно з цим механізмом, утворюється на основі прекурсора 2,4-ДМГ стадії (6) через переміщення ізопропільної групи до зарядженого атома вуглецю

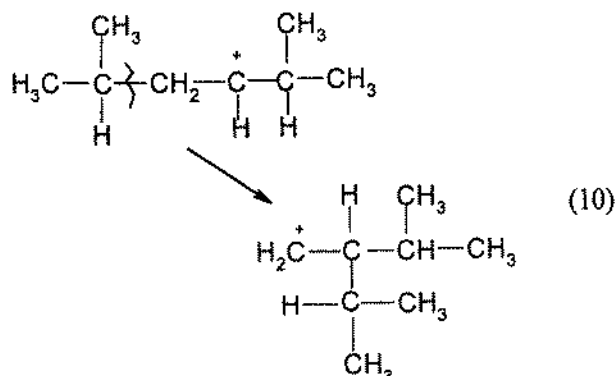


ΣДМГ
49,6
5,8

Утворення 2,3,4-ТМП має місце на основі прекурсора 2,4-ДМГ стадії (5). Для цього необхідні два внутрішньомолекулярні перегрупування: зміщення CH_3 -групи у відповідності з правилом β -розпаду



та наступне перенесення ізопропільної групи до зарядженого С-атома.



Слід, однак, зауважити що шлях виникнення як 2,3,3-ТМП, так і 2,3,4-ТМП, якщо першою стадією вважати взаємодію бутену-2 з карбкатионом (1), є однаковим – тристадійним [7]. Різниця – у деталях: у разі утворення прекурсора 2,3,3-ТМП має місце внутрішньомолекулярний перенос гідрид-іона, а у випадку виникнення прекурсора 2,3,4-ТМП – перенос карбаніона C_3H_7^- . Скоріш, другий перенос вимагає вищих енергій

активації, а тому залежність його швидкості від температури є крутішою, ніж для гідридного переносу. Цим може бути зумовлене превалювання 2,3,4-ТМП саме за високих (250 °С) температур реакції, тоді як за низьких (80 °С) температур переважає 2,3,3-ТМП.

Нарешті, відсутність 2,2,3-ТМП у продуктах вакуумного алкілювання є цілком прогнозованою на основі нового [7] механізму: цей механізм не передбачає утворення 2,2,3-ТМП як первинного продукту.

Отже, вивчення алкілювання у вакуумі дало несподівано дуже цікавий, ніким не виявлений за інших умов, розподіл продуктів реакції, який не лише добре узгоджується із запропонованим найновішим механізмом реакції, але й дає змогу уточнити деякі істотні моменти механізму. Одержані дані сприятимуть оптимізації умов реалізації процесу, передусім тривалості перебування реагуючих компонентів у реакційній зоні.

1. Weitkamp J., Traa Y., *Catal. Today*, 1999, 49 (1-3), 193.
2. Шмерлинг Л., *Химия углеводородов нефти*, Ленинград, Гостогтехиздат, 1959, Т. 3.
3. Corma A., Martinez A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1993, 35 (4), 483.
4. Kirsh F.W., Potts J.D., Barmby D.S., *J. Catal.*, 1972, 27, 142.
5. Kemp J.D., *Pat.*, 3852371 USA, *Publ.* 03.12.74.
6. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А., *Алкилирование на цеолитах*, Киев, Наук. думка, 1991.
7. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, 39 (3), 172.
8. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Тарануха О.М. и др., *Там же*, 2000, 36 (5), 313.

Надійшла до редакції 12.11.2003 р.

Особенности распределения продуктов алкилирования изобутана бутенами на цеолитном катализаторе при проведении реакции в вакууме

Л.К. Патриляк, И.А. Манза, В.А. Ионин

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

Алкилирование изобутана бутенами на цеолитном катализаторе впервые осуществлено в вакууме. При этом в алкилате не обнаружен один из основных продуктов алкилирования при других условиях – 2,2,4-триметилпентан, тогда как содержание диметилгексанов примерно в 10 раз превосходит их обычное содержание в алкилатах. Трактровка полученным результатам дана на основе нового механизма алкилирования, который постулирует ключевую роль первичных карбкатионов на начальных и завершающих стадиях образования всех триметилразветвленных изомеров октана и ведущую роль прекурсоров диметилгексанов в качестве интермедиатов целевых продуктов.

Particularities of zeolite catalyst isobutane with butenes alkylation product distribution when proceeding the reaction in vacuum

L.K. Patrylak, I.A. Manza, V.O. Ionin

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

Butenes alkylation of isobutane for the first time in vacuum has been realized. In doing this one of the main alkylation products when realizing other conditions, i.e. 2,2,4-trimethylpentane has not been found, whereas the content of dimethylhexanes is approximately 10 times higher than their usual content in alkylates. The obtained results have been treated on the basis of new alkylation mechanism, which postulates the key role of primary carbocations at starting and final steps of emerging all thrimethylbranched octane isomers as well as the leading role of dimethylheane precursors as the intermediates of expedient products.

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 мг 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

Особенности образования продуктов, сопутствующих крекингу кумола на цеолите Y

Л.К. Патриляк

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

Проанализированы условия образования *n*-пропилбензола, толуола и этилбензола в качестве основных продуктов, сопутствующих бензолу и пропилену при крекинге кумола на цеолите Y в зависимости от кислотного спектра цеолита. Предложены механизмы образования каждого из этих продуктов.

Крекинг изопропилбензола (кумола) до пропилена и бензола на протяжении многих десятилетий служит тестовой реакцией [1–3] при исследовании твердых кислотных катализаторов. В процессе изучения самых разнообразных объектов и в меру развития аналитических методов оказалось, что пропилену и бензолу сопутствуют многие продукты, среди которых основным и всегда детектируемым является этилбензол [2]. Значительно реже обнаруживают толуол [3], однако в последнее время в ряде работ при изучении крекинга кумола микроимпульсным методом на цеолитных катализаторах [4–8] толуол выявлен в качестве второго основного сопутствующего компонента. Более того, при контакте кумола с цеолитом NaY в микроимпульсном реакторе на протяжении 5–7 ч при 320 °C и последующем нагреве системы до 450–500 °C толуол является единственным сопутствующим продуктом крекинга. Интересно, что при этом катализат содержит значительные количества термодинамически более устойчивого изомера кумола – *n*-пропилбензола (*n*-ПБ) [9, 10]. Механизмы образования *n*-ПБ, толуола и этилбензола в литературе не обсуждаются.

Цель настоящей работы – изучение образования *n*-ПБ, толуола и этилбензола в связи с природой активности катализатора на основе цеолита NaY, синтезированного *in situ* в каолиновой микросфере.

Цеолитсодержащая микросфера (мас. доля цеолита NaY 39 %, Si/Al = 2,3) была получена в работе [11]. Катализатор готовили декатионированием цеолитной фазы путем трехкратного ионного обмена исходного натрия на аммоний с промежуточными и завершающим прокаливаниями при 550–560 °C. Глубина ионного обмена составила 96 %. Часть свежеприготовленного образца подвергли жесткой термopарообработке (ТПО) при 800 °C в атмосфере чистого водяного пара в течение 2 ч, согласно методике [4]. В дальнейшем свежеприготовленный и термopарообработанный образцы обозначены как 1 и 2. Кислотность образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака в диапазоне температур 200–500 °C, а их каталитические свойства – импульсным методом крекинга кумола при 320 и 400 °C соответственно [4, 6].

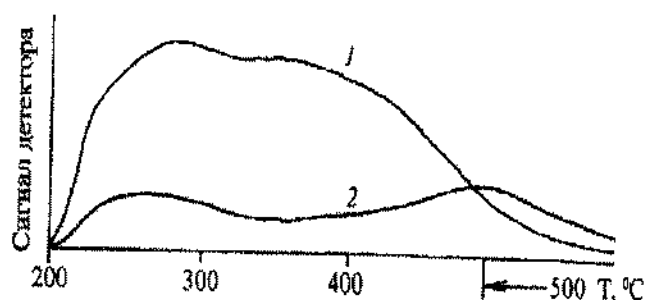


Рис. 1. Спектры ТПД аммиака образцов 1 и 2

На рис. 1 представлены спектры ТПД аммиака обоих образцов. В результате ТПО свежесинтезированного образца общее число кислотных центров падает примерно в 3 раза, однако при этом возрастает доля сильных кислотных центров.

Основными компонентами катализаторов являются пропилен, бензол, толуол, этилбензол, *n*-ПБ и неконвертированный кумол.

Конверсия кумола, содержание толуола и этилбензола, их молярное соотношение, а также содержание *n*-ПБ в катализатах обоих образцов для десяти последовательных импульсов кумола приведены в таблице. Из нее видно преобладание толуола над этилбензолом для первого импульса в случае образца 1, однако с увеличением числа импульсов соотношение толуол/этилбензол (Т/Э) в катализате постепенно падает за счет уменьшения содержания толуола при достаточно стабильном содержании этилбензола. Другая картина наблюдается для образца 2: этилбензол доминирует над толуолом с самого начала, а для импульсов 6–10 превосходит толуол в 5–6 раз.

Таким образом, в зависимости от кислотных свойств катализатора и условий проведения опыта пропилену и бензолу могут сопутствовать в качестве продуктов крекинга практически один толуол, смесь толуола и этилбензола с различными соотношениями

Распределение сопутствующих продуктов крекинга кумола в зависимости от степени конверсии

Характеристика	Номер импульса									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Образец 1</i>										
Конверсия, мас. доля, %	97,4	92,9	90,8	90,1	86,9	85,5	82,4	81,6	80,8	76,8
Толуол, мас. доля, %	7,0	4,6	4,2	4,4	3,6	2,8	2,8	2,4	2,0	1,6
Этилбензол, мас. доля, %	6,1	8,6	6,9	6,5	7,6	6,2	6,7	6,1	5,8	5,8
T/Э*	1,32	0,62	0,70	0,79	0,55	0,53	0,48	0,46	0,39	0,32
<i>Образец 2</i>										
Конверсия, мас. доля, %	91,17	87,15	82,77	78,95	75,18	69,61	66,42	62,5	57,84	49,74
Толуол, мас. доля, %	1,14	1,04	0,86	0,87	0,44	0,42	0,46	0,41	0,31	0,16
Этилбензол, мас. доля, %	3,08	2,65	2,49	2,41	1,65	2,22	1,64	2,35	1,98	1,23
n-ПБ, мас. доля, %	—	—	—	—	—	0,63	0,55	0,64	0,86	0,91
T/Э*	0,41	0,45	0,40	0,41	0,31	0,22	0,24	0,20	0,18	0,15

* Молярное соотношение толуол/этилбензол.

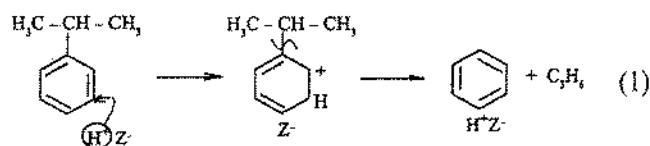
этих компонентов, а также преимущественно этилбензол. К основным сопутствующим продуктам относится также *n*-ПБ как продукт изомеризации кумола.

Можно предположить, что толуол, образующийся при длительном контактировании кумола с NaY [9–11], является вторичным продуктом превращения, однако такое предположение вряд ли правомерно, поскольку толуол неизменно образуется и в импульсном режиме, когда он заведомо первичен [2]. Сказанное справедливо и в отношении *n*-ПБ. В связи с этим все продукты конверсии мы рассматриваем как первичные.

В образце NaY присутствует некоторое число слабых брэнстедовских центров, формирующихся, скорее всего, на стадии промывки синтезированного цеолита [12], тогда как основу кислотного спектра свеже синтезированного образца 1 составляют слабые и средней силы брэнстедовские центры (рис. 1), а в термопарообработанном катализаторе (образец 2) преобладают слабые и сильные кислотные центры. Следовательно, при переходе от цеолита NaY к катализаторам 1 и 2 кислотные спектры образцов эволюционируют от преобладания в них слабых центров (NaY), через центры широкого диапазона кислотности с доминированием слабых и средних (образец 1) до центров широкого диапазона кислотности, но с доминированием слабых и сильных (образец 2). Кроме того, при ТПО образца 1 в результате дегидроксилирования поверхности и перехода части структурного алюминия в координационно-ненасыщенное состояние [13] усиливается льюисовская составляющая кислотного спектра образца 2.

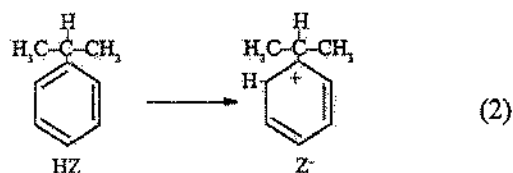
Изложенное дает основание связывать образование толуола и *n*-ПБ со слабыми или средней силы кислотными центрами, а образование этилбензола, наоборот, – с сильными центрами (рассуждая о слабых, средних и сильных кислотных центрах, мы остаемся в диапазоне силы поверхностной кислотности, характерной для цеолитов типа фожазитов с константой Гаммета H_0 в интервале от +2...+3 до –8...–9 [14]).

Крекинг кумола на катализаторах любой силы кислотности идет главным образом через протонирование кольца, в котором электроотрицательные позиции 3 и 4 [15] (рис. 2) стерически наиболее доступны. Протонирование той или иной позиции ведет к ее насыщению по водороду и смещению заряда к следующей позиции. Основными продуктами крекинга всегда являются пропилен и бензол, поэтому из правила β -распада легко вывести, что наиболее результативным является протонирование позиции 3 со смещением заряда в позицию 2:



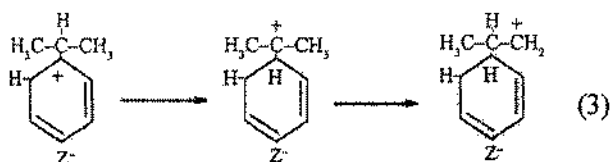
где HZ – брэнстедовский центр цеолита.

Однако вполне вероятно также некоторое протонирование весьма электроотрицательной, но стерически менее доступной позиции 2 со смещением заряда в электроположительную позицию 1:



Маршрут дальнейшего преобразования карбкатиона стадии (2) будет зависеть от силы кислотного центра, на котором хемосорбирован карбкатион. Если эта сила достаточно велика, то в соответствии с правилом β -распада карбкатион должен крекироваться по связи C-CH₃ с образованием этилбензола. В связи с тем что последний действительно образуется на образцах 1 и 2, можно утверждать, что в кислотных спектрах обоих образцов присутствуют кислотные центры достаточной силы. Вместе с тем весьма показательны, что этилбензол не обнаружен в продуктах конверсии на NaY: сила кислотных центров NaY, по-видимому, слишком мала для обеспечения распада карбкатиона по связи C-CH₃. Образование *n*-ПБ в значительных количествах на NaY свидетельствует, что кислотность последнего достаточна для линеаризации изопропильной группы рассматриваемого карбкатиона.

Для обсуждения механизма линеаризации воспользуемся идеей о сдвиге заряда карбкатиона стадии (2) через отрыв гидрид-ионов от соседних атомов углерода [16, 17]



в результате чего получается первичный карбкатион.

При разработке механизмов алкилирования изобутана бутенами, а также изомеризации *n*-парафинов через суперкислотное протонирование насыщенных структур были развиты представления о терминальности первичных карбкатионов [16, 17]: в качестве следующей стадии рассматривается их превращение в нейтральные продукты.

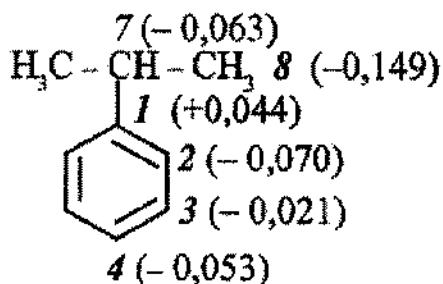
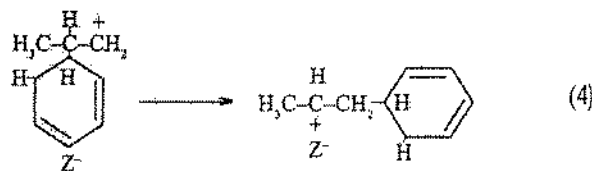
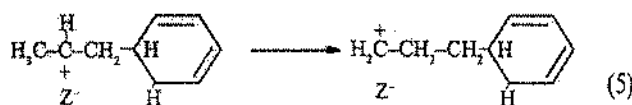


Рис. 2. Распределение электронной плотности на атомах углерода в молекуле кумола [15]

Однако эти представления относились к варианту наличия льюисовской кислотной компоненты в составе суперкислотного центра катализатора с элиминированным от пентакоординированной карбоний-ионной структуры водородом. Последний в виде гидрид-иона и протона распределяется между первичным карбкатионом и отрицательно заряженной позицией цеолита Z, ведя к образованию нейтрального продукта превращения и восстановлению брэнстедовского центра. Активация же молекулы кумола через ядро на стадии (1) не происходит по суперкислотному механизму, поэтому в данном случае на эти представления опереться невозможно. Более того, цеолит NaY с ненарушенной кристаллической решеткой не содержит льюисовских кислотных центров вообще. Теоретически, безусловно, возможно превращение карбкатиона стадии (3) обратно в кумол за счет внутреннего перераспределения водорода, однако такой маршрут не является продуктивным. Поэтому первичный карбкатион стадии (3) вряд ли можно рассматривать как терминальный: вполне вероятно смещение фенильной группы, находящейся в β -положении по отношению к заряженному C-атому, наподобие соответствующего смещения молекулярных фрагментов при изомеризации линейных структур [17]

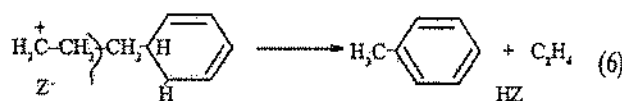


Очередное смещение заряда ведет к образованию первичного карбкатиона – прекурсора *n*-ПБ



Превращение карбкатиона данной стадии в нейтральный продукт, в противовес карбкатиону стадии (3), обусловлено более высокой термодинамической устойчивостью *n*-ПБ по сравнению с таковой для кумола. Значительные количества *n*-ПБ в продуктах превращения свидетельствуют, на наш взгляд, о реализации данного маршрута.

Однако карбкатион стадии (4) может также крекироваться за правилом β -распада с образованием толуола

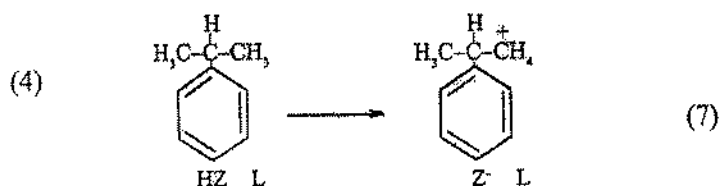


Можно предположить, что кислотные центры цеолита NaY также не являются однородными по силе:

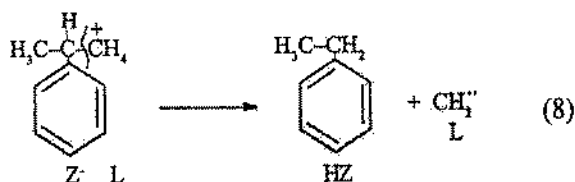
более слабые из них способны вести лишь изомеризацию кумола до термодинамически более устойчивого *n*-ГПБ, а более сильные – не только изомеризацию, но и крекинг *n*-ГПБ с образованием толуола. Центров же такой силы, которые были бы способны расщеплять кумол до этилбензола, цеолит NaY, по-видимому, не содержит. Можно предположить также, что отщепление фрагмента C₂ от карбкатиона стадии (5) происходит легче, чем отщепление фрагмента C₁ от карбкатиона стадии (2).

Основная масса кислотных центров образца 1 характеризуется, как видно из рис. 1, слабой и средней силой кислотности, поэтому вполне закономерно значительное образование толуола на данном образце.

Иная картина наблюдается в случае сильной брэнстедовской кислотности при наличии льюисовской компоненты в составе активного центра, т. е. для образца 2. Теперь помимо бензольного кольца могут протонироваться соответствующие связи изопропильной группы по механизму Ола. Можно было бы ожидать протонирования C–H-связи при третичном атоме углерода. Однако эта связь подобно аналогичной связи в молекуле изобутана одновременно наименее доступна для протонирования стерически [16], поэтому более вероятно протонирование C–H-связей метильных групп



Далее возможен α-распад карбкатиона данной стадии с непосредственным образованием этилбензола, восстановлением брэнстедовского центра и хемосорбцией метиленового радикала CH₂[•] льюисовским центром



Из двух молекул кумола, крекирующихся по данному механизму, возникает одна молекула этилена.

Постепенное уменьшение соотношения Т/Э по мере увеличения числа импульсов кумола на этих образцах связано, скорее, с образованием кокса, который как продукт ненасыщенный рассматривают в качестве льюисовской компоненты активных центров [18], а она способствует образованию этилбензола. К тому же кокс возникает главным образом на кислотных центрах средней силы [19], которые таким образом дезак-

тивируются, в результате чего уменьшается их вклад в образование толуола.

Слабые кислотные центры содержатся в кислотных спектрах любых образцов цеолитных катализаторов на основе фожазита, поэтому изомеризация кумола до *n*-ГПБ возможна всегда, однако она наиболее выражена для NaY, слабокислотного изначально, а также для образца 2 после существенной его дезактивации (таблица, импульсы 6–10), когда доля слабых кислотных центров возрастает. Оставшиеся в небольшом числе сильные кислотные центры неспособны превратить весь кумол, поэтому заметная его часть линейаризуется на слабых кислотных центрах до *n*-ГПБ, а часть последнего превращается по стадии (6) с образованием толуола. Недезактивированные кислотные центры помимо крекинга кумола до бензола и пропилена продолжают крекировать кумол по суперкислотному механизму с образованием этилбензола в соответствии со стадией (8). Что же касается образца 1 с большим числом кислотных центров средней силы, то на нем весь возникший *n*-ГПБ конвертирует, скорее, с образованием толуола.

Таким образом, предложенные механизмы образования сопутствующих компонентов согласуются с представлениями о природе активности синтезированных катализаторов крекинга, с экспериментально найденным общим числом кислотных центров и их распределением по силе.

1. Corma A., Wojciechowski B.W., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1982, **24** (1), 1.
2. Liu Z., Dadyburjor D.B., *J. Catal.*, 1992, **134** (2), 583.
3. Malecka A., *Ibid.*, 1997, **165** (2), 121.
4. Patrylak L.K., *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2000, **18** (5), 399.
5. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Тарануха О.М. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (5), 313.
6. Ліхнівський Р.В., Яковенко А.В., Патриляк Л.К. та ін., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 1.
7. Яковенко А.В., Ліхнівський Р.В., Патриляк К.І., *Там же*, 2001, (7), 5.
8. Бобонич Ф.М., Патриляк К.И., Ильин В.Г. и др., *Там же*, 2001, (9/10), 93.
9. Патриляк К.І., Ліхнівський Р.В., Патриляк Л.К., Манза І.А., *Там же*, 2000, (4), 19.
10. Patrylak L., Likhnyovskyi R., Vypuyaylenko V. et al., *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2001, **19** (7), 525.
11. Патриляк К.И., Назарок В.И., Выпиряйленко В.И. и др., *Журн. прикл. хим.*, 1999, **72** (5), 798.
12. Рабо Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Т. 1, пер. с англ., Москва, Мир, 1980.
13. Якобс П., *Карбонийонная активность цеолитов*, пер. с англ., Москва, Химия, 1983.
14. Танабе К., *Твердые кислоты и основания*, пер. с англ., Москва, Мир, 1973.

15. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф., *Алкилирова-
ние ароматических углеводородов*, Москва, Химия,
1985.

16. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и экспе-
рим. химия*, 2003, **39** (3), 172.

17. Патриляк Л.К., Манза И.А., Выпирайленко В.И.
и др., *Там же*, 2003, **39** (4), 255.

18. Corma A., Orchilles A.V., *Micro. Mesop. Mater.*,
2000, **35/36**, 21.

19. Патриляк Л.К., *Автореферат дис. ... канд. хім.
наук*, Київ, 2001.

Поступила в редакцію 12.11.2003 г.

Особливості утворення продуктів, супутніх крекінгу кумолу на цеоліті Y

Л.К. Патриляк

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

Проаналізовано умови утворення *n*-пропілбензолу, толуолу та етилбензолу як основних продуктів, супутніх бензолу та пропілену під час крекінгу кумолу на цеоліті Y залежно від кислотного спектру цеоліту. Запропоновано механізми утворення кожного із цих продуктів.

The peculiarities of the formation of the products accompanying cumene cracking over zeolite Y

L.K. Patrylak

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

Conditions of emerging of *n*-propylbenzene, toluene as well as ethylbenzene as the main products, accompanying benzene and propene during the cumene cracking over Y zeolite, depending on the zeolite acidity spectrum have been analyzed. Emergence mechanisms of each of above products components have been proposed.

Стан, перспективи виробництва та застосування палив і мастильних матеріалів із рослинних олій

Г.С. Пон

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

Розроблена "Концепція про доцільність організації виробництва в Україні паливно-мастильних матеріалів із рослинних олій", яка враховує прогностичні потреби у рослинних оліях певної якості, а також у біопаливах і мастильних матеріалах на їх основі, напрями їх застосування в різних галузях господарства з акцентами на доцільність і ефективність використання ріпакової олії.

У лабораторних умовах розроблено екологічно прийнятні моторні, індустріальні, трансмісійні й гідралічні оливи, емульгатори-стабілізатори дисперсних систем для нафтогазодобувної промисловості та інші поверхнево-активні речовини різного практичного призначення, які за якістю не поступаються і є конкурентноспроможними імпортованим аналогам.

Одним із найважливіших завдань, що стоять перед світовою громадськістю, є формування стійкої суспільно прийнятної енергетики, яка б відповідала триєдиному критерію – високій енергетичній, економічній і екологічній ефективності. У високорозвинутих країнах роботи в цьому напрямі розпочаті ще у 70-х роках минулого століття в період енергетичної кризи. Розроблені й широко впроваджені високоефективні матеріали і принципово нові ресурсо- і енергозберігаючі технології скоротили споживання нафти, наприклад, у США на 35 %, Японії – на 49 %, а в країнах Європейського Союзу – на 40 %.

На сучасному етапі глобалізації економіки й забруднення довкілля мова йде вже не про окремі, хоч би й революційні, вдосконалення, а про вибір і реалізацію екологічно сприятливого шляху розвитку енергетики. За "Концепцією енергетичної політики України на період до 2020 р.", одним із таких пріоритетних напрямів вирішення проблеми енергозбереження є пошук і використання заміників викопної сировини альтернативними джерелами енергії, у тому числі моторними паливами і оливами з відтворюваної екологічно чистої сировини рослинного походження. Справедливість такого вибору підтверджується високою динамічністю світового ринку і значним зростанням технічного використання рослинних олій.

Найяскравіше це простежується на прикладі США та Західної Європи, де рослинні олії набули широкого використання в хімічній промисловості для виробництва екологічно чистих поверхнево-активних речовин (ПАР), високоякісних комбікормів, біодизельного палива, базової основи моторних, гідралічних і пластичних олій, різноманітних присадок до мастильних матеріалів тощо. До найрозповсюдженіших на світовому ринку олійних культур належать соя, ріпак і соняшник, з яких для виробництва палив і олій найбільше використання одержали останні дві.

Історія виробництва й застосування мастильних матеріалів починається з бронзового віку, тобто приблизно 3000 років до н. е., коли оливами слугували викло-

чно продукти рослинного і тваринного походження. З появою двигунів внутрішнього згорання природні оливи замінили дешевшими нафтовими та високоякісними синтетичними оливами з регульованими властивостями за допомогою чисельних функціональних присадок. Проте висока вартість і дефіцит синтетичних олій із високим рівнем біорозкладання (близьким до рослинних олій – 85–90 %) істотно стримують їх споживання. Вартість олій із рослинних олій в 1,4–2,0 рази вища відносно вартості нафтових олій, але в 2–10 разів менша за синтетичні оливи типу поліалкіленгліколів і складних поліестерів.

Саме ці обставини у поєднанні з токсикологічною безпечністю і повною біодеградацією рослинних олій та продуктів їх перетворень, незважаючи на постійне розширення асортименту і збільшення обсягів використання високоякісних синтетичних мастильних матеріалів, не дали змоги повністю усунути рослинні оливи із споживчого ринку. Більш того, практичне використання рослинних олій, продуктів їх переробки і навіть відходів цих виробництв за останні роки істотно зросло. Найдоцільнішим вбачається застосування мастильних матеріалів із рослинної сировини на чутливих об'єктах екосистем: сільськогосподарства, лісової, деревообробної, будівельної і харчової промисловостей, спортивного й медичного обладнання. Вже сьогодні їх широко використовують для змащування бензопил, газонкосарок, моторних човнів, мотоциклів, снігоходів, повітряних компресорів, в апаратах для доїння, наповнення і випорожнення пересувних цистерн із рідкими добривами тощо. У всіх цих прикладах під час роботи устаткування утворюється туман із змащувальних матеріалів, який забруднює атмосферу, а при конденсації – землю і воду.

Заміна нафтових олій на рослинні найдоцільніша і у разі обмежених причин терміну служби перших, коли нема потреб у реалізації їх переваг відносно стабільності до окиснення. Наприклад, термін служби олій для гідралічних машин з обробки деревини з причин можливого їх механічного забруднення й попадання

вологи обмежено 1–2 тис. год. Зрозуміло, що в цьому разі доцільніше використовувати рослинні олії. Це має відношення і до будівельного й гірничовидобувного обладнання (у кар'єрах), яке працює в умовах високої запарованості. На підставі вищенаведених прикладів деякі європейські дослідники рекомендують використовувати оливи на базі ріпакової олії, ресурс яких діє протягом 1 року.

Моторні й трансмісійні оливи, а також палива на базі ріпакового рафінаду з успіхом випробувано у так званому біоавтомобілі (Австрія). Німецьке відділення компанії "Брітіш петролеум" на базі ріпакової олії розробило гідравлічну оливу, оливу для електропил та деякі інші.

На базі рослинних і тваринних олій (90–99,9 %) і суміші фосфоліпідів (0,1–10 %), які є домішками олій, запропоновано консерваційні засоби для тимчасового захисту від корозії в сільському господарстві, лісовій і будівельній індустрії.

З наведених даних випливає, що у Західній Європі нині оптимальним альтернативним джерелом сировини для отримання товарних палив й мастильних матеріалів є ріпакова олія й продукти її хімічної переробки. У галузі розробки синтетичних і біорозкладних олій країни Європи набагато випередили США. Цьому сприяв попит на автомобілі з високими експлуатаційними характеристиками і жорсткіші норми захисту довкілля. Зокрема, в країнах Західної Європи законодавчо заборонено використовувати для двотактних двигунів моторні оливи з низьким біологічним розщепленням. Уряд ФРН працює над програмою стимулювання використання біорозкладуваних рідин для наповнення ринку оливами для гідравлічних систем. При цьому базовий компонент рідини має бути на 80 % біорозкладним і вміщувати нетоксичні компоненти. Завдяки такому поступу нові європейські технології з виробництва екологічно чистих матеріалів почали використовувати і в США. Так, фірма "Кастрол" продала свою ліцензію на трансмісійну рідину фірмам "Дженерал Моторс" і "Форд".

Проте слід констатувати, що частка синтетичних і особливо олій із рослинних олій на ринку збуту мастильних матеріалів незначна. Випуск їх є другорядною продукцією таких відомих світових фірм, як "Мобіл-Ексон", "Шелл", "Тексако", "Шеврон" та ін.

Важливим для визначення найефективніших напрямів застосування рослинних олій в Україні є досвід Німеччини, де продукти для змащування разом із втратами мастильних матеріалів становлять 7–8 % загального споживання олій, або 80 тис. т/рік. Асортимент цих олій досить широкий – від ланцогових пил, снігоходів, моторних човнів, травокосилок, січкорізів до двоколісної техніки та інших засобів пересування із двотактними двигунами внутрішнього згорання.

В економіці України від початку реформ виробництво олійних культур є одним із небагатьох напрямів сіль-

ського господарства, який не зазнав відчутного спаду за обсягами виробництва, стабілізувавшись на рівні 2,1–2,3 млн т/рік. Такий стан пояснюється насамперед тим, що олійні культури, вироблені в Україні, мають значний експортний потенціал. Проте, на думку багатьох експертів, він залишається не задіяним повною мірою, оскільки за останні роки обсяги виробництва рослинних олій в Україні скоротилися на 9,2 %, у тім числі соняшникової – на 7 %, кукурудзяної – на 46, ріпакової – на 32 % і соєвої олії – у 21,4 раза. У структурі виробництва 2000 р. найбільша частка припадає на соняшкову олію – 98,6 %. Ріпакова олія становить лише 0,8 %, кукурудзяна – 0,4 %, що зумовлено пріоритетним розвитком вирощування насіння соняшнику і зростанням обсягів виробництва олій з нього до 957,6 тис. т/рік.

Вважаємо таку ситуацію неприпустимою, оскільки на світовому ринку спостерігається підвищення попиту на ріпакове насіння і олію з нього. Водночас диверсифікація використання площ під олійні культури, а саме зменшення площ, які засіваються соняшником, до раціональних меж – 1,3–1,5 млн га та збільшення площ під ріпаком до 1,5 млн га (у Франції – 1,4 млн га), дасть змогу повернутися до раціональних сівозмін із використанням позитивних якостей ріпаку щодо збереження родючості ґрунтів та економії витрат на засобах захисту рослин через пригнічення ним розвитку бур'янів.

Вражає відставання України від західних країн за врожайністю олійних культур – 10,7 ц/га, оскільки в Німеччині, Франції і Великобританії вона дорівнює 31–35 ц/га. Перспективність розвитку в Україні вирощування олійних культур, особливо соняшнику та ріпаку, підтверджуються тенденціями розвитку світового ринку цих культур, а також досвідом розвинутих країн, зокрема країн Євросоюзу [1]. З урахуванням зовнішнього курсу України на вступ в цю впливову міжнародну організацію, розширення виробництва і споживання рослинних олій дасть змогу їй більш інтенсивно приєднатись до виконання як екологічних, так і економічних програм розвитку.

Незважаючи на потужний сировинний потенціал, на превеликий жаль, в Україні до цього часу не виробляють і не використовують біопалива і мастильні матеріали, одержані з рослинних олій. Відсутні навіть прогностичні показники, а ті, що наводяться, не відповідають реальному стану і потребам розвитку економіки країни. Так, Національною енергетичною програмою України виробництво мастил визначено на рівні 916 тис. т/рік на весь період 2000–2010 рр., що не віддзеркалює динаміки зміни ВВП. У національній програмі "Нафта і газ України 1992–2010 рр." виробництво мастильних матеріалів на 2000 р. явно перебільшено і визначено в обсязі 1200 тис. т, а присадок до них, навпаки, занижено до 80 тис. т. Зрозуміло, що приведені прогностичні оцінки попиту на мастильні матеріали без ув'язання з середньорічними темпами приросту ВВП та урахування низки допоміжних показників соціаль-

ного і економічного характеру не дають уявлення про потреби в цих продуктах.

Для визначення перспективного попиту України в біопаливах і мастильних матеріалах нами застосовано метод аналогій [1], який ґрунтується на припущенні про входження України в Євросоюз і досягненням нею показників споживання біобензину, біодизелю і мастильних матеріалів із рослинних олій на рівні 12 країн – членів Європейського Союзу. Використовуючи показники (відсоток від загального використання) біопалив, які споживатимуть у Євросоюзі в перспективі, нами визначені відповідні показники для України на 2010 і 2015 рр. (табл. 1).

Таблиця 1. Прогноз споживання біопалив в Україні в 2010 і 2015 рр.

Паливо	Рік			
	2010		2015	
	абс.	%	абс.	%
Біобензин, тис. т	913	16,3	1464	24,0
Біодизпаливо, тис. т	1137	11,6	3196	24,4

За даними Держкомстату України, споживання мастильних матеріалів у 2000 р. становило майже 326,5 тис. т. Водночас у перспективі із зростанням темпів росту ВВП потреби у мастильних матеріалах України також збільшаться. За методом аналогій, прогнозні величини до 2015 р. змінюватимуться відповідно до даних, наведених у табл. 2.

Таблиця 2. Темпи росту ВВП і потреби у мастильних матеріалах і присадках до них в Україні на період до 2015 р.

Показник	Рік					
	1998	1999	2000	2005	2010	2015
Темпи росту ВВП, %	100,5*	104,8	105,0	117,5 ^{2*}	121,6 ^{3*}	127,9 ^{4*}
Обсяг споживання мастильних матеріалів, тис. т, 400	419	326,5	384	467	597	
в тому числі:						
присадок, %	–	–	–	8,1	8,3	8,7
базових нафтових олів, %	–	–	–	81,0	79,2	76,0
регенерованих олів, %	–	–	–	3,3	3,3	3,3
базових синтетичних олів, %	–	–	–	6,0	7,5	10,0
рослинних олів, %	–	–	–	1,6	1,7	2,0
Всього, %	–	–	–	100,0	100,0	100,0

До попереднього року. ^{2}До 2000 р. ^{3*}До 2005 р. ^{4*}До 2010 р.

Використовуючи метод аналогій, розрахуємо структуру мастильних матеріалів і визначимо потреби в функціональних присадках до базових олів. Прийнявши західноєвропейські показники вмісту присадок в олівах, визначені нами потреби у присадках для виробництва мастильних матеріалів в Україні у 2010 р. становитимуть 39 тис. т, а у 2015 р. – 52 тис. т. Потреби України в мастильних матеріалах, одержаних із рос-

линних олій, у 2005 р. становитимуть 6 тис. т., у 2010 р. – 8 і у 2015 р. – 12 тис. т.

Німеччина, Італія, Франція та інші країни завершили перший етап (1980–2000) розробки і впровадження альтернативних видів енергохімічних ресурсів, довівши виробництво ріпакових біодизельного палива до 1600 тис. т і мастильних матеріалів до 500 тис. т.

На початку XXI ст. усі світові фахові часописи відмічають початок другої хвилі наступу на ринок альтернативних джерел енергії з боку провідних світових нафтогруп – BP, "Шелл", "Тотал Фіна" та ін. Складено нові програми із залученням ще більших інвестиційних коштів на розбудову цих проектів у 2001–2020 рр. Значна залежність від імпорту енергоносіїв, складне екологічне становище та сприятливі природнокліматичні умови для вирощування олійних культур в Україні дають підстави стверджувати, що залучення України до цієї програми за врожайності 30 ц/га дасть змогу щорічно на площі в 3 млн га (10 % ріллі) збирати по 9 млн т насіння ріпаку. Це надасть можливість одержати 1845 тис. т. ріпакової олії харчової якості і стільки ж біопалива, якого вистачить для забезпечення більшості сільськогосподарських виробників.

Більшість експертів вважають, що вже у 2010–2020 рр. на світовому ринку нафти буде відчуватися напруга у зв'язку із зменшенням пропозиції. Тому передбачають, що вага відновлюваних джерел енергії країнами Європейського Союзу збільшиться з 6 % у 2000 р. до 12 % у 2010 р., а у загальносвітовому енергетичному балансі споживання зросте на 10 % у 2025 р. і до 50 % у 2050 р. На особливу увагу заслуговує приклад Німеччини, де зі зростанням економіки на 40 % споживання нафтопродуктів у 2020 р. має скоротитися до 118 млн т, а у 2015 р. – до 110 млн т, або на 11 % порівняно з 1999 р.

Проблема альтернативних енергохімічних джерел є найактуальнішою для України, оскільки власне забезпечення нафтою на 12 %, а природним газом на 24 % за виснаженого експлуатаційного фонду та із зростанням частки важковидобувних запасів, а також потреб у мастильних матеріалах на 38,2 %, за надмірною політизацією енергетичної сфери і відсутністю державної енергетичної політики для її розвитку створюють загрозливу ситуацію для енергетичної і національної безпеки країни. Аналіз світового досвіду та власні розробки показали, що в Україні рослинні олії та естери на їх основі можуть бути використані як біодизель.

Важливою передумовою часткової заміни в Україні нафтових палив і мастильних матеріалів аналогами з рослинних олій слід вважати виконання галузевої "Програми вирощування та переробки ріпаку в Україні на 2000–2005 роки", затвердженої наказом Міністерства аграрної політики України за № 56 від 28 квітня 2000 р. з обсягами фінансування науково-дослідних робіт на суму 10,8 млн грн.

Концепцією Державної енергетичної політики України на період до 2020 р. (проект УЦЕПД) уже в

найближчій перспективі передбачено широке впровадження нетрадиційних і відновлюваних джерел енергоресурсів: з 0,7 млн т умовного палива (у. п.) у 2000 р. до 2,7 млн т у. п. у 2010 р. і до 9,2 млн т у. п. у 2020 р.

Аналіз чисельних урядових матеріалів (Національна енергетична програма України на період до 2010 р., Національна програма "Нафта і газ України до 2010 року", "Комплексна державна програма енергозбереження України", "Програма державної підтримки розвитку нетрадиційних і відновлюваних джерел енергії та малої гідро- і теплоенергетики", "Концепція Державної енергетичної політики України на період до 2020 року", "Програма вирощування та переробки ріпаку в Україні на 2000–2005 роки") показав, що існуючі програми мають декларативний характер, оснований на недостатньо обґрунтованих оцінках і прогнозах, не забезпечені належним фінансуванням, технічними та організаційними ресурсами, які б відповідали обсягам та складності визначених у них завдань. Формування програм часто здійснюється недостатньо компетентними організаціями на базі вузько орієнтованих матеріалів. Підтвердженням цьому є те, що у всіх них у розділі "Нетрадиційні та відновлювані джерела енергії" наводяться загальноприйнятні напрями залучення до паливно-енергетичного балансу країни: метану вугільних пластів, біологічного газу, газу малих газових, газоконденсатних і нафтогазоконденсатних родовищ, сонячної, вітрової та малої гідроенергетики, але в жодній, навіть на тязком, не надаються відомості щодо використання відновлюваних сільськогосподарських продуктів. Відсутня координація як на стадії розробки, так і в процесі виконання програм. Через таку недосконалість механізмів формування та реалізації жодна із затверджених державних (національних) програм розвитку паливно-енергетичного комплексу та окремих його галузей на сьогодні не виконана у запланованому обсязі.

Нами узагальнено пропозиції провідних науководослідних, проектних і виробничих організацій, розроблена програма розвитку виробництва палив і мастильних матеріалів із використанням рослинних олій в Україні на період до 2010 р. Нині силими відділу поверхнево-активних речовин на основі рослинних олій розроблено та випробувано в дослідних умовах екологічно сприятливі моторні, індустріальні, трансмісійні й гідравлічні оливи, протизношувальна сірковмісна та детергентно-диспергуючі присадки до олив, емульгатори-стабілізатори дисперсних систем для нафтогазовидобувної промисловості та інші ПАР різного практичного призначення, які за якістю не поступаються імпортованим аналогам.

Зокрема, на основі метилових ефірів ріпакової і соняшникової олій розроблена сірковмісна поліфункційна присадка для поліпшення протизношувальних, протизадирних і антифрикційних властивостей моторних олив, пластичних мастил і мастильно-холодильних рідин [2]. Всебічні фізико-хімічні та експлуатаційні

властивості показали, що за умов вмісту сірки понад 22 %, за змащувальними (коефіцієнт тертя за осьовою навантаження 200 Н становить 0,045), протизадирними (критичне навантаження – 1230 Н, діаметр плями зношування – 0,39–0,45), в'язкісно-температурними (кінематична в'язкість при 100 °С (сСт) становить 7,0–8,5), антикорозійними (корозія на міді – 1b бал) і екологічними властивостями, присадка не поступається високоефективній імпортованій присадці "Англамол", що виробляється фірмою "Лубризол".

Додаванням до рослинних олій, переважно ріпакової, пакету сучасних присадок розроблено склад екологічно чистих моторних, індустріальних, гідравлічних холодильних біоолив, аналогічних зарубіжним.

Зокрема, технічна документація на моторну біооливу передана науково-виробничій компанії "Галичина" на базі якої під товарною назвою "Олива РЕНА-10М-БІО для двотактних бензинових двигунів" буде організовано її промислове виробництво.

За результатами випробувань на підприємствах Києва РЕНА-10М-БІО відповідає світовим стандартам і з низкою показників переважає аналогічні оливи зарубіжних фірм (табл. 3).

Таблиця 3. Порівняльна характеристика моторних олив для двотактних двигунів

Показник	Значення показників для олив		
	РЕНА-10М-БІО ТУУ 23.2- 30084964-005-03	Castrol Greentec 100	Addinol Biosynth 2TMZ407
Зовнішній вигляд, колір	Прозора світло-жовта рідина	Прозора рідина жовтого кольору	Прозора рідина жовтого кольору
В'язкість кінематична при 100 °С, мм ² /с	9,8	8,2	8,4
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	230	180	200
Температура застигання, °С	-18	-30	-35
Біорозкладуваність за СЕС L 33 T 82	97	83	82
Корозійна активність, бали	1в	1с	2с

Як видно з табл. 3, біоолива характеризується поліпшеними в'язкісно-температурними властивостями (за ТУ У 23.2-30084964-005-2003 в'язкість кінематична при 100 °С дорівнює 8,0–11,0 мм²/с (сСт); температура спалаху – понад 220 °С) і за базовими показниками відповідає вимогам провідних виробників малогабаритної техніки фірм "Husquarna", "Dolmar", "Stihl". Вона забезпечує високу чистоту двигуна, хороші пускові якості за холодного і гарячого старту, бездоганний стан поршневих кілець і захист від зношування та корозії, екологічність (біорозкладуваність, за СЕС-L-33-T-82,

становить приблизно 97 %).

Завдяки антикорозійним властивостям оливи можна використовувати також для внутрішньої консервації двотактних двигунів на період зберігання, транспортування і сезонного виведення технічних засобів з експлуатації.

Важливою є й та обставина, що використання власної відтвореної рослинної сировини дає можливість в 2–4 рази зменшити вартість біооливи порівняно з аналогічними імпортованими олівами, які закуповуються в Швеції чи Німеччині.

На черзі організація промислового виробництва біооливи для гідравлічних систем будівельної, дорожньої, піднімально-транспортної та іншої техніки, яка експлуатується на відкритому повітрі, а також у гідравлічних системах металообробних верстатів, пресовому та іншому промислому гідравлічному обладнанні (табл. 4).

Нова олива належить до мастил змішаного типу і поєднує в собі, як випливає з табл. 4, біорозкладність та поліпшені в'язкісно-температурні властивості рослинних олій з високою термоокисною стійкістю нафтових олій.

Таблиця 4. Порівняльна характеристика олив для гідравлічних систем

Показник	Значення показників для олив			
	MG-30-PO ТУУ 23.2- 03563790- 105-2002	МГЕ-46В ТУ38001347 83	Shell Tellus 46 (Англія)	Madit OH-NM (Словаччина)
В'язкість кінематична, мм ² /с				
при 100 °С	8,2	6,0	6,8	6,8
при 40 °С	48,0	8–30 (50 °С)	46,0	45,0
Індекс в'язкості	150	90	103	100
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	205	190	243	214
Температура застигання, °С	-30	-30	-30	-39
Клас ISO	HM	HM	HM	HM
Біорозкладність за СЕС L 33 T 8	70	30	54	60

Однак, незважаючи на значне зниження ціни на розроблені продукти відносно зарубіжних аналогів, вони не знаходять споживача в Україні через відсутність вагомих важелів стимулювання екологічно-сприятливої вітчизняної продукції. Насамперед це зумовлене відсутністю декларованих, але так і не затверджених норм екологічної державної політики щодо:

– стимулювання екологічно зорієнтованих технологій виробництва та споживання паливно-енергетичних ресурсів;

– стимулювання інвестицій у розвиток підприємств,

що впроваджують маловідходні та безвідходні енергозберігаючі технології, використовують вторинні ресурси та промислові відходи як паливо та сировину для виробництва цільових продуктів;

– створення екологічних та організаційно-правових механізмів “примусу” використання екологічно-сприятливої продукції;

– пріоритетного впровадження вітчизняних науково-технічних розробок за умови досягнення ними світового рівня тощо.

Для успішного розв'язання розробленої “Програми розвитку виробництва палив і мастильних матеріалів із використанням рослинних олій в Україні” і реалізації “Концепції про доцільність організації виробництва в Україні паливно-мастильних матеріалів з рослинних олій” необхідно:

– об'єднати зусилля різнопрофільних науково-дослідних інститутів НАН України, лабораторій галузевих інститутів, вищих навчальних закладів, науково-виробничих об'єднань і виробничих підприємств різної форми власності для розробки раціональних технологій виробництва ПАР, паливно-мастильних та антикорозійних матеріалів із відновлюваної рослинної сировини, доручивши координацію робіт ІБОНХ НАН України;

– розробити систему природоохоронних заходів із відповідними поправками до чинного законодавства щодо стимулювання використання ПАР, біопалива, мастильних та антикорозійних матеріалів із рослинної сировини в окремих екологічно вразливих галузях господарства;

– сприяти впровадженню нових технологій та технічних установок із комплексної переробки ріпаку та виробництва продукції для технологічного, енергетичного, фармацевтичного, парфумерного, побутового застосування;

– розробити і впровадити оптимальні схеми переробки насіння олійних культур (ріпак, соняшник) із залученням побічних продуктів і відходів первинної переробки (фуз, гідрофуз, фосфатидний концентрат, соапстоки, відбійні глини та адсорбенти) для виробництва продуктів і технологічних систем для застосування в різних галузях народного господарства;

– систематично проводити моніторинг світового і українського ринків із метою забезпечення вітчизняного виробника якісною і дешевою сировиною, а також організації виробництва і прогнозу використання економічно вигідних і екологічно сприятливих енергоємних продуктів рослинного походження.

1. Бурлака Г.Г., Поп Г.С., Виробництво альтернативних видів палива і мастильних матеріалів з використанням рослинних олій в Україні: стан і перспективи, *Нефть и газ*, 2001, 6 (32), 94–103.

2. Кравчук Г.Г., Поп Г.С., Главаті Л.О., Синтез сір-коорганічних сполук на основі ефірів рослинних олій та їх властивості, *Каталіз и нефтехимия*, 2002, (9–10), 67–71

Надійшла до редакції 01.07.2003 р.

Состояние, перспективы производства и использования горючего и смазочных материалов из растительных масел

Г.С. Поп

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

Разработана "Концепция о целесообразности организации производства в Украине горюче-смазочных материалов из растительных масел", учитывающая прогнозные потребности в растительных маслах определенного качества, а также в биотопливах и смазочных материалах на их основе, направления их применения в разных областях хозяйства с акцентами на целесообразность и эффективность использования рапсового масла.

В лабораторных условиях разработаны экологически приемлемые моторные, промышленные, трансмиссионные и гидравлические масла, противозносная серосодержащая и детергентно-диспергирующая присадки к маслам, эмульгаторы-стабилизаторы дисперсных систем для нефтегазодобывающей промышленности и другие поверхностно-активные вещества разного практического назначения, которые по качеству не уступают и являются конкурентноспособными импортным аналогам.

Condition, production perspectives and application of fuels and lubricants based on vegetable oil

G.S. Pop

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

"The conception on expediency of organizing of production of combustive-lubricating materials from vegetable oil in Ukraine" has been worked out which takes into account probable needs in vegetable oil of definite quality, biofuel and combustive-lubricating materials on its basis, guideline of its application in different fields of economy accented on expediency and effectiveness of using rapeseed oil.

Environmentally sound motor, industrial, transmission and hydraulic oils, wear-preventive, sulfur-containing and detergent additives, emulsifying agent for stabilizing detergent systems for gas-and-oil producing industry and other surfactants of different practical purpose, which are quality competitive to foreign analogs have been worked out in laboratory.

Трибологические свойства синтетических моторных масел после их термоокисления

В.С. Пилявский, Л.В. Головки, Т.В. Лысухо, А.Р. Брюзгин, В.П. Поважский

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 03094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс (044)558-53-88

Исследовано изменение физико-химических показателей и трибологических свойств (противоизносной и антифрикционной эффективности) синтетических моторных масел на основе полиальфаолефинов после их термоокисления при 200 °С. Показано, что основной причиной ограниченного ресурса таких масел при эксплуатации в условиях повышенных температур является снижение антифрикционной эффективности.

Одним из недостатков двигателей внутреннего сгорания (ДВС) является их низкий КПД. Для бензиновых двигателей он составляет 30–35 %, для дизельных – не превышает 40–45 %. Основные потери тепловой энергии (до 50 % всей выделяемой мощности) в ДВС обусловлены теплоотводом через систему принудительного охлаждения с температурой охлаждающей жидкости около 100 °С. Поэтому главным направлением увеличения КПД ДВС в настоящее время считается повышение температурного режима их работы, а в перспективе – создание адиабатного двигателя, обеспечивающего максимальное использование теплоты сгораемого топлива без отвода тепла из активной зоны [1]. Повышение теплового режима работы ДВС увеличивает также полноту сгорания топлива, и тем самым способствует уменьшению количества отходов и токсичности отработанных газов [2].

Ужесточение температурных условий работы ДВС требует применения новых конструкционных материалов с малым коэффициентом температурного расширения, создания теплоносителей на неводной основе с повышенной рабочей температурой и разработки термостабильных моторных масел.

Моторные масла на минеральной основе интенсивно окисляются уже при 120–150 °С. Применение антиокислительных присадок, в качестве которых используют феноксильные или металлокомплексные соединения, тормозит процессы окисления, однако такие присадки эффективны лишь до температуры 150–180 °С [3]. В современных высокофорсированных автомобильных двигателях температура поршней и цилиндров в области верхней мертвой точки превышает 200 °С, поэтому моторные масла на минеральной основе в таких двигателях приходится менять через 6–8 тыс. км пробега. Необходимость частой замены моторных масел помимо чисто экономических затрат создает серьезную экологическую проблему. В Украине из автомобилей за год сливается более 100 тыс. т отработанных масел, вопрос утилизации которых не решен, и они неизбежно попадают в воду и почву.

Основным направлением повышения ресурса моторных масел считается применение синтетических

масел. В качестве их базовой основы используют сложные эфиры пентаэритрита, полиальфаолефины и в ограниченных количествах из-за дефицитности и дороговизны – кремнийорганические жидкости [4]. При изменении температуры вязкость синтетических масел меняется в меньшей степени, чем минеральных масел, поэтому они лучше защищают двигатель при холодных запусках и эксплуатации в повышенных тепловых режимах. Такие смазочные материалы пока кардинально не увеличивают ресурс использования моторных масел. Диапазон работоспособности синтетических масел на основе сложных эфиров пентаэритрита, как и минеральных масел, не превышает 150–180 °С. Более термоустойчивы масла на основе полиальфаолефинов [5], однако сроки замены даже наиболее качественных синтетических моторных масел в высокофорсированных двигателях не превышают 10–15 тыс. км пробега.

Научно-обоснованные рекомендации сроков замены синтетических полиолефиновых моторных масел в литературе отсутствуют. Ведущие фирмы по производству масел в рекламных целях завышают их в несколько раз, а изготовители автомобилей, наоборот, (не всегда обоснованно) требуют сокращать продолжительность работы двигателей при каждой заливке масла. Более того, в настоящее время не существует однозначного мнения – изменение каких характеристик синтетических моторных масел и в каких пределах является критическим, определяющим необходимость его замены.

Ухудшение качества любого смазочного материала вплоть до невозможности его дальнейшего использования происходит в результате:

- образования при термоокислении кислых продуктов;
- накопления в системе нерастворимых соединений (шламов);
- изменения вязкости;
- потери смазывающих свойств из-за разложения или срабатываемости присадок.

Для моторных масел из всего комплекса смазывающих функций наиболее важными являются противоизносная и антифрикционная способности [6].

Цель настоящей работы – оценка величины изменения противоизносной и антифрикционной эффективностей синтетических моторных масел на основе полиальфаолефинов после их окисления в жестких температурных условиях.

Экспериментальная часть и результаты исследований

В качестве объектов исследования применяли близкие по базовому составу и исходным смазочным свойствам синтетические полиальфаолефиновые моторные масла ведущих фирм-производителей моторных масел SHELL, TEXACO и MOBIL: SHELL HELIX Ultra SAE 5 W-40 API SJ/CF, TEXACO HAVO Line SAE 5W-40 API SJ/CF, MOBIL 1 SAE 0W-40 API SJ/CF.

Термоокисление масел проводили при 200 °С в течение 20 ч в термостатируемых стеклянных ячейках. Для моделирования каталитического влияния конструкционных материалов двигателя на процесс окисления моторных масел в объеме испытываемого масла помещали пластинки меди, алюминия и стали и пропускали поток воздуха с расходом 10 дм³/ч. Физико-химические показатели масел в исходном и окисленном состоянии измеряли по стандартным методикам [7].

Элементный анализ исходных и термоокисленных масел на содержание серы и фосфора проведен в аналитической лаборатории ИБОНХ НАН Украины.

Противоизносную и антифрикционную эффективность масел до и после их окисления оценивали на четырехшариковой машине трения при следующих условиях: материал контактирующих тел – шарикоподшипниковая сталь ШХ15, нагрузка – 200 Н (среднее давление на пятне контакта – порядка 500 МПа), частота вращения $N = 1800 \text{ мин}^{-1}$, время испытаний – 1 ч). Объем испытываемого масла – 10 см³, начальная объемная температура масла при испытаниях – 20 °С. В процессе испытаний масляная ванна самопроизвольно разогревалась за счет теплоты трения до средней объемной температуры 60–80 °С. В качестве критерия антифрикционной эффективности масла принимали значение коэффициента трения в конце процесса трибоиспытаний, а критерия противоизносной эффективности – средний диаметр пятен износа нижних шариков по окончании процесса трения.

Сравнительный элементный анализ поверхности трения после испытаний в исходных и окисленных маслах выполнен с помощью метода оже-спектроскопии на приборе JAMP-10S (исследования проведены А.В. Самелюком в Институте проблем материаловедения НАН Украины). Диаметр исследуемого пятна на стальных образцах составил 50 мкм при глубине анализируемого слоя до нескольких атомных слоев.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что по термоокислительной стабильности по ГОСТ 23797-79 исследованные масла располагаются в ряду:

SHELL > TEXACO > MOBIL.

Таблица 1. Изменение физико-химических характеристик синтетических моторных масел на основе полиолефинов при термоокислении 200 °С, 20 ч

Марка масла	Кислотное число, мг КОН/г		Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с		
	до окисления	после окисления	до окисления	после окисления	δ , %
SHELL	0,2	0,45	13,28	11,99	9
TEXACO	0,25	0,6	13,00	10,36	20
MOBIL	0,2	1,0	13,57	8,29	38

Кислотное число масел после термоокисления в идентичных условиях для SHELL равно 0,45 мг КОН/г, для TEXACO – 0,6 мг КОН/г и достигает наибольшего значения для масла MOBIL – 1 мг КОН/г. Изменение кислотного числа в таких пределах для моторных масел не критическое [8], поэтому при термоокислении синтетических масел на основе полиолефинов кислотное число не является браковочным показателем.

У всех испытанных масел после их термоокисления уменьшилась вязкость в результате термодеструкции молекул полиолефинов. По стабильности этого параметра исследованные масла расположились в такой же последовательности, как и по изменению кислотного числа. Изменение вязкости после термоокисления масла SHELL составило 9 %, TEXACO – 20, MOBIL – 38 %.

Отмеченное различие в изменении физико-химических показателей исследованных масел при термоокислении, по-видимому, объясняется различиями в их базовом составе, в частности, различной молекулярной массой применяемых в маслах полиальфаолефинов.

На рис. 1 приведены результаты оценки противоизносной эффективности синтетических масел на основе полиолефинов в исходном состоянии и после термоокисления. Как видно из этих данных, корреляции между изменением вязкости масел и их противоизносной эффективности не наблюдается. Максимальное изменение вязкости после окисления было зафиксировано у масла MOBIL, а наибольшее изменение противоизносной эффективности – у TEXACO (диаметр пятна износа увеличивался от 0,38 мм в неокисленном масле до 0,56 мм в окисленном). Противоизносная эффективность масел SHELL и MOBIL после термоокисления снизилась незначительно (примерно на 10 %).

Для стандартных моторных масел, содержащих противоизносные присадки, диаметр пятна износа после трибоиспытаний в данных условиях находится в пределах 0,4–0,6 мм, а для базовой основы таких масел без присадок – больше 0,7–0,8 мм [8], поэтому ухудшение противоизносной эффективности полиолефиновых синтетических масел в процессе термоокисления не является критическим, требующим их замены.

ме
ве
2).
ув
ТЕ
зн:
бе:

Коэффициент трения

I
цио:
ных
нью
торь
кон:
из-з
ний
лен:
ных
дита
В
лиза
них

характеристик
полиолефинов

вяз- коэфф, мм ² /с
δ, %
9
20
38

исследования в
0,45 мг
идает наи-
мг КОН/г.
ах для мо-
при термо-
полиолефи-
м показа-
окисления
структури
того пара-
в такой же
ислотного
ения масла
- 38 %.
физико-
масел при
различия-
ной моле-
лиальфао-

противоиз-
на основе
ле термо-
пятии ме-
оизносной
ьное изме-
рировано у
противоиз-
метр пятна
ном масле
ая эффек-
моокисле-
10 %).
держащих
износа по-
аходится в
аких масел
тому уху-
лиолефи-
моокисле-
х замены.

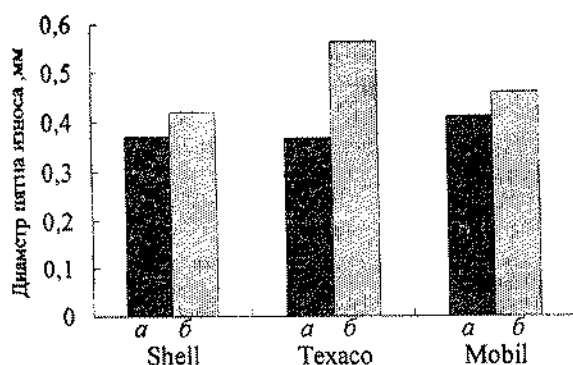


Рис. 1. Противоизносная эффективность синтетических моторных масел: а – исходных, б – после окисления при 200 °С

После термоокисления синтетических моторных масел на основе полиальфаолефинов наиболее существенно ухудшались их антифрикционные свойства (рис. 2). Коэффициент трения в окисленном масле SHELL увеличивался на 100 % (от 0,04 до 0,08), в маслах TEXACO и MOBIL – почти на 200 % и возрастал до значений, характерных для базовой основы этих масел без присадок (0,11–0,12).

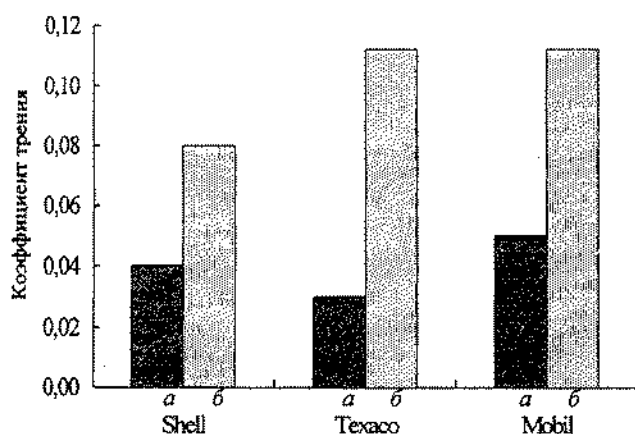


Рис. 2. Антифрикционная эффективность синтетических моторных масел: а – исходных, б – после окисления.

В качестве основной противоизносной и антифрикционной присадки в моторных маслах (как минеральных, так и синтетических) в настоящее время применяются диалкилдитиофосфаты металлов [9, 10], в которых обычно используют цинк. В последние годы концентрация таких присадок в маслах ограничивается из-за повышенной токсичности, образования отложений на клапанах и свечах зажигания, а особенно отравления ими каталитических нейтрализаторов выхлопных газов. Однако достойной и приемлемой замены дитиофосфатов цинка в моторных маслах пока нет.

В табл. 2 приведены результаты элементного анализа исходных и окисленных масел на содержание в них серы и фосфора. Как видно из данных табл. 2, в

маслах SHELL и MOBIL содержание серы после термоокисления незначительно увеличилось при одновременном уменьшении количества фосфора (до 1,5 раз). Наиболее резко после окисления уменьшилось содержание серы в масле TEXACO (почти в 8 раз), в нем также существенно уменьшилось и содержание фосфора (в 3 раза). Именно это масло после окисления имело наихудшие противоизносные свойства (рис. 1).

Различие трибологических свойств испытанных масел после их термоокисления, а также несинхронность изменения противоизносной и антифрикционной эффективностей масел при повышении температуры можно объяснить следующим.

Согласно литературным данным [11, 12], молекулы диалкилдитиофосфатов (ДТФ) цинка разлагаются в два этапа. Значение температуры, при которой реализуется первый этап разложения ДТФ цинка, находится в интервале 130–190 °С и зависит от длины алкильных радикалов, причем с увеличением длины углеводородных радикалов термическая стабильность ДТФ цинка повышается. Потеря массы на этом этапе составляет 50–75 %. Среди жидких продуктов, сохраняющихся в объеме масла после первого этапа термического разложения ДТФ цинка, идентифицирован [12] ряд различных серо- и фосфорсодержащих соединений, известных как активные противоизносные присадки. Цинк же на этой стадии, по-видимому, переходит в неорганическую соль метатитиофосфорной кислоты, которая выпадает в осадок из масла, о чем, в частности, свидетельствует снижение содержания фосфора во всех маслах после их термоокисления.

На втором этапе разложения ДТФ цинка (в интервале температур 200–260 °С) потеря массы составляет всего лишь 2–10 %. После прогрева свыше этого интервала температур зафиксированы [11, 12] только нерастворимые в масле продукты разложения: сульфиды, дисульфиды, метафосфат цинка.

Продукты первого этапа разложения ДТФ цинка – диалкилсульфидные и диалкилдисульфидные соединения с длиной алкильного радикала более C₈ – имеют температуру кипения свыше 200 °С [13] и сохраняются в объеме масла после его перегрева до таких температур. Именно эти соединения обеспечивают противоизносное действие за счет формирования на фрикционных поверхностях мягких сульфидных пленок, предот-

Таблица 2. Содержание серы и фосфора в исходных и термоокисленных (при 200 °С) маслах

Марка масла	Содержание серы, мас. доля, %		Содержание фосфора, мас. доля %	
	в исходном	в окисленном	в исходном	в окисленном
SHELL	0,31	0,38	0,2	0,14
MOBIL	0,23	0,28	0,18	0,13
TEXACO	0,39	0,05	0,22	0,08

Таблица 3. Содержание активных элементов присадок к маслу (ат. долей, %) в поверхностном слое дорожки трения после трибоиспытаний в исходных и окисленных (при 200 °С) маслах

Марка масла	Содержание серы, ат. долей, %		Содержание цинка, ат. долей, %	
	Исходное масло	Окисленное	Исходное масло	Окисленное
SHELL	10,42	2,38	1,62	2,26
MOBIL	10,62	0,91	3,12	Не обнаружено
TEXACO	10,35	2,04	1,12	— —

вращающихся схватывание и развитие задиров – износа материала в виде крупных фрагментов (глубинного вырыва). Однако антифрикционной эффективностью эти соединения (и образуемые ими пленки) не обладают.

Результаты сравнительного элементного анализа с помощью метода оже-спектроскопии поверхностных слоев дорожек трения после испытаний в исходных и окисленных маслах (табл. 3) подтверждают это предположение. После трибоиспытаний во всех исходных маслах на дорожках трения зафиксировано значительное содержание серы (около 10 % ат. долей) и цинка (ат. долей 1–3 %). Вне дорожки трения наличия этих элементов не наблюдалось.

После трибоиспытаний термоокисленных масел содержание серы на поверхности трения существенно уменьшилось (ат. долей 1–3 %), а цинк наблюдался после трения лишь в масле SHELL, после окисления оно имело лучшие антифрикционные свойства по сравнению с другими окисленными маслами. Естественно предположить, что именно наличие (или отсутствие) цинка на фрикционной поверхности образцов и определяет величину коэффициента трения при тяжелых условиях испытаний.

Таким образом, основным фактором, ограничивающим срок эксплуатации синтетических полиолефиновых масел в двигателях внутреннего сгорания при работе в жестких температурных условиях (порядка 200 °С), является ухудшение их антифрикционной эф-

фективности. Поэтому для радикального повышения ресурса синтетических моторных масел в высокофорсированных двигателях первоочередной задачей представляется разработка и внедрение антифрикционных присадок с повышенной термической стабильностью.

1. Kanakia M.D., Owens E.S., Peterson M.B., *High temperature lubrication systems for ring liner application in advanced heat engines*, Arnold; Wear science Inc., 1985.
2. Данилов А.М., *Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив*, Москва, Химия, 1996.
3. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
4. Белов П.С., Вишпер А.Б., *Производство и применение моторных масел на синтетической основе*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1979.
5. Цветков О.Н., *Процесс получения полиальфаолефиновых масел*, Тез. докл. Седьмого нефтехим. симп., Киев, 1990.
6. Заславский Ю.С., *Трибология смазочных материалов*, Москва, Химия, 1991.
7. *Нефтепродукты. Масла и смазки. Нефтепродукты промышленного и бытового потребления. Методы испытаний*: Государственные стандарты СССР, Москва, Изд-во стандартов, 1977, 560 с.
8. Ктамани Д., *Смазки и родственные им продукты*, Москва, Химия, 1988.
9. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Ленинград, Химия, 1985.
10. Вишпер А.Б., Виленкин А.В., Гайснер Д.Л., *Зарубежные масла и присадки*, Москва, Химия, 1981.
11. Brazier A.D., Elliot J.S., *J. Inst. Petrol*, 1967, 53 (518), 63–76.
12. Coy R.C., Jones R.B., *ASLE TRANS*, 1981, 24 (1), 77–90.
13. *Химический энциклопедический словарь*, Москва, Сов. энциклопедия, 1983.

Поступила в редакцию 17.12.2002 г.

Трибологічні властивості синтетичних моторних олів після їх термоокиснення

В.С. Пилявський, Л.В. Головка, Т.В. Лисуха, А.Р. Брюзгін, В.П. Поважний

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 03094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс (044)558-53-88*

Досліджено зміну фізико-хімічних показників і трибологічних властивостей (протизношувальної та антифрикційної ефективностей) синтетичних моторних олів на основі поліальфаолефінів після їх термоокиснення при 200 °С. Встановлено, що головною причиною лімітованого ресурсу таких олів при експлуатації в умовах підвищених температур є зниження антифрикційної ефективності.

Tribological properties of synthetic motor oils after thermooxidation

V.S. Piljavsky, L.V. Golovko, T.V. Lysukho, A.R. Bruzgin, V.P. Povazhny

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmansk Str., Kyiv, 02094 Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

Change of physical and chemical parameters and tribological properties (antiwear and antifrictional efficiency) of synthetic motor oils on the basis of polyalphaolephines after their thermooxidation has been investigated at 200 °C. It has been shown, that a principal cause of the limited resource of such oils at operation in conditions of the raised temperatures is decreasing of antifrictional ability.

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 розлипенням);
- 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, кг/см	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	

Стабилизация адамантансодержащими диэстерами трибологических свойств моторных масел при критическом перегреве

В.С. Пиляевский, Л.В. Головки, А.Р. Брюзгин, А.И. Хильчевский

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс (044)558-53-88

При перегреве синтетических моторных масел свыше 200 °С резко ухудшается антифрикционная эффективность масел вследствие термодеструкции лубриканционных присадок. Установлено, что введение в коммерческие синтетические моторные масла адамантансодержащих диэстеров тормозит ухудшение трибологических характеристик масел при их перегреве. Полученные результаты объясняются образованием стабильных ассоциатов дитиофосфатов металлов с адамантансодержащими диэстерами.

Наиболее важными трибологическими характеристиками моторных масел является их противозносная и антифрикционная эффективность [1]. В современных форсированных автомобильных двигателях с турбонаддувом при средней объемной температуре масла в картере 100–120 °С в наиболее термонагруженных областях (верхняя часть поршней, турбины) моторное масло перегревается до 200 °С и более [2]. Как показано в работе [3], после перегрева масла до таких температур коэффициент трения увеличивается в 2–3 раза и достигает значений, характерных для базовой основы этих масел без присадок.

Вследствие резкого ухудшения антифрикционной эффективности масел, испытанных в двигателе критический перегрев, снижается мощность двигателя, увеличивается расход топлива, ухудшаются пусковые качества двигателя, а также возрастает вероятность заклинивания прецизионных узлов трения. Поэтому србатываемость антифрикционных присадок в маслах под влиянием высокой рабочей температуры является одним из основных факторов, ограничивающих ресурс работы моторных масел в форсированных двигателях.

В настоящее время для предотвращения снижения антифрикционной эффективности моторных масел в высокофорсированных двигателях применяются различные дополнительные добавки к маслам – модификаторы трения. Такие добавки представляют собой суспензии графита, политетрафторэтилена (тефлона) и дисульфида молибдена (товарные присадки Фриктол, MOLWAN, LIQUI MOLY, SLICK-50, SLIDER, Суперлайн-С). Однако при применении таких добавок ухудшаются моющие свойства и фильтруемость моторных масел. При продолжительном их использовании загрязняются фильтры и масляные каналы, образуются избыточные отложения на поршнях, приводящие к ухудшению теплоотвода, локальным перегревам деталей двигателя, залеганию колец и развитию калильного зажигания в двигателе.

Для стабилизации трибологических характеристик моторных масел при воздействии повышенных температур более перспективно использование растворимых в маслах термостабильных антифрикционных присадок. В работе [4] нами были исследованы антифрикционные свойства адамантансодержащих диэстеров в базовых маслах и высказано предположение о возможности применения таких соединений в качестве термостабильных модификаторов трения к моторным маслам. Эти соединения хорошо растворимы в базовых синтетических маслах как на основе эстеров пентаэритрита, так и полиальфаолефинов за счет экранирования объемными фрагментами адамантана связей С–С, и особенно С–О исключительно стойки к термоокислительной деструкции.

Нами было также показано, что при наличии в молекулах таких соединений сравнительно длинных боковых углеводородных цепей они обладают антифрикционной эффективностью в базовых маслах, а при малой длине углеводородных цепочек в молекулах антифрикционная эффективность у этих соединений менее выражена.

Полученные результаты были объяснены образованием на фрикционных поверхностях адсорбционных слоев планарной ориентации, в которых связь с металлом реализуется по двум карбоксильным группам. Наличие в таких молекулах длинных гибких углеводородных цепочек, ориентирующихся при адсорбции на поверхность металла внутрь масляной прослойки, обеспечивает повышенную несущую способность и легкость сдвига граничных смазочных слоев.

Цель данной работы – оценка влияния добавок адамантансодержащих диэстеров на изменение антифрикционной и противозносной эффективности синтетических полиальфаолефиновых моторных масел при термоокислении их в жестких температурных условиях.

вар
мак
экс
- SJ

ли
ми
оки
сте
дио
в 1
чер
ли 1

нос
на
усл
пол
нес
час
вре
10
исп
мас
теп.
80
тив
трес
Кав
оце
шаг
сод
при
ско

1
т
с
р

Экспериментальная часть и результаты исследования

© 2003

В качестве объекта исследования использовали товарное синтетическое полиальфаолефиновое моторное масло CASTROL RS (класс вязкости по SAE 10W-60 с эксплуатационными свойствами по спецификации API - SJ/CF).

Применяемые адамантансодержащие диэстеры были синтезированы в Институте биоорганической химии и нефтехимии (ИБОНХ) НАН Украины. Термоокисление масел, содержащих мас. долей добавки диэстеров 0,4 % и не содержащих такие добавки, проводили в параллельных опытах при 220 °С в течение 20 ч в термостатируемых стеклянных ячейках, при этом через объем (100 см³) испытываемых масел пропускали поток воздуха с расходом 10 дм³/ч.

Антифрикционную и противозносную эффективность масел до и после их термоокисления оценивали на четырехшариковой машине трения при следующих условиях: материал контактирующих тел – шарикоподшипниковая сталь ШХ15, нагрузка – 200 Н (среднее давление на пятне контакта – порядка 500 МПа), частота вращения верхнего шарика $N = 1800 \text{ мин}^{-1}$, время испытаний – 1 ч). Объем испытываемого масла – 10 см³; начальная объемная температура масла при испытаниях составляла 20 °С. В процессе испытаний масляная ванна самопроизвольно разогревалась за счет теплоты трения до средней объемной температуры 60–80 °С. В качестве критерия антифрикционной эффективности масла вычисляли значение коэффициента трения в конце процесса трибологических испытаний. Как критерий противозносной эффективности масел оценивали средний диаметр пятен износа трех нижних шариков.

Химический элементный анализ образцов масла на содержание активных элементов лубрикационных присадок – серы и фосфора – проводили в аналитической лаборатории ИБОНХ НАН Украины.

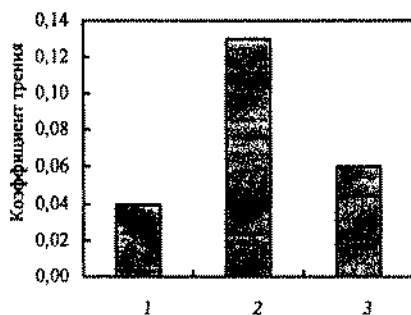


Рис. 1. Изменение антифрикционной эффективности синтетического моторного масла CASTROL после термоокисления: 1 – исходное масло, 2 – масло после термоокисления при 220 °С (20 ч), 3 – масло с добавкой диэстеров адамантана после термоокисления при 220 °С (20 ч)

Как видно из результатов трибологических испытаний, представленных на рис.1, коэффициент трения в термоокисленном масле CASTROL увеличился более чем в 3 раза (2) по сравнению со значениями этого параметра в исходном масле до прогрева (1). Такие повышенные значения коэффициента трения (0,11–0,13) характерны для базовой основы данных масел, что свидетельствует о разложении стандартных антифрикционных присадок (дитиофосфатов цинка) при перегреве масла до критических температур.

В образцах масла, которые содержали добавку адамантансодержащих диэстеров, антифрикционные свойства масла после термоокисления его при 220 °С изменились по отношению к антифрикционным свойствам исходного масла менее существенно: величина коэффициента трения увеличилась с 0,04 (в исходном масле) до 0,06 (в термоокисленном масле).

Сохранение антифрикционной эффективности масла при наличии в нем адамантансодержащих диэстеров после критического перегрева может быть обусловлено двумя причинами:

- антифрикционным действием диэстеров адамантана;
- антифрикционным действием сохраняющихся в масле лубрикационных присадок (дитиофосфатов цинка), термоокислительная деструкция которых тормозится диэстерами адамантана.

На рис. 2 представлены результаты изменения противозносной эффективности образцов масла, содержащих и не содержащих диэстеры адамантана, после термоокисления. Как видно из этих данных, противозносная эффективность образцов масла, не содержащего диэстеры адамантана, после перегрева ухудшилась: диаметр пятна износа увеличился на 30 % по сравнению с результатами, полученными при испытаниях исходного нетермоокисленного масла. Противозносная же эффективность образцов масла с добавкой диэстеров адамантана после перегрева практически не изменилась (рис. 2, 3).

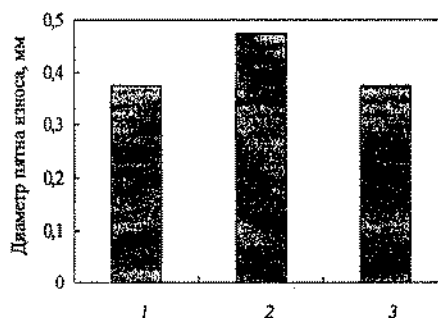


Рис. 2. Изменение противозносной эффективности масла при термоокислении: 1 – исходное масло, 2 – масло после термоокисления (220 °С, 20 ч), 3 – масло с добавкой диэстеров адамантана после термоокисления (220 °С, 20 ч)

характеристик
ных темпе-
ре раство-
рительных
анализов
антифрик-
ционных
свойств
масел
после
термоокис-
ления
и в качес-
твенном
отношении
к молеку-
лярности
эстеров
за счет
адамантана
стойкости к

влиянию
в молеку-
лярности
базовых
антифрик-
ционных
масел, а
также моле-
кулярности
единиц

образован-
ных связей
с группами
углерода
при адсорб-
ции на
поверхности
сплошного
металлического

добавки
антифрик-
ционных
масел
в условиях
испытания

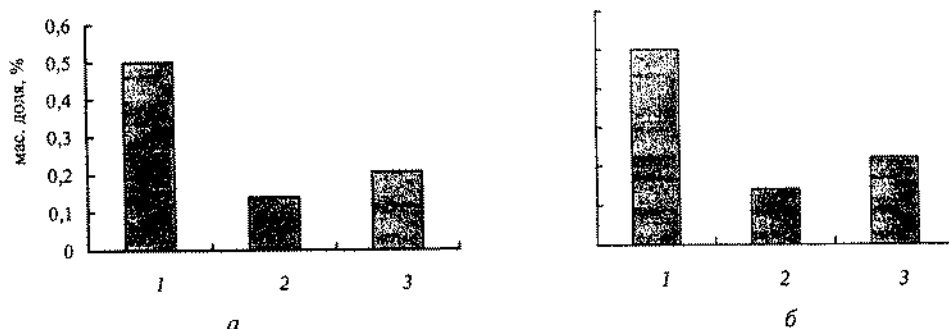


Рис. 3. Влияние диэстеров адамантана на изменение концентрации серы (а) и фосфора (б) в масле CASTROL после его термоокисления при 220 °С в течение 20 ч: 1 – масло в исходном состоянии, 2 – масло после термоокисления, 3 – масло с добавкой адамантансодержащих диэстеров после термоокисления

Как показано нами в работе [4], сами по себе диэстеры адамантана не обладают противоизносным действием. В то же время наблюдаемая стабилизация наряду с антифрикционными и противоизносными свойствами в маслах, содержащих добавку диэстеров адамантана, после критического перегрева масел позволяет предположить, что в основе этого эффекта лежит повышение термостабильности стандартных лубрикационных присадок в масле под влиянием диэстеров адамантана. Это предположение подтверждается данными элементного химического анализа (содержание активных элементов присадок – серы и фосфора) образцов исходного масла и образцов масел, содержащих и не содержащих диэстеры адамантана, после их термоокисления.

В образцах масла с добавкой диэстеров адамантана после термоокисления концентрация как серы, так и фосфора в 1,5 раза выше, чем в термоокисленных маслах, не содержащих диэстеры адамантана (рис. 3). Видимо, диэстеры адамантана образуют в масле стабильные ассоциаты со стандартными лубрикационными присадками – дитиофосфатами металлов [5, 6]. При этом в результате экранирования адамантановой группировкой наиболее слабых связей в дитиофосфатах металлов тормозится их термодеструкция. Окончательное прояснение механизма данного эффекта требует более детального исследования.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что адамантансодержащие диэстеры замедляют срабатываемость лубрикационных присадок при эксплуатации синтетических моторных масел в критически высоких температурных условиях. Введение таких дополнительных добавок в стандартные моторные масла позволит повысить термическую стабильность синтетических масел и продолжить ресурс их работы в высокофорсированных двигателях.

Работа выполнена в рамках проекта УНТЦ № 1310.

1. Заславский Ю.С., *Трибология смазочных материалов*, Москва, Химия, 1991.
2. Kanakia M.D., Owens E.S., Peterson M.B., *High temperature lubrication systems for ring liner application, in advanced heat engines*, Arnold, Wear science Inc., 1985.
3. Пилявский В.С., Головки Л.В., Лысухо Т.В. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (12), 1–4.
4. Пилявский В.С., Хильчевский А.И., Петренко А.Е., Головки Л.В., *Там же*, 2001, (9–10), 103–106.
5. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Ленинград, Химия, 1985.
6. Вигпер А.Б., Виленион А.В., Гайснер Д.Л., *Заграничные масла и присадки*, Москва, Химия, 1981.

Поступила в редакцию 11.12.2003 г.

Стабілізація адамантанвмісними діестерами трибологічних властивостей моторних олів у разі критичного перегрівання

В.С. Пиливський, Л.В. Головка, А.Р. Брюзгін, А.И. Хільчевський

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс (044) 558-53-88*

Під час перегрівання синтетичних моторних олів вище 200 °С різко погіршується антифрикційна ефективність олів унаслідок термодеструкції лубрикаційних присадок. Встановлено, що введення в комерційні моторні оливи адамантанвмісних діестерів гальмує погіршення трибологічних характеристик олів у разі їх перегрівання. Одержані результати пояснюються створенням стабільних асоціатів дітіофосфатів металів із діестерами адамантану.

COL
мо-

них резуль-
одержання
оріантацион-
ких мотор-
рих усло-
авок в стан-
ть термиче-
продолжить
двигателях.
ГД № 1310.

Stabilization of tribological properties of engine oils by adamantane-containing diesters at critical overheating

V.S. Piljvsky, L.V. Golovko, A.R. Brjuzgin, A.I. Khilchevsky

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

Overheating of synthetic engine oils over 200 °C results negatively in antifrictional efficiency of oils because of thermal destruction of lubricant additives. It has been established that introduction of adamantane-containing diesters reduces tribological characteristics of oils deterioration in case of overheating. The received data are explained by the formation of stable associates of metals' dithiophosphates with adamantane-containing diesters.

них мате-

М.В., High
application
Inc., 1985.
о Т.В. и др.,

Петренко
33-106.
присадок к
85.

р Д.Л., За-
ния, 1981.

11.12.2003 г.

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, індустриальних, 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 імпортним аналогам.

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 (БОНХ 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

Теплофізичні та реологічні властивості клею-розплаву КРА-99

О.В. Алімова, Л.М. Шкаранута, Л.Л. Митрохіна, І.П. Морозова

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

Проведено дослідження питомої теплоємності, густини, коефіцієнта теплопровідності, температуропровідності, ізотермічного об'ємного розширення та стисливості оригінального клею-розплаву КРА-99. Вивчено залежність напруж зсуву від швидкості зсуву, розраховано енергію активації, запропоновано реологічне рівняння, досліджено термогравіметричні характеристики.

Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України спільно з НТВЦ "Ротор" розроблено нове тришарове покриття [1], яке на відміну від відомих світових аналогів наноситься за температури тіла труби до +5 °С (а не 170–200 °С як у аналогів), ступені підготовки поверхні St 2 (а не Sa 2,5) і забезпечує надійний антикорозійний захист трубопроводів. Одним із визначальних елементів покриття є адгезійний прошарок – клею-розплаву КРА-99 [2]. Дослідження його теплофізичних і реологічних властивостей є актуальним для вирішення питань як виробництва, так і подальшого застосування.

Температура оточуючого середовища становила 24 – 27 °С. Діапазон температур від кімнатної до 255 °С характеризувався дуже повільною (до 5 %) втратак маси (рис. 1), інтенсивне розкладання зразка відбувалося після 300 °С. Із даних, наведених на рис. 1, випливає, що початок плавлення КРА-99 має місце за 85 °С, кристалічність вихідного клею-розплаву незначна, ориєнтований діапазон переробки – від 85 до 155 °С.

Одержані результати, за винятком відомостей про термостійкість КРА-99, носять якісний характер. У подальшому було використано досконаліші підходи, які забезпечили кількісне визначення теплофізичних характеристик.

Визначення питомої теплоємності (C_p), ентальпії (ΔH) та температури плавлення (t_m) проведено методом диференційної сканувальної калориметрії на приладі з діатермальною оболонкою (ДСК-Д) [4]. Швидкість нагріву становила 2 °С/хв, похибки при вимірюванні ΔH і t дорівнювали ± 1 кДж/кг та $\pm 0,5$ °С відповідно.

Вихідним співвідношенням для визначення питомої теплоємності був вираз [5] $C_p = (K\Delta T/V - h)/m$, де m – маса зразка; ΔT – різниця температур на оболонках зразка та інерту; K – коефіцієнт теплопередачі крізь оболонку; h – термічний баласт; V – диференціальна швидкість нагріву зразка. Виходячи з відомих співвідношень [5] для комірок, заповнених повітрям та α -SiO₂ (відповідно індекси n та l) $K = m \cdot C_p [(\Delta T/V)_l - (\Delta T/V)_n]^{-1}$ та $h = m \cdot C_p [(\Delta T/V)_l / (\Delta T/V)_n - 1]^{-1}$, було проведено калібрування приладу. Залежність K та h від температури наведено у табл. 1.

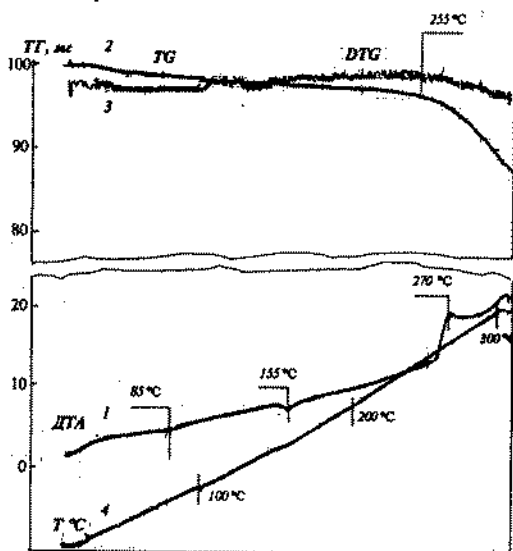


Рис. 1. Дериватограма клею-розплаву КРА-99: 1 – крива ДТА, 2 – TG, 3 – DTG, 4 – програмування температури

Термогравіметричні властивості клею-розплаву досліджено на "Derivatograph Q-1500 D" системи "Paulik-Paulik Erdei" [3]. Аналіз проводили в динамічному режимі нагріванням зразків (масою 100 мг) у корундовому тиглі зі швидкістю 2,5 °С/хв в атмосфері повітря за вилучення летких компонентів розкладання.

Таблиця 1. Константи ДСК-Д

Показник	Температура, °С										
	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
K	2,84	2,99	3,00	3,05	3,16	3,21	3,31	3,36	3,42	3,39	3,50
h	1,98	2,08	2,07	2,09	2,16	2,19	2,25	2,28	2,33	2,29	2,38

© 2003

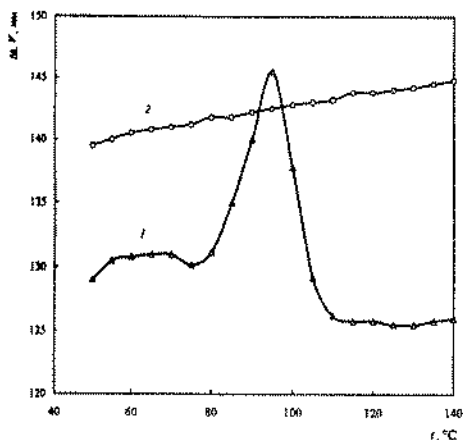


Рис. 2. Залежність різниці температур на оболонках (1) та швидкості нагріву (2) зразка від температури

Для кожної обраної температури визначали різницю температур на оболонках зразка та інертної речовини, швидкість нагріву зразка (рис. 2) та за відомими K і h обчислювали питому теплоємність. Для клею-розплаву в твердому стані спостерігалось плавне зростання C_p (рис. 3), яке переривалось ендотермічним піком поблизу температури фазового переходу першого роду ($t_f = 95$ °C). У розплавленому стані теплоємність КРА-99 практично не змінювалась і добре відтворювалась. Загалом характер зміни питомої теплоємності клею-розплаву є типовим для речовин із низьким ступенем кристалічності.

Інформація про кількість тепла, що поглинається зразком під час нагрівання (Q), дала змогу визначити зміну ентальпії $Q = m\Delta H = BS$, де B – стала, що була визначена за відомим тепловим ефектом плавлення бензойної кислоти; S – площа, обмежена кривою теплопоглинання і нульовою лінією [4]. Визначили, що $\Delta H = 20,9$ кДж/кг.

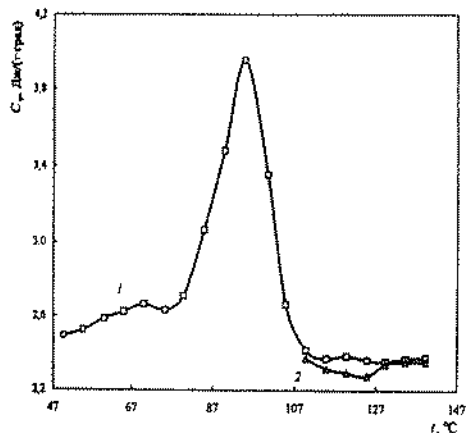


Рис. 3. Залежність питомої теплоємності від температури: 1 – перше сканування зразка, 2 – друге

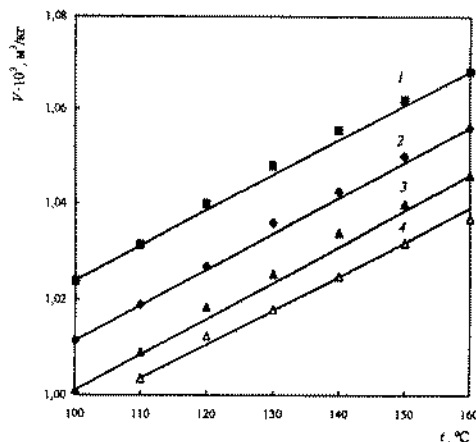


Рис. 4. Температурна залежність рівноважних значень питомого об'єму: 1 – 30 МПа, 2 – 40 МПа, 3 – 50 МПа, 4 – 60 МПа

Дослідження клею-розплаву на термоеластометрі [6] в режимі ізобарного охолодження дало змогу одержати залежності рівноважних значень питомого об'єму за заданих тисків від температури (рис. 4) і запропонувати співвідношення для визначення густини (ρ) та коефіцієнта ізотермічної стисливості (β) КРА-99 для температур в межах 100–160 °C:

$$\begin{aligned} \rho (30 \text{ МПа}) &= 1046,70 - 0,7217 t; \\ \rho (40 \text{ МПа}) &= 1061,47 - 0,7428 t; \\ \rho (50 \text{ МПа}) &= 1074,77 - 0,7723 t; \\ \rho (60 \text{ МПа}) &= 1061,18 - 0,6223 t, \text{ кг/м}^3; \\ \beta &= 0,0008767 \exp(0,004527 t), 1/\text{МПа}. \end{aligned}$$

Виходячи з рівняння Тейта $1 - V_{0t}/V_{0i} = 0,0894 \ln(1 + P/V_0)$ [6] та виявленого співвідношення

$V_0 = 101,751 \exp(-0,0045 t)$, описано зміну густини ($1/V_{0t}$) клею-розплаву від температури ($100 \leq t \leq 160$ °C) за

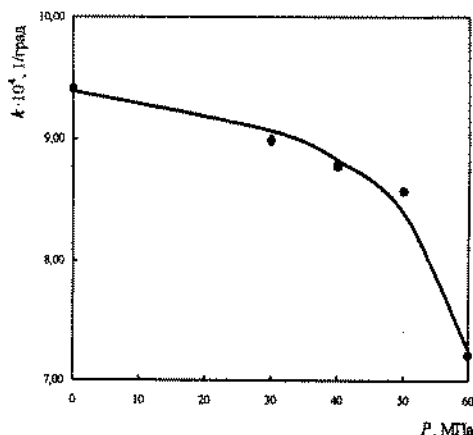


Рис. 5. Залежність коефіцієнта об'ємного розширення від тиску

новила 24 – ої до 255 °C (%) втратою зразка відбувалось. 1, впливає за 85 °C, значна, ориєнтована на 55 °C.

зностей про характер. У цілі підходи, ізофізичних

ентальпії методом на приладі з

Швидкість вимірювання відповідно.

вчення питомої $\Delta H = \int C_p dt$

ур на оболонки передачі

дифузійна мих співвідношенням та $\alpha\text{-SiO}_2$

$\lambda = (\Delta T/V_0) \cdot \lambda$

ведено калі-температури

20	130	140
12	3,39	3,50
13	2,29	2,38

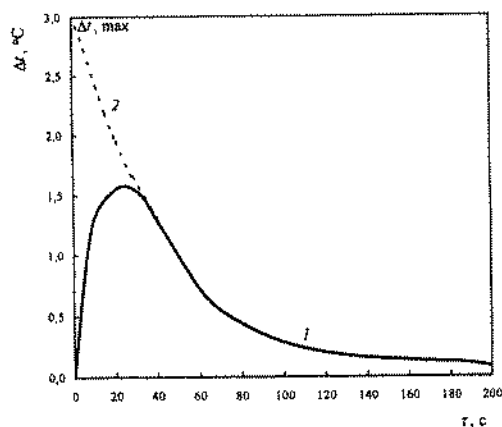


Рис. 6. Зміна температури при навантаженні зразка: 1 – експериментальні значення, 2 – апроксимація: $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta P = 30\text{ МПа}$

атмосферного тиску ($0,1\text{ МПа}$) $\rho = 1007,77\text{--}0,7171t$, кг/м^3 . Густину КРА-99 у твердому стані визначили методом гідростатичного зважування в ізооктані $\rho = 1043,63\text{--}1,7746t$, кг/м^3 ($24 \leq t \leq 45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

З нахилу ізобар ($0,1 \leq P \leq 60\text{ МПа}$) у рівноважному стані знайшли коефіцієнт термічного об'ємного розширення як функцію тиску (рис. 5).

Досліди в режимі ізобарного охолодження надали можливість визначити область температур і тисків для вимірювань в режимі ізотермічного навантаження. За температур нижчих $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тисках більших 60 МПа КРА-99 виявив здатність до кристалізації.

У режимі ізотермічного навантаження зразок нагрівали до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ за тиску 30 МПа , витримували 15 хв і "миттєво" навантажували із кроком тиску $\Delta P = 30\text{ МПа}$, фіксуючи зміну температури з часом. Внаслідок термоеластичного ефекту температура у вимірювальній комірі зростала. Значення Δt_{max} отримували шляхом екстраполяції (рис. 6). Після першого циклу вимірювань зразок розвантажували до мінімального тиску, знову нагрівали до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ за $P = 30\text{ МПа}$, охолоджували (крок $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) до наступної температури і повторювали експеримент. Коефіцієнт температуропровідності (α) знайдено із співвідношення $\Delta t \sim \exp[-(A+B\alpha\tau R^2)]$, де A та B – константи; $2R$ – внутрішній діаметр комірки з полімером; τ – час. Питомі теплоємності за підвищених тисків обчислювали за рівнянням Томсона $(\Delta T_{\text{max}}/\Delta P)_t \approx (dV/dT)_P T/C_p$, а коефіцієнт теплопровідності за відомим співвідношенням $\lambda = C_p \alpha V_{p,t}$. Результати наведено у табл. 2.

Теплопровідність КРА-99 у твердому стані досліджено на модернізованій установці ИТ-λ-400. Залежно від тиску, за якого готували зразок, коефіцієнт теплопровідності змінювався від $0,135$ до $0,21\text{ Вт/(м}\cdot\text{град)}$ (рис. 7), закономірно наближаючись до коефіцієнта теплопровідності матеріалу у стані розплаву (табл. 2).

Таблиця 2. Теплофізичні властивості КРА-99

$t, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta t_{\text{max}}, ^{\circ}\text{C}$	$\alpha \cdot 10^8, \text{ м}^2/\text{с}$	$C_p, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{град)}$	$\lambda, \text{ Вт/(м}\cdot\text{град)}$
110	3,05	8,03	2,475	–
120	3,34	9,03	2,319	0,201
130	4,24	11,50	1,873	0,205
140	4,29	11,50	1,897	0,206
150	4,30	11,70	1,939	0,212
160	4,33	11,75	1,971	0,216

Близькість значень питомої теплоємності, температури плавлення, одержаних на різних приладах, свідчать про відсутність суттєвих помилок, можливість використання одержаних результатів у інженерних розрахунках.

Показник плинності клею-розплаву визначено за ГОСТ 11645-73 на приладі ИИРТ. Використовували випробувальний канал із соплом діаметром $2,095 \pm 0,005\text{ мм}$, час витікання становив $0,5\text{ хв}$, температура – 150 і $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, навантажувальна вага – $2,16\text{ кг}$. Показник плинності розплаву обчислювали за виразом $\text{ППР} = 10\text{ м}/\tau$, де m – маса зразка; τ – час. Визначили $\text{ППР}(150\text{ }^{\circ}\text{C}) = 2,64$, $\text{ППР}(190\text{ }^{\circ}\text{C}) = 7,54\text{ г}/10\text{ хв}$.

Серйозною перешкодою при дослідженні реологічних властивостей розплавів полімерів є наявність пружнов'язких ефектів, перш за все виникнення нормальних напруг при зсуві та наявність релаксаційних явищ. Спроба використати "Реотест-2" закінчилась невдало – реалізація ефекту Вайсенберга, релаксаційні явища приводили до неконтрольованих коливань результатів вимірів. Було використано один із найбільш досконалих методів [7] для оцінювання реологічних властивостей полімерів – модернізовану установку ПИРСП-03.

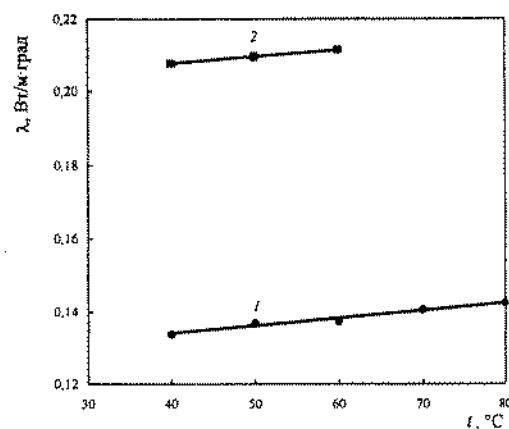


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: 1 – зразок одержано за $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ та атмосферному тиску, 2 – за $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ та тиску 100 МПа

3т/(м·град)
0,201
0,205
0,206
0,212
0,216

темпера-
дах, свід-
жливості
женерних

начено за-
стовували
2,095 ±
емперату-
к. Пока-
виразом
визначили
1 кв.
реологіч-
ність прун-
нормаль-
них явищ.
невдало —
ні явища
зультатів
доскона-
властиво-
ІРСН-03.



еллопріві-
сферному

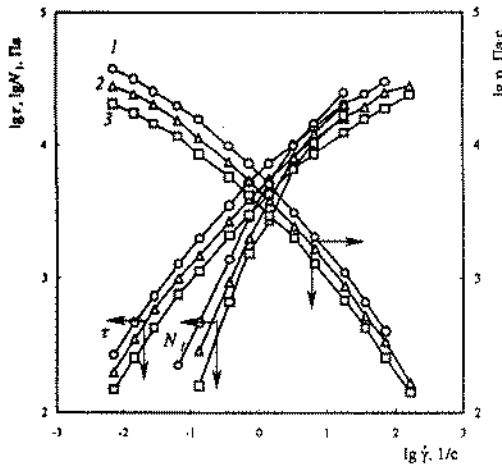


Рис. 8. Логарифмічна залежність тангенціальних, нормальних напруг та ефективної в'язкості від швидкості зсуву: 1 – 140 °С, 2 – 150 °С, 3 – 160 °С

Дослідження проводили в режимі неперервної сталої зсувної течії. У робочому вузлі автоматично підтримувалась температура 140, 150 і 160 °С з похибкою ± 0,5 °С, кут між твірною конусу та площиною становив α = 1°58', радіус конусу R = 19,9 мм.

Одержані криві (рис. 8) добре відтворювались і свідчать про суттєво неньютонівський характер течії клею-розплаву.

Виходячи із ступеневого закону Оствальда де Віла ($\tau = m \exp(E/RT) |\dot{\gamma}|^n$), для умов застосування КРА-99 ($3,292 \leq \dot{\gamma} \leq 164,6$ 1/с, $140 \leq t \leq 160$ °С) знайшли, що ступінь неньютонівської поведінки (тангенс кута на-

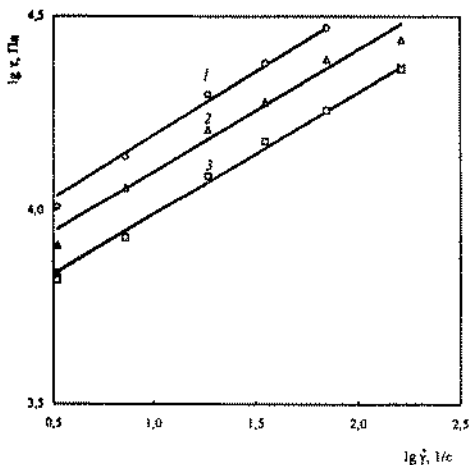


Рис. 9. Визначення ступеня неньютонівської поведінки клею-розплаву: 1 – 140 °С, 2 – 150 °С, 3 – 160 °С

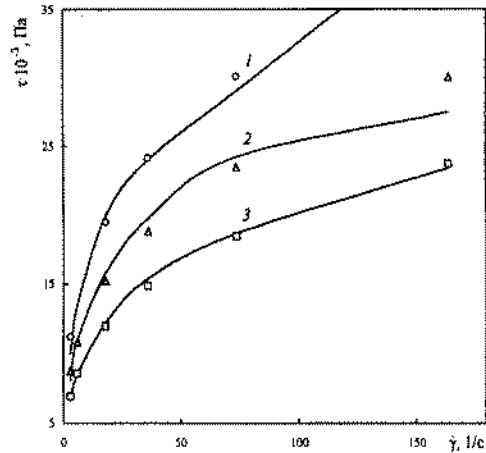


Рис. 10. Перевірка реологічного рівняння: 1 – 140 °С, 2 – 150 °С, 3 – 160 °С

хилу прямих на рис. 9) n = 0,308. Побудувавши за допомогою пакету програм MATLAB залежність логарифму напруги зсуву від 1/RT при γ̇ = 60, 90, 140 1/с:

$$(RT)^{-1} = 10^{(-6)} \cdot [277,8 \quad 284,3 \quad 291,2];$$

$$\ln \tau_{60} = [9,764 \quad 9,979 \quad 10,240];$$

$$\ln \tau_{90} = [9,890 \quad 10,096 \quad 10,372];$$

$$\ln \tau_{140} = [10,026 \quad 10,223 \quad 10,516];$$

$$\text{semilog } \ln \tau \left((RT)^{-1}, \ln \tau_{60}, (RT)^{-1}, \ln \tau_{90}, (RT)^{-1}, \ln \tau_{140} \right);$$

$$\text{grid on,}$$

визначили енергію активації E = 36 062 Дж/моль та передекспонент m₀ = 0,22 Па·с^{0,308}. Остаточно залежність напруги зсуву КРА-99 від швидкості зсуву та температури має вигляд

$$\tau = 0,22 \exp(4340/T) |\dot{\gamma}|^{-0,692} \dot{\gamma}.$$

Розрахунок за одержаною формулою дає результати, що задовільно збігаються з даними експерименту (рис. 10).

Одержані результати є основою для розрахунку та оптимізації процесів виробництва та застосування клею-розплаву КРА-99.

1. Василенко С.К., Митрохіна Л.Л., Уварова І.П. та ін., *Антикорозійне полімерне покриття металевих поверхні, переважно магістрального трубопроводу, спосіб його нанесення, полімерний праймер та полімерний клей-розплав*, Пат. України № 54525, 17.03.2003, бюл. № 3.

2. Шкарапута Л.М., Митрохіна Л.Л., Морозова І.П., Кухар В.П., *Композиція клею-розплаву адгезійного*, Пат. України № 63443, 15.01.2004, бюл. № 1.

3. Уэндландт У., *Термические методы анализа*, Москва, Мир, 1978.

4. Берштейн В.А., Егоров В.М., *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*, Ленинград, Химия, 1990.

5. Годовский Ю.К., *Теплофизические методы исследования полимеров*, Москва, Химия, 1996.

6. Privalko V.P., Korskanov V.V., Privalko E.G. et al., *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 59, 509.

7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П. и др., *Высокомолекулярные соединения*, Серия А, 1978, 20, 226.

Надійшла до редакції 09.02.2004 р.

Теплофизические и реологические свойства клея-расплава КРА-99

О.В. Алимova, Л.Н. Шкаранута, Л.Л. Митрохина, И.П. Морозова

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

Проведены исследования удельной теплоемкости, плотности, коэффициентов теплопроводности, температуропроводности, изотермического объемного расширения и сжимаемости оригинального клея-расплава КРА-99. Определены зависимости напряжений сдвига от скорости сдвига, рассчитана энергия активации, предложено реологическое уравнение, исследованы термогравиметрические характеристики.

Thermophysical and rheological properties of hot melt adhesive KRA-99

O.V. Alimova, L.M. Shkaraputa, L.L. Mitrokhina, I.P. Morozova

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

The investigation of specific heat, density, coefficients of thermal conductivity, temperature, isothermal volumetric extension and compressibility of original hot melt adhesive KRA-99 have been conducted. The dependence of shearing strain on shearing velocity have been studied, activation energy have been calculated, rheological equation has been proposed, the thermogravimetric characteristics have been investigated.

УД

зн:
пра
ред
тям
лян

ств:

ва;

яку

зон;

Нес

ред:

час

чу:

пол:

адг:

ств:

)

вико

адг:

без:

ція

пер:

(гел:

Піс:

тер:

труб:

кри:

енер:

прос:

С

висо:

ванн:

ки (и

сний

у

вглин

ванн:

адг:

E.G. et al.,
509.икова Е.П.
ия А. 1978,

02.2004 р.

УДК 620.197

© 2003

Особливості взаємодії праймерної плівки на поверхні металу з полімерними стрічками під час формування антикорозійного покриття нафто- та газопроводів

М.І. Ліцов, А.М. Ліцов

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

Згідно з реалізацією нової технології ізоляції нафто- та газопроводів досліджено процес термічного склеювання праймерної плівки, нанесеної на поверхню металу, з двошаровою термоусадковою стрічкою, яка нагрівається зовнішнім джерелом тепла. Встановлено, що металева основа істотно впливає на адгезійні властивості праймерного шару з полімерною стрічкою; існує критична товщина праймерної плівки (0,2 мм), менше якої плівка надійно не з'єднується з двошаровою стрічкою.

Взаємодія розчинів і розплаву полімерних композицій з металевою поверхнею є досить важливою із практичного та теоретичного погляду, бо формує передумови створення композицій з певними властивостями щодо технології її нанесення та конструкції ізоляційних покриттів на нафто- та газопроводи.

У результаті проведених у лабораторії "Старіння та стабілізації покриттів" робіт була створена термоусадкова двошарова ізоляційна стрічка (ДТС) "Термізол" [1], яку успішно використовують будівники нафто- та газопроводів у разі базового нанесення ізоляції на труби. Необхідною умовою цієї технології є нагрівання попередньо очищеної труби до температури 90–130 °С. Під час нанесення ізоляційної двошарової стрічки на гарячу трубу її легкоплавкий адгезійний шар плавиться під поліетиленовим (ПЕ) шаром, що забезпечує високу адгезію до металу та зварювання з ПЕ у нахльості та створює герметичність покриття.

Для робіт у трасових умовах нами запропоновано використовувати розроблений у лабораторії розчин адгезійної композиції та ДТС для формування ізоляції без нагрівання труб. З цією метою адгезійна композиція [2], яка є термопластичною полімерною масою, переводиться за допомогою розчинників в рідкий стан (гель-стан) і наноситься на очищену трубу як праймер. Після висихання на сформовану плівку намотують термоусадкову стрічку, і прогріванням останньої, а не труби, можна отримати суцільне антикорозійне покриття. Прогрівання стрічки потребує значно менших енергетичних витрат, ніж нагрівання труби, і технічно просте та безпечне.

Отже, стадія нагрівання труби та забезпечення цим високої адгезії стрічки до труби замінюється формуванням на поверхні металу з адгезійного розчину плівки (шар праймеру), з якою з'єднується наступний захисний полімерний шар покриття.

У роботі наведено експериментальні дані щодо впливу металу на міжплівкову адгезію під час зварювання на його поверхні полімерних плівок, одна з яких адгезійно зв'язана з металом, а інша прогрівається в

контакті з першою. Схематично такий процес показано на рис. 1.

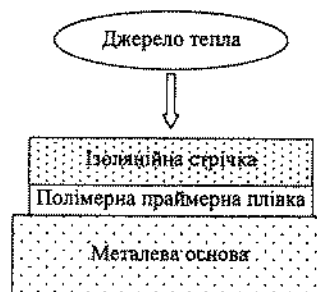


Рис. 1. Схема реалізації конструкції покриття

Насамперед детально було вивчено особливості формування на металевих (Ст-3) пластинах завтовшки 2–3 мм покриття за допомогою лише ДТС "Термізол" товщиною 1 мм. (адгезив – 0,5 мм і ПЕ шар – 0,5 мм).

Процес налипання клею-розплаву до металу потребує виконання основної умови – температура металу має бути більшою, ніж температура плавлення клею-розплаву.

Під час прогрівання ДТС на чистій (без праймеру) холодній поверхні металевій пластині, наприклад, полум'ям газового пальника або електронагрівачем, вона не приклеюється, а лише нагрівається метал через ДТС. При цьому ДТС може повністю розплавитись, крім поверхні свого адгезійного шару в зоні контакту з металом. Коли температура металу досягає значення температур плавлення клейової композиції спостерігається адгезійна взаємодія (приклеювання) між стрічкою та металом (рис. 2).

Із рис. 2 видно, що адгезія залежить як від температури ДТС, так і від температури металу. Проте у будь-якому випадку температура металу має бути більшою, ніж температура плавлення адгезиву. Ці дані, а також той факт, що теплопровідність полімеру значно менша,

ніж металу (в 200 разів), свідчать про те, що під час контакту з металом поверхня розплавленої полімерної стрічки швидко охолоджується, стає твердою і не приклеюється.

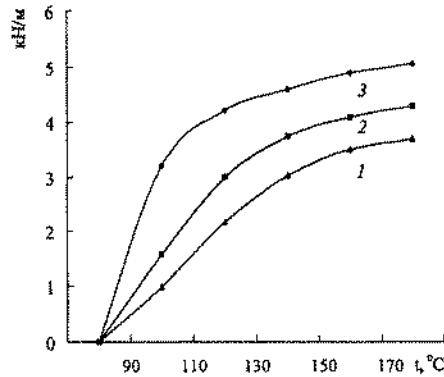


Рис. 2. Залежність величини адгезії (кН/м) від температури металу за температури ДТС відповідно 80 (1), 100 (2), і 120 °С (3)

На рис. 3 наведено дані відносно приклеювання нагрітої ДТС до металу з полімерною плівкою. В цих дослідках спочатку на металеву пластину наносили за температури 150 °С адгезійну плівку (як у стрічки "Термізол") завтовшки 1 мм, після чого зразок охолоджували. Згодом на охолоджену пластину з шаром адгезиву клали ДТС, прогріли в термошафі до певної температури, і прикатували валком. Особливістю рис. 3 є наявність значної адгезії за низьких температур полімерної матриці. Такий результат стає зрозумілим із позиції теплопровідності матеріалів.

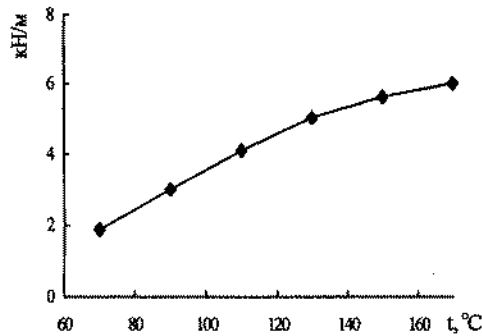


Рис. 3. Залежність величини адгезії (кН/м) між ДТС та адгезійною плівкою на металі від температури ДТС

Метал має високу теплопровідність (75,36 Вт/мК), теплопровідність полімерної композиції, якщо покласти в основу теплопровідність полімеру, дорівнює 0,2–0,4 Вт/мК, тобто у 200 разів менша. Під час контакту двох полімерних плівок, з яких одна гаряча, а інша холодна, можливе їх склеювання за рахунок перенесення тепла з гарячої на поверхневий шар холодної плівки та

завдяки малій теплопровідності (немає швидкого розсіювання тепла) полімерних плівок

Формування адгезійної праймерної плівки на металі з розчинів має ту особливість, що, як правило, після нанесення розчину товщина сформованої плівки невелика. В зв'язку з цим, було досліджено особливості приклеювання ДТС на праймовану металеву поверхню за різних товщин праймерної плівки на металі.

В'язкий розчин адгезійної композиції у скипідар наносили на металеву пластину Ст-3. Залежно від кількості нанесеного розчину змінювали товщину плівки сформованої після висихання. Зверху клали ДТС, прогрівали її полум'ям газового пальника до розплавлення, прикатували валком і після охолодження вимірювали адгезію стрічки до металу з праймером.

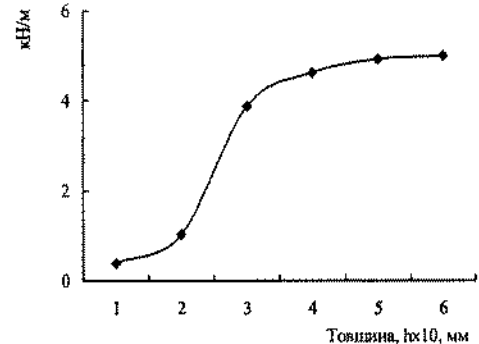


Рис. 4. Залежність величини адгезії ДТС "Термізол" від товщини гелі-плівки на поверхні металу

Експерименти показали, що ДТС у розплавленому стані прилипає до поверхневої плівки лише тоді, коли праймерна плівка має товщину не менше 0,2 мм. Як видно з рис. 4, крива складається з трьох ділянок. З товщини гелі-плівки до 0,2 мм приклеїти ДТС практично неможливо. Очевидно, цей тонкий адгезійний прошарок практично не плавиться за рахунок швидкого відтоку тепла на метал. За більшої товщини полімерного прошарку на металі поверхня останнього під час нагрівання підплавлюється і зварюється з ДТС. Перехідний інтервал товщин дорівнює 0,2–0,3 мм. Поверхнева плівка завтовшки 0,3 мм або більше поводить себе як окрема полімерна плівка, не зв'язана з металом.

Отже, проведені дослідження дали змогу зробити два важливі висновки щодо взаємодії нагрітої полімерної стрічки з полімерним праймерним прошарком, поведінку нанесеним на метал:

- наявність металеві основи істотно впливає на адгезійні властивості поверхневого праймерного прошарку з ізоляційною стрічкою під час їх термічного склеювання;

- існує критична товщина поверхневої праймерної полімерної плівки, нижче якої неможливе термічне склеювання двох полімерних плівок.

идкого роз-

зи на метал-
вилу, після
плівки не-
зоближності
у поверхню
алі.
у скіпідарі-
но від кіль-
ину плівки,
и ДТС, про-
розплавлен-
ня вимірю-
м.

1. Ліцов М.І., Ліцов А.М., Грищенко В.Ю. та ін.,
Пат. 7950 А Україна, Опубл. 26.12.95, Бюл. №4.

2. Ліцов М.І., Ліцов А.М., Пихалов В.П. та ін., Пат.
7947 А Україна, Опубл. 26.12.95, Бюл. №4.

Надійшла до редакції 16.05.2003 р.

Особенности взаимодействия праймерной пленки на поверхности металла с полимерными лентами при формировании антикоррозионного покрытия нефте- и газопроводов

Н.И. Лицов, А.Н. Лицов

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

В рамках реализации новой технологии изоляции нефте- и газопроводов исследован процесс термического склеивания праймерной пленки, нанесенной на поверхность металла, с двухслойной термоусадочной лентой, нагреваемой внешним источником тепла. Установлено, что металлическая основа существенно влияет на адгезионные свойства праймерного слоя с полимерной лентой; существование критической толщины праймерной пленки (0,2 мм), ниже которой пленка надежно не соединяется с двухслойной лентой.

6

10x10, мм

Гермизол" від

вплавленому
не тоді, коли
0,2 мм. Як
ділянок. За
ДТС практи-
адгезійний
нок швидко-
щини поліме-
нього під час
ДТС. Пере-
мм. Поверх-
оводить себе
металом.

зробити два
лі полімерної
арком, попе-

пливас на ад-
ного проша-
термічного

і праймерної
не термічне

The peculiarities of interaction primer film on a surface of metal with polymeric tapes at formation of an anticorrosive covering oil- and gas mains

N.I. Litsov, A.N. Litsov

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kiev, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

Within the framework of realization of new technology of isolation oil-, gas mains process of thermal pasting primer film put on a surface of metal, with two-layer thermo-narrowing tape heated up with an external source of heat has been investigated. It has been established, that the metal basis essentially influences adhesive properties primer a layer with a polymeric tape. Existence of critical thickness primer film equal to 0,2 mm has been revealed, if lower – there is no reliable connection of a film with a tape.

Получение аллилацетата ацетоксилированием пропилена

А.А. Григорьев

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

Статья посвящена получению аллилацетата окислительным ацетоксилированием пропилена уксусной кислотой, катализируемым солями палладия. Определены оптимальные условия процесса. Создано промышленное производство аллилацетата. Разработаны методы получения ряда многотоннажных продуктов на его основе.

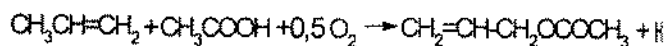
Аллилацетат (3-ацетоксипропен-1), содержащий двойную С=C-связь и ацетоксигруппу, обуславливает широкие возможности его применения. Он по праву принадлежит к важнейшим ключевым продуктам основного органического синтеза.

Аллилацетат является исходным продуктом для получения таких важных соединений, как аллиловый спирт, глицидол, глицерин и их эфиры, эпихлоргидрин, ацетопропиловый спирт, ацетопропилацетат, 1,2,4-бутантриол, батандиол-1,4, тетрагидрофуран и мн. др. Кроме того, аллилацетат и его производные применяются для синтеза полимерных материалов, обладающих как высокой механической прочностью, так и термо- и кислотостойкостью, термопластичностью, для получения различных клеев, пластификаторов, фунгицидов и т. д.

Широкое использование аллилацетата до недавнего времени сдерживалось отсутствием современного промышленного метода его получения. Наиболее известный базировался на термическом хлорировании пропилена и последующем гидролизе аллилхлорида в аллиловый спирт, который затем превращают в аллилацетат. Однако многостадийность, низкая по современным требованиям селективность, необратимое расходование хлора и образование большого объема сточных вод, а также высокая коррозионность оборудования делали фактически невозможным скольконибудь серьезное расширение производства аллилацетата этим методом.

Ситуация существенно изменилась после того как в начале 1960-х годов И.И. Моисеевым и соавт. [1] была открыта реакция прямого ацетоксилирования олефиновых углеводородов карбоновыми кислотами в присутствии солей палладия и ацетата щелочного металла. Эта реакция наряду с ранее предложенной по окислению олефиновых углеводородов солями палладия и металлов переменной валентности имела исключительно важное промышленное значение. Так, окисление этилена в водных растворах солей палладия и меди легло в основу перспективного способа получения уксусного альдегида, а реакция этилена в среде уксусной кислоты и ацетата щелочного металла – промышлен-

ного способа получения винилацетата. Аналогично и пропилена впервые был получен аллилацетат [2].



Таким образом, были созданы научные предпосылки для разработки промышленной технологии получения аллилацетата и замены им хлористого аллила в производстве синтетического глицерина и эпихлоргидрина, промышленное производство которых составляет сотни тысяч тонн в год.

Кинетика и механизм этой реакции, протекающей в жидкой фазе, были изучены на кафедре физической химии Московского института тонкой химической технологии (МИТХТ) им. М.В. Ломоносова А.П. Беловым под научным руководством И.И. Моисеева [3]. Было установлено, что при взаимодействии пропилена с хлористым палладием в уксусной кислоте, содержащей ацетат натрия, образуется смесь пропениловых эфиров уксусной кислоты общей формулы $\text{C}_3\text{H}_5\text{OOCCH}_3$.

Результаты, полученные в этой работе, свидетельствуют о специфических особенностях реакции окисления в среде уксусной кислоты по сравнению с аналогичными реакциями, протекающими в водных и водно-спиртовых растворах. Известно, что окисление олефинов в водных растворах приводит к образованию карбонильных соединений, причем карбонильная группа образуется преимущественно у того углеродного атома, к которому при кислотнo-катализируемой присоединении кислот, по правилу Марковникова присоединяется анион. При окислении пропилена хлористым палладием в уксусной кислоте доля продуктов, образующихся в соответствии с правилом Марковникова, значительно ниже, чем в воде и спиртах. Следует также отметить, что при окислении олефинов в уксусной кислоте образуются преимущественно виниловые эфиры, чего в воде и спиртах практически не происходит.

Полученные в этой работе кинетические данные интерпретированы в рамках механизма, включающего образование π-комплекса, изомеризацию его в палла-

дий
пал
обх
дия
во
из
сое

раб
оле
сло
ног
вой
бон
слу
щес
ско
валк

проп
ных
вен
такс
[4],
проп
ре с
стоя
этой
Сок
ком
реш
прох
з

рова
Всес
рии,
изуч
(кон
гих
лени
конс
ров,
ческ
иссл

С
торн
миче
стан
пром
ности
ве ок
чисти
ности
но, д

тать
щени
способ

дийорганическое соединение и гетеролитический распад последнего. Ацетат натрия, участие которого необходимо в этой реакции, в случае хлористого палладия является источником ионов ацетата, участвующих во внутрисферной нуклеофильной атаке в процессе изомеризации π -комплексов в металлоорганическое соединение [3].

Практический вывод, вытекающий из этой части работы, состоит в том, что жидкофазное окисление олефинов C_3 и выше солями палладия в уксусной кислоте протекает не селективно, в отличие от аналогичного процесса, осуществляемого в водной или спиртовой среде, в которой селективность образования карбонильных соединений превышает 96 %. Все это послужило основанием для поиска новых условий осуществления реакции с высокой селективностью, поскольку в случае положительного решения это открывало бы широкую возможность использования ее для промышленного производства таких крупнотоннажных продуктов, как винил- и аллилацетат непосредственно из этилена (пропилена) и уксусной кислоты. И такое решение было найдено. Впервые было показано [4], что при проведении ацетоксилирования этилена и пропилена в газовой фазе на гетерогенном катализаторе селективность процесса возросла до 98 %. Это обстоятельство явилось толчком к широкому изучению этой реакции во многих НИИ бывшего Советского Союза, в частности, к поиску новых каталитических композиций, выбору оптимальных условий реакции и решению других технических и технологических вопросов.

Значительный объем исследований по ацетоксилированию пропилена в аллилацетат был выполнен во Всесоюзном НИИ органического синтеза в лаборатории, руководимой профессором Х.Е. Хчейном. Было изучено влияние на процесс состава катализатора (концентрация солей палладия, калия, висмута и других металлов), природы носителей, температуры, давления, состава рециркулирующего газового потока, конструкции реакционного аппарата и других факторов, воздействующих на основные технико-экономические показатели процесса. Результаты выполненных исследований изложены в работах [6, 7].

Опыты по ацетоксилированию пропилена в лабораторных условиях проводили под давлением в изотермическом режиме, используя проточный реактор со стационарным слоем катализатора. Носителем служил промышленный силикагель КСК с удельной поверхностью $340 \text{ м}^2/\text{г}$ и зёрнами размером 3–5 мм. В качестве окисляющего агента использовали как воздух, так и чистый кислород. В последнем случае производительность катализатора была выше на 30 %. Следовательно, для интенсификации процесса целесообразно работать на чистом кислороде или газовых смесях, обогащенных кислородом. Благодаря высокой реакционной способности пропилена, для получения аллилацетата

можно использовать технический пропилен, содержащий примеси этана, пропана и другие углеводороды. Это способствует улучшению экономических показателей.

При рецикле газовой смеси в ней накапливается двуокись углерода, однако, как показали исследования, содержание его в смеси до 30–40 % (объемных) не тормозит реакцию, что позволяет осуществлять рециркуляцию газовой смеси с периодической отдувкой части абгазов.

Установлено, что с повышением температуры выше оптимальной ($220 \text{ }^\circ\text{C}$) увеличивается скорость образования аллилацетата, но одновременно с этим возрастает и скорость образования побочных продуктов реакции, и в первую очередь CO_2 . При этом нижний температурный предел определяется температурой, при которой уксусная кислота находится еще в газообразном состоянии, а верхний – значительным увеличением количества CO_2 .

Проведенные исследования позволили выбрать следующие близкие к оптимальным условия синтеза аллилацетата: катализатор – 5 % ацетата палладия (от массы носителя), 4 % ацетата калия, 4 % ацетата висмута (основной). Носитель – силикагель КСК. Активность катализатора зависит не только от его состава, но и от способа приготовления. Предпочтение отдается методу пропитки растворами солей носителя.

Наличие в составе катализатора солей металлов переменной валентности, способных в условиях реакции обратимо менять свой окислительно-восстановительный потенциал, способствуют ускорению реакции ацетоксилирования и увеличению срока службы катализатора. Положительный эффект на процесс, кроме ацетата висмута, оказывают также соли свинца; менее эффективны соли меди, железа, ванадия, кобальта, хрома, олова [8]. Для промышленного использования рекомендована Pd-Bi-K-композиция, которая обеспечивала общий срок службы катализатора около 4 тыс. ч при следующих условиях: давление – 8 кг/см^2 ; температура – около $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ($190\text{--}230 \text{ }^\circ\text{C}$); молярное соотношение уксусная кислота : пропилен : кислород = 1 : (2–3) : 0,25; объемная скорость газового потока – 3000 ч^{-1} . В этих условиях сьем аллилацетата составлял 500–600 г/л катализатора в 1 ч при селективности процесса более 90 %.

Оптимальным для промышленного производства является кожухотрубчатый реактор с диаметром трубки 25 мм. При использовании трубок диаметром 38 мм наблюдается значительный перепад температур ($40\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$) между серединой и стенкой реактора. Это приводило к увеличению количества образующейся двуокиси углерода и снижению выхода аллилацетата [9].

В процессе эксплуатации после 3–4 тыс. ч активность катализатора постепенно снижается, что связано не только с отложением на поверхности катализатора кокса и полимерных продуктов, а также является следствием удаления с поверхности контакта ацетата калия.

Активность катализатора восстанавливается путем непрерывной или периодической подпитки ацетатом калия, подаваемого в виде раствора в реактор. Полная регенерация катализатора заключается в удалении остатков ацетата калия с поверхности катализатора, выжиге кокса и полимерных соединений с последующим восстановлением пропиленом и пропиткой ацетатом калия.

Эффективными катализаторами окислительного ацетоксилирования пропилена, по данным работ [10–14], являются также металлцеолитные системы, при этом активность проявляют только Pd-содержащие катализаторы [10, 13]. Обязательной стадией при получении селективных катализаторов является нейтрализация кислотных центров цеолитов, образующихся при восстановлении M^{2+} , введенных в кристаллический алюмосиликат катионным обменом. Без нейтрализации H^+ -центров основным продуктом реакции является изопропилацетат.

Активность и селективность предложенных катализаторов существенно зависит от типа и состава цеолитного компонента.

С использованием уксусной кислоты, меченой ^{18}O , установлено [12], что механизм реакции ацетоксилирования может включать образование в качестве интермедиата аллилового спирта, при взаимодействии которого с CH_3COOH получается аллилацетат. Предложенная [14] схема протекания окислительного взаимодействия C_3H_6 , CH_3COOH и O_2 хорошо объясняет, по утверждению авторов, промотирующее действие ацетата калия.

Обнаружен промотирующий эффект от введения рения в реакции окислительного ацетоксилирования пропилена в аллилацетат [15, 16]. Реакцию проводили при атмосферном давлении, температуре 180 °С, отношении $C_3H_6 : AcOH : O_2 = 2 : 1 : 0,5$ и скорости подачи кислоты 2 ч^{-1} .

Введение рения повышало активность катализатора в 1,5 раза. Наибольшей активностью обладал биметал-

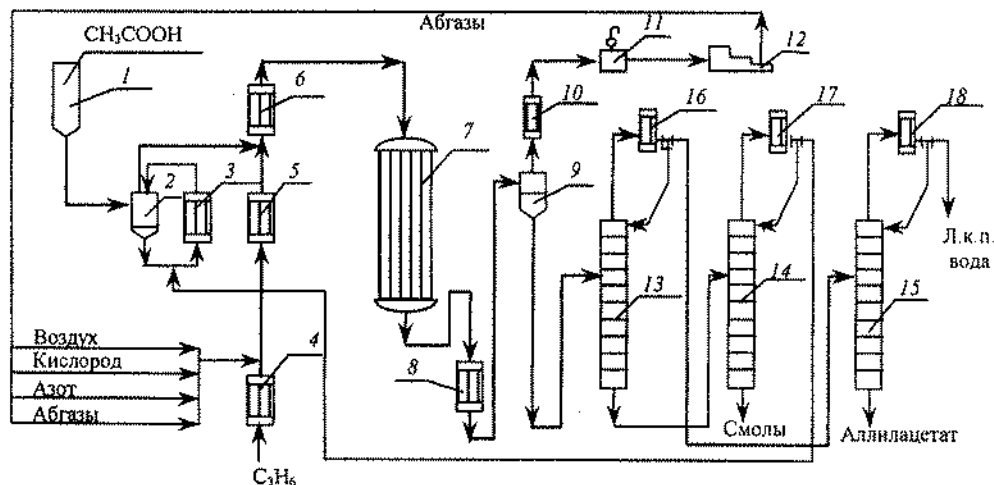
лический катализатор с соотношением $Pd:Re = 1$, приготовленный из перрената аммония. Высказано предположение о том, что увеличение активности катализатора связано с эффектом взаимодействия оксидов рения с поверхностью носителя при приготовлении катализаторов. Это взаимодействие зависит также от степени дегидроксилирования поверхности при термических обработках перед восстановлением катализатора.

Исследуя реакцию окислительного ацетоксилирования, И.И. Моисеев и соавт. [17–23] обнаружили, что эта реакция катализируется также гигантскими кластерами палладия, например $Pd_{561}Phen_{30}(OAc)_{18}$, $Pd_{561}Phen_{60}O_{60}(PF_6)_{60}$ и другими, где *Phen* – фенантролин.

Кинетика и механизм ацетоксилирования пропилена на гетерогенных катализаторах описаны в работах [24–28]

В отличие от общепринятой точки зрения о том, что основная и побочные реакции протекают на твердой поверхности катализатора, в работе [25] показано, что реакция ацетоксилирования пропилена протекает в жидкой фазе (расплав $AcOH-AcOK$), заполняющей поры носителя, а побочная – главным образом окисление пропилена до CO_2 – на твердой поверхности, и покрытой расплавом.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о том, что окислительное ацетоксилирование пропилена включает образование промежуточных π -аллильных комплексов палладия, для которых характерна высокая реакционная способность атомов водорода у концевой углерода вступая в реакцию с кислородом, они образуют аллилацетат. Дискутируется вопрос о природе активных центров. Показано [26], что на поверхности гетерогенного катализатора в ходе реакции образуется активная форма, в которой палладий находится в степени промежуточной валентности между 0 и +2, при этом активная форма возникает только при наличии в композиции $AcOK$.



Принципиальная технологическая схема парофазного процесса – получения аллилацетата из пропилена и уксусной кислоты: 1 – емкость CH_3COOH ; 2, 9 – сепараторы; 3, 4, 5 – испарители; 6 – перегреватель; 7 – реактор; 8, 10, 16, 17, 18 – водяные холодильники; 11 – буферная емкость; 12 – компрессор; 13, 14, 15 – ректификационные колонны. Л.к.п. – легко кипящие примеси

И.И. Моисеевым высказано предположение о том, что гетерогенное окислительное ацетоксилирование пропилена происходит с участием кластеров палладия, в состав которых входят ацетат-ионы, вероятно, облегчающие активацию кластером кислорода [28]. Предложен вероятный механизм реакции.

Таким образом, в результате проведенного комплекса исследований по окислительному ацетоксилированию пропилена солями палладия в газовой фазе были получены все необходимые данные, которые легли в основу создания опытного и опытно-промышленного производства алилацетата и сделало этот мономер доступным для широкого использования в качестве исходного для многочисленных синтезов. Принципиальная технологическая схема получения алилацетата из пропилена и уксусной кислоты на гетерогенном катализаторе изображена на рисунке. Синтез алилацетата осуществляется в кожухотрубном реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора при давлении 6–8 кг/см² и температуре 180–200 °С. Парогазовая смесь реагентов вместе с газами рецикла через систему теплообменников 3, 5, 6 поступает в верхнюю часть реактора. Выходящая из нижней части реактора смесь охлаждается, газ и сконденсировавшиеся продукты разделяют в сепараторе 9, после чего газы компримируются и возвращаются в цикл. Жидкие продукты реакции из сепаратора 9 поступают через промежуточный сборник в колонну 13, в которой алилацетат, вода и легкокипящие примеси отгоняют от уксусной кислоты. Дистиллят этой колонны направляют в колонну 15 для выделения товарного алилацетата, а из кубового остатка в колонне 14 выделяют уксусную кислоту, которую после смешения со свежей кислотой возвращают в реактор.

Полученный алилацетат содержит 98–99 % основного вещества. Без дополнительной очистки его можно использовать для дальнейшей переработки.

Процесс получения алилацетата из пропилена и уксусной кислоты по описанной выше технологии полностью отработан на опытной и опытно-промышленной установках. Его несомненными достоинствами являются простота технологического оформления, высокая избирательность, доступность сырья и практически полное отсутствие сточных вод. Техничко-экономическая оценка свидетельствует о высокой экономической эффективности разработанного процесса. Получение алилацетата этим методом в промышленном масштабе осуществляется уже более 30 лет.

Немаловажное достоинство описанного выше метода получения алилацетата – его экологическая безопасность, так как алилацетат не содержит никаких вредных примесей, в частности хлора, а получаемые из него при дальнейшей переработке алилиловый спирт, глицидол, глицерин и их эфиры являются

самыми экологически чистыми и поэтому рекомендуется использовать их неограниченно во всех отраслях, включая пищевую, медицинскую, фармацевтическую и парфюмерную промышленности.

Особый интерес среди продуктов, получаемых из алилацетата, представляют алилиловый спирт, глицидол, глицерин, дихлоргидрин глицерина, эпихлоргидрин, ацетопропилацетат, ацетопропиловый спирт, метилциклопропилкетон, эфиры глицерина, алилглицидиловые эфиры и другие, которые благодаря данному методу получения алилацетата нашли новое широкое применение. Более подробно о синтезах органических соединений на основе алилацетата и областях их применения изложено в статье [29].

Потребность в продуктах, получаемых на основе алилацетата, исчисляется десятками тысяч тонн, поэтому для обеспечения народного хозяйства этими продуктами было бы целесообразно создать единый комплекс, включающий производство алилацетата мощностью 100–150 тыс. т в год и ряд установок по его переработке в ценные химические продукты. Создание комплекса процессов на основе алилацетата несомненно позволит повысить эффективность производства этих продуктов, а также с минимальными затратами удовлетворить потребность в них многих отраслей народного хозяйства. Эффективность процессов в таком комплексе увеличивается на 20–25 %.

1. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К., Докл. АН СССР, 1960, 130 (4), 377.
2. Белов А.П., Пек Г.Ю., Моисеев И.И., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, (12), 2204.
3. Белов А.П., Дис... канд. хим. наук, Москва, 1967.
4. Пат. ФРГ. 1793366, 1968; 1911178, 1970; 2165738, 1972; Пат. США. 3670014, 1972.
5. Kunugi T., Bull. Jap. Petrol Inst., 1970, 12, 97.
6. Хчяян Х.Е., Федорова Н.М., Самтер Л.Н. и др., Хим. пром-сть, 1978, (4), 266.
7. Хчяян Х.Е., Самтер Л.Н., Федорова Н.М. и др., Сб. тр. ВНИИОС, Москва, ЦНИИТЭНефтехим, 1978, 57.
8. Федорова Н.М., Иоффе А.Э., Дармоньян П.М. и др., Хим. пром-сть, 1983, (3), 5.
9. Хчяян Х.Е., Федорова Н.М., Дармоньян П.М. и др., Там же, 1980, (5), 275.
10. Миначев Х.М., Нефедов О.М., Харламов В.В. и др., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1981, (7), 1490.
11. Миначев Х.М., Нефедов О.М., Харламов В.В. и др., Там же, 1983, (12), 2688.
12. Миначев Х.М., Нефедов О.М., Харламов В.В. и др., Там же, 1985, (6), 1253.

13. Миначев Х.М., Харламов В.В., Старостина Т.С., *Кинетика и катализ*, 1990, **31** (3), 630.
14. Миначев Х.М., Старостина Т.С., Харламов В.В. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1993, (10), 1721.
15. Миначев Х.М., Харламов В.В., Ряшенцева М.А., *Там же*, 1988, (12), 2674.
16. Ряшенцева М.А., *Успехи химии*, 1998, **67** (2), 175.
17. Стромнова Т.А., Кузьмина Л.Г., Варгафтик М.Н. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1978, (3), 720.
18. Варгафтик М.Н., Стромнова Т.А., Ходашова Т.С. и др., *Там же*, 1980, (7), 1690.
19. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Моисеев И.И., *Кинетика и катализ*, 1981, **22** (4), 951.
20. Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Нефедов О.М., Моисеев И.И., *Там же*, 1982, **23** (2), 376.
21. Загородников В.П., Варгафтик М.Н., Кочубей Д.И. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1989, (4), 849.
22. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., *Успехи химии*, 1990, **59** (12), 1931.
23. Варгафтик М.Н., Козицына Н.Ю., Черкашина Н.В. и др., *Кинетика и катализ*, 1998, **39** (6), 806.
24. Tujimoto K., Kunugi T., *J. Jap. Petrol. Inst.*, 1974, **17** (9), 739.
25. Политанский С.Ф., Варгафтик М.Н., Шкитов А.М. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1979, (8), 1913.
26. Политанский С.Ф., Шкитов А.М., Харламов В.В., *Там же*, 1981, (7), 1479.
27. Миначев Х.М., Нефедов О.М., Харламов В.В. и др., *Там же*, 1981, (7), 1490.
28. Моисеев И.И., *Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы*, Новосибирск, 1980.
29. Григорьев А.А., Кацман Е.А., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 27.

Поступила в редакцию 05.02.2002 г.

Одержання алілацетату ацетоксилюванням пропілену

А.О. Григор'єв

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

Стаття присвячено одержанню алілацетату ацетоксилюванням пропілену оцтовою кислотою за наявності катализатора – солей паладію. Визначено оптимальні умови процесу. Створено промислове виробництво алілацетату. Розроблено методи одержання декількох багатотоннажних продуктів на його основі.

Reciency of allylacetate by acetoxylation of propylene

A. Grigoriev

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

Article is dedicated to reciency of allylacetate by oxidizing acetoxylation of propylene by an acetic acid, with catalyzation by salts of palladium. Optimum conditions of process have been determined. The industrial production of allylacetate has been created. Methods of reception of some large-tonnage products on its basis have been developed.

УДК 665.59

© 2003

Термодинамічні закономірності утворення аренів із вуглеводневих газів

С.С. Абаджев, Л.В. Баб'як, О.М. Мацук, В.У. Шевчук

Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс (380-322)74-41-43

Проведено термодинамічний аналіз реакцій ароматизації газоподібних алканів та алкенів з одночасним утворенням водню або метану. Визначено умови, за яких реакції не мають термодинамічних обмежень, а також досягається високий ступінь рівноважного виходу цільових продуктів з урахуванням температурно-го інтервалу стабільної роботи висококремнеземистих цеолітових катализаторів.

Термодинамічні закономірності реакцій ароматизації (дегідроциклізації) алканів і алкенів із числом атомів C_6 і більше ґрунтовно вивчено [1, 2]. На висококремнеземистих цеолітах ($SiO_2/Al_2O_3 = 12-140$ і більше) нижчі ацени (в основному бензол, толуол, ксилоли) утворюються також із газоподібних вуглеводнів. Під час перетворення алкенів і алканів C_7-C_4 на цих катализаторах крім аренів утворюються рідкі алкани і циклоалкани, водень, кокс і газоподібні вуглеводні зі значною кількістю метану. Катализатори стабільно працюють в інтервалі температур до 900 К [3-6].

У роботах [7, 8] наведено значення зміни енергії Гібса і вказано температури, за яких можливий перебіг реакцій ароматизації вуглеводнів C_7-C_4 . Однак термодинамічні закономірності цих реакцій в літературі описано недостатньо.

Для здійснення процесу одержання аренів із вуглеводневих газів доцільно визначити умови, за яких реакції не мають термодинамічних обмежень, а також досягається високий ступінь рівноважного виходу цільових продуктів з урахуванням інтервалу температур стабільної роботи висококремнеземистих цеолітових катализаторів.

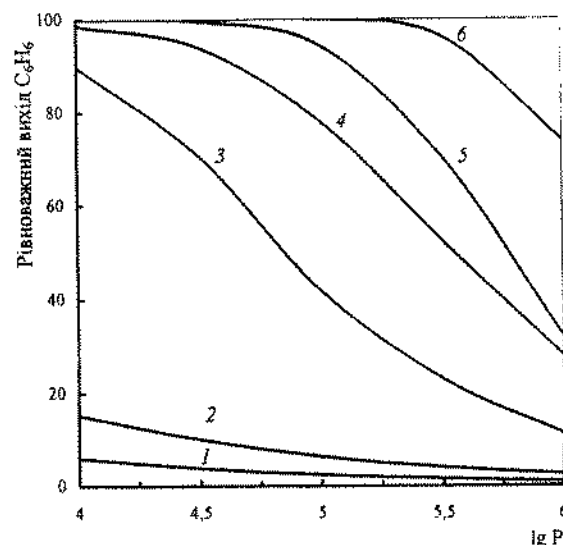
Утворення аренів з алканів та алкенів має супроводжуватися одночасним утворенням водню або алкану з вищим співвідношенням Н/С у складі молекули, ніж у вихідному вуглеводні. Найстабільнішим вуглеводнем за цих температур є метан.

У цій роботі проведено термодинамічний аналіз реакцій ароматизації газоподібних алканів та алкенів з одночасним утворенням водню або метану. Рівноважний склад сумішей розраховували, беручи до уваги значення енергії Гібса для різних температур [1, 2].

Результати термодинамічних розрахунків ароматизації вуглеводнів C_1-C_4 з одночасним утворенням водню наведено у таблиці та на рисунку. Як видно, для заданих температур і тисків рівноважні ступені перетворення алканів з утворенням бензолу або толуолу чи ксилолу близькі. Під час перетворення алкенів досягаються найвищі рівноважні виходи ксилолів. Реакції

утворення аренів з усіх вуглеводнів C_1-C_4 , за винятком етилену, ендотермічні. Відповідно, з підвищенням температури збільшуються виходи аренів.

Для практичної оцінки можна прийняти, що реакція не має термодинамічних обмежень, коли ступінь перетворення вихідного компонента понад 99 %. Для газоподібних алканів температура, за якої досягається зазначений ступінь перетворення, зменшується в ряду метан – етан – пропан – бутан. Утворення бензолу з метану не лімітується досягненням рівноваги лише в інтервалі дуже високих температур (≥ 1500 К). За температури 900 К і атмосферного тиску вихід бензолу становить 6,33 %, для тиску 10^4 Па – 15,3 %. Реакція ароматизації етану за атмосферного тиску не має термодинамічних обмежень за температури вище 1200 К. Однак за цього тиску достатньо високі рівноважні виходи аренів (~78 %) досягаються вже за температури 900 К.



Залежність рівноважного виходу бензолу під час перетворення алканів C_1-C_3 від тиску за різної температури: 1 – CH_4 за 800 К; 2 – CH_4 за 900 К; 3 – C_2H_6 за 800 К; 4 – C_2H_6 за 900 К; 5 – C_3H_8 за 800 К; 6 – C_3H_8 за 900 К

Результати термодинамічних розрахунків реакцій ароматизації газоподібних вуглеводнів за атмосферного тиску

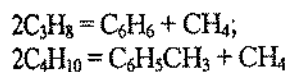
Реакція	Температура, за якої ступінь перетворення $\geq 99,0\%$	Температура, за якої $\Delta G = 0$	Рівноважні ступені перетворення вуглеводнів (%) за температури, К																	
			300	400	500	600	700	800	900	1000										
$6C_4H_6=C_6H_6+9H_2$	>1500	1328	0	0	0,01	0,14	0,70	2,42	6,33	13,50										
$3C_2H_6=C_6H_6+6H_2$	>1135	848	0	0,02	0,38	3,00	13,67	41,89	78,16	94,40										
$7C_2H_6=2C_7H_8+13H_2$	>1210	858	0	0,02	0,44	3,25	13,85	39,01	78,89	91,21										
$2C_3H_6=C_6H_6+5H_2$	>866	722	0	0,06	1,16	9,75	49,90	94,45	99,57	99,95										
$7C_3H_6=3C_7H_8+16H_2$	>884	715	0	0,09	1,61	12,32	54,25	93,61	99,29	99,89										
$8C_3H_6=3C_8H_{10}+17H_2$	>970	743	0	0,09	1,46	10,02	40,88	83,93	97,32	99,46										
$3C_4H_{10}=2C_6H_6+9H_2$	>760	670	0	0,08	1,86	18,40	88,30	99,78	99,99	100,00										
$7C_4H_{10}=4C_7H_8+19H_2$	>760	655	0	0,15	2,92	26,19	91,31	99,72	99,98	100,00										
$2C_4H_{10}=C_8H_{10}+5H_2$	>805	673	0	0,16	2,79	21,52	80,44	98,79	99,89	99,99										
$3C_2H_4=C_6H_6+3H_2$	<860	1500	100,00	99,97	99,87	99,70	99,47	99,18	98,87	98,55										
$7C_2H_4=2C_7H_8+6H_2$	<830	1500	100,00	100,00	99,96	99,85	99,60	99,17	98,57	97,80										
$2C_3H_6=C_6H_6+3H_2$	>630	332	50,96	86,83	96,45	98,71	99,41	99,67	99,80	99,86										
$3C_4H_6=2C_6H_6+6H_2$	>530	408	7,34	62,93	97,78	99,81	99,97	99,99	100,00	100,00										
$7C_4H_6=4C_7H_8+12H_2$	>420	281	78,82	98,41	99,77	99,94	99,98	100,00	100,00	100,00										
$2C_4H_6=C_8H_{10}+3H_2$	>274	200	99,18	99,69	99,85	99,91	99,94	99,96	99,97	99,97										

800
тис)
мак
рату
перс
незк
ні в
юп
тил
пер
реал
пін
ням
дан
дос
тем
ети
тор
жен
I
ним
знач
виді
не м
виш
I
сокс
висс
оде
виш
нів
тах
від
рахс
увс
ції
єтьс
обм
зопс

У разі зниження тиску до 10^4 Па і температури до 800 К вихід аренів дорівнює 90 %. За атмосферного тиску реакції утворення нижчих аренів із пропану не мають термодинамічних обмежень в інтервалі температур вище 800 К. Ці температури знаходяться в температурному інтервалі стабільної роботи висококремнеземистих цеолітових каталізаторів. Високі рівноважні виходи аренів із пропану і бутанів (~80 %) досягаються за температури вище 750 К.

Задані рівноважні виходи аренів із пропілену і бутілену досягаються за значно (на 300 К) нижчих температур, ніж з пропану та бутану. Для екзотермічної реакції утворення бензолу з етилену рівноважний ступінь перетворення вихідного компонента з підвищенням температури зменшується. Як видно з наведених даних, за атмосферного тиску реакція не лімітується досягненням термодинамічної рівноваги в інтервалі температур нижче 900 К. Отже, під час перетворення етилену на висококремнеземистих цеолітних каталізаторах арили утворюються без термодинамічних обмежень.

Реакції утворення аренів з алканів C_3-C_4 з одночасним утворенням метану термодинамічно можливі за значно нижчих температур, ніж реакції ароматизації з виділенням водню. Реакції



не мають термодинамічних обмежень за температури вище 300 К.

Експериментальні дослідження показали, що на висококремнеземистих цеолітових каталізаторах досить високі виходи нижчих аренів із газоподібних алкенів одержано за температур вище 600 К, з алканів C_3-C_4 — вище 800 К. Під час перетворення газоподібних алканів C_3-C_4 на висококремнеземистих цеолітах у продуктах реакції співвідношення водень:арени знаходиться від 0,1 до 0,13 [9], що близько до співвідношення, розрахованого за стехіометрією реакції ароматизації з утворенням водню. Очевидно, що реакція ароматизації цих вуглеводнів з утворенням метану не відбувається, не зважаючи на відсутність термодинамічних обмежень. Ймовірно, що метан, який міститься у газоподібних продуктах реакції, утворюється в резуль-

таті побічних реакції крекінгу вихідних вуглеводнів або продуктів реакції.

Під час перетворення алкенів за температури 620–720 К у продуктах реакції масове співвідношення водень:арени знаходиться в межах від 0,03 до 0,04 [6, 10] і є значно нижчим, ніж під час перетворення алканів. Очевидно, що утворення аренів з алкенів супроводжується переважно одночасним утворенням алкану меншої молекулярної маси, зокрема метану.

1. Введенский А.А., *Термодинамические расчеты нефтехимических процессов*, Ленинград, Гостоптехиздат, 1960.

2. Жоров Ю.М., *Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля, природного газа*, Москва, Химия, 1995.

3. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А., *Успехи химии*, 1983, 52 (12), 1823.

4. Миначев Х.М., Дергачев А.А., *Там же*, 1990, 59 (9), 1522.

5. Мацяк О.М., Дзіх І.П., Абаджев С.С., Шевчук В.У., *Экотехнология и ресурсосбережение*, 1994, 5/6.

6. Баб'як Л.В., Дзіх І.П., Абаджев С.С., Шевчук В.У., *Каталітична ароматизація пропілену на висококремнеземистих цеолітах ЦВМ та ЦВН*, Деп. ДНТБ України № 133-Ук93, Київ, 1993.

7. Albery R.A., *J. Phys. Chem.*, 1994, 87.

8. Дорогочинский А.З., Проскурин А.Л., Овгаров С.Н. и др., *Ароматизация низкомолекулярных парафиновых углеводородов на цеолитных катализаторах*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1989.

9. Dzikh I.P., Matsyak O.M., Babyak L.V., Shevchuk V.U. et al., *The thesis II Int. Conf. Catalysis and Adsorption in fuel Processing and Environmental Protection Szklarska Poremba (Poland)*, 1996, 75.

10. Babyak L.V., Matsyak O.M., Shevchuk V.U. et al., *The thesis of Third European Congress on Catalysis "Europacat-III"*, Krakow, 1997, 261.

Надійшла до редакції 2.12.2002 р.

Термодинамические закономерности образования аренов из углеводородных газов

С.С. Абадзев, Л.В. Бабьяк, А.М. Мацяк, В.У. Шевчук

*Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (380-322)74-41-43*

Проведен термодинамический анализ реакций ароматизации газоподобных алканов и алкенов с одновременным образованием водорода или метана. Определены условия, при которых реакции не имеют термодинамических ограничений, а также достигается высокая степень равновесного выхода целевых продуктов с учетом температурного интервала стабильной работы высококремнеземных цеолитовых катализаторов.

Thermodynamic regularities of arenes formation from carbhydrated gases

S.S. Abadzhev, L.V. Babyak, A.M. Matsyak, V.U. Shevchuk

*National University "Lvivska Polytechnica",
12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (322) 74-41-43*

Thermodynamic analysis of aromatization reaction of similar alkanes and alkenes with simultaneous hydrogen or methane formation have been conducted. Conditions, under which reactions have no thermodynamic restriction and high yield of an expedient products is reached due to silicon containing zeolite catalysts have been determined.

Окиснення ацетальдегіду в розчині кластеру $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$

С.Л. Гладій^а, М.К. Старчевський^а, Ю.А. Паздерський^а, Н.С. Караман^б, В.Л. Старчевський^б,
М.Н. Варгафтік^в, І.І. Моїсєєв^в

^аБориславський НДЦ "Синтез",

Україна, 82300 Борислав, вул. Трускавецька, 125; факс (03248) 4-13-69;

^бНаціональний університет "Львівська політехніка",

Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс (380-322) 74-41-43;

^вІнститут загальної та неорганічної хімії ім. М.С. Курнакова РАН,
Російська Федерація, 117907 Москва, Ленінський просп.; факс (095) 954-12-79

В оцтовокислому розчині кластеру $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ ацетальдегід окиснюється і утворюються оцтовий ангідрид та оцтова кислота. Продукти реакції утворюються шляхом нерадикальних окиснювальних перетворень субстрата. Визначений кінетичний ізотопний ефект (КІЕ) ($KIE_1 = V_0(CH_3CHO) / V_0(CD_3CDO) = 7,8 \pm 0,1$) дає змогу зробити висновок, що стадія лімітування окиснення ацетальдегіду включає розрив зв'язку С-Н α -вуглецевого атома координованого альдегіду з утворенням на поверхні кластеру ацильного фрагмента $CH_3C^* = O$. Атака координованого ацильного ліганду $CH_3C^* = O$ молекулою оцтової кислоти спричиняє утворення оцтового ангідриду. Взаємодія координованого ацильного ліганду з молекулою води приводить до утворення оцтової кислоти.

Розчин оцтового альдегіду в оцтовій кислоті, який містить $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$, за 0,1 МПа та 293–313 К активно поглинає кисень. Основними продуктами окиснення ацетальдегіду є оцтовий ангідрид та оцтова кислота.

Склад продуктів окиснення істотно залежить від величини конверсії субстрату, температури та вмісту води у вихідній реакційній суміші (таблиця). Так, якщо мас. доля H_2O вихідної реакційної суміші дорівнює 0,2 %, за 303 К основним продуктом реакції є оцтовий ангідрид.

Окиснення ацетальдегіду в $AcOH$ за наявності кластеру $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ (0,1 МПа; 303 К; $[CH_3CHO]_0 = 1,38$ моль/дм³; $[H_2O]_0 = 0,06$ моль/дм³)

Температура, К	Концентрація кластеру $C \cdot 10^3$, моль/дм ³	Початкова швидкість поглинання O_2 $V_0 \cdot 10^3$, моль/(дм ³ ·хв)	Час реакції, хв	Склад реакційного середовища	
				Продукт	$C \cdot 10^3$, М
293	7,12	2,53	120	(Ac) ₂ O	256,0
				AcOH	36,0
				H ₂ O	312,0
				CH ₃ CHO	844,0
303	6,60	4,68	120	(Ac) ₂ O	494,0
				AcOH	113,0
				H ₂ O	550,0
				CH ₃ CHO	280,0
303 (1,1 М H ₂ O)	6,64	4,75	120	(Ac) ₂ O	240,0
				AcOH	680,0
				H ₂ O	1350,0
				CH ₃ CHO	216,0
313	6,02	9,20	60	(Ac) ₂ O	430,0
				AcOH	393,0
				H ₂ O	442,0
				CO ₂	8,0
				CH ₄	8,0
				CH ₃ CHO	50,0

Підвищення температури знижує вихід ангідриду та збільшує вихід кислоти. На кривій нагромадження продуктів реакції індукційний період відсутній (рис. 1).

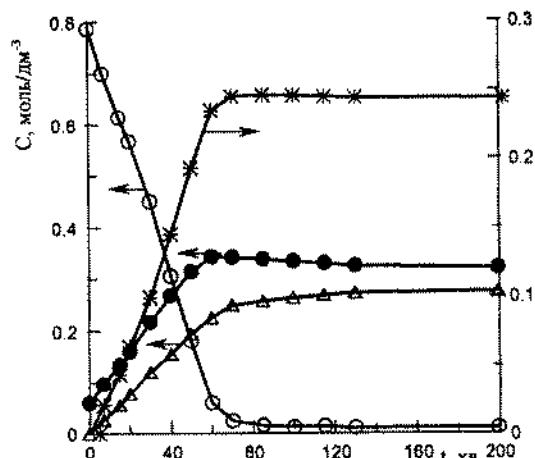


Рис. 1. Кінетичні криві витрати оцтового альдегіду (○), утворення оцтового ангідриду (*), оцтової кислоти (Δ) та води (●) за 313 К, $[I] = 6,6 \cdot 10^{-5}$ М

Відомо, що окиснення ацетальдегіду за наявності комплексів перехідних металів (Co та Cu) відбувається за радикальним механізмом із проміжним утворенням надоцтової кислоти та радикалів CH_3CO , CH_3COOO , [1–4].

Наші дані вказують на те, що у розчинах $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ в $AcOH$ окиснення ацетальдегіду відбувається за нерадикальним механізмом. Нами йодометрично не виявлено надоцтову кислоту чи інші пероксидні сполуки у робочих розчинах у межах чутливості методу аналізу (в концентраціях вищих за 10^{-5} моль/дм³), тоді як під час окиснення альдегідів за ради-

кальним механізмом концентрація надкислоти звичайно досягає 0,1–0,2 моль/дм³ [1–4].

Реакції, що відбуваються за участю радикальних інтермедіатів, дуже чутливі до наявності інгібіторів окиснення [1]. Нами показано, що введення 1,2·10⁻⁶ моль/дм³ гідрокінону в реакційне середовище (у розчин оцтового альдегіду в AcOH), що містить кластер, помітно не змінює швидкість поглинання кисню чи швидкість, характер нагромадження та співвідношення продуктів реакції.

Отримані нами дані узгоджуються з результатами, робіт [5, 6], в яких описано каталіз обриву ланцюгів окиснення органічних сполук гігантським кластером Pd₅₆₁Phen₆₀(OAc)₁₈₀.

Наведені результати дають змогу припустити, що за наявності Pd₅₆₁Phen₆₀(OAc)₁₈₀ ацетальдегід окиснюється в оцтову кислоту та оцтовий ангідрид без участі вільнорадикальних інтермедіатів.

Додаткові дані щодо механізму каталізованого Pd₅₆₁Phen₆₀(OAc)₁₈₀ окиснення ацетальдегіду було отримано після визначення значень кінетичного ізотопного ефекту (КІЕ).

$$\text{КІЕ} = V_0(\text{CH}_3\text{CHO})/V_0(\text{CD}_3\text{CDO}) = 7,8 \pm 0,1.$$

Значення КІЕ, яке істотно більше за одиницю, дає змогу зробити висновок, що лімітуюча стадія має містити розрив зв'язку С–Н α-вуглецевого атома альдегіду. При цьому утворюється координований фрагмент CH₃C*–O. Реакції останнього, координованого на поверхні кластеру, з молекулами води чи оцтової кислоти приводять до утворення відповідно оцтової кислоти та оцтового ангідриду.

Координований з кластером ліганд CH₃CHO* здатний рівноважно десорбуватися з поверхні кластерного ядра з утворенням молекули ацетальдегіду.

Припущенням щодо зворотної сорбції альдегіду можна також пояснити той факт, що залежність швидкості реакції (1) від концентрації альдегіду описується кривою з "насиченням" (рис. 2).

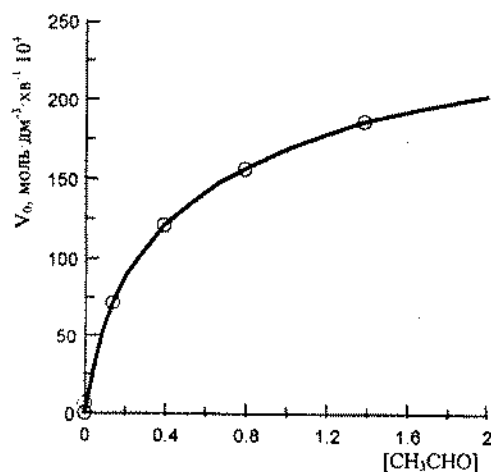
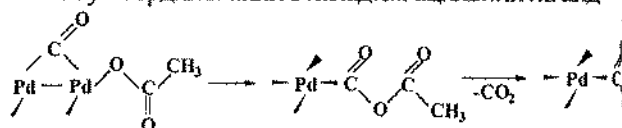


Рис. 2. Залежність початкової швидкості V_0 (моль/(дм³·хв)) окиснення оцтового альдегіду (CH₃CHO, моль/дм³) від його концентрації за температури 313 К, [I] = 6,6·10⁻⁵ М

Це зумовлено зворотністю десорбції фрагмента CH₃CHO* з поверхні кластеру. Збільшення концентрації ацетальдегіду в зовнішньому реакційному середовищі супроводжується рівноважним збільшенням концентрації фрагмента CH₃CHO*. Проте разом з останнім блокує активні центри на поверхні кластера, що зменшує доступ до них молекул оцтової кислоти та води.

Додатковим підтвердженням запропонованого механізму стали одержані І.І. Моїсєєвим та співавторами [7–9] результати вивчення внутрішньосферних перетворень лігандів під час термолізу карбонільних комплексів Pd(I) та взаємодії отриманих продуктів із спиртами, водою та карбоновими кислотами.

Зокрема, було показано, що в ході внутрішньосферних окисно-відновних перетворень карбонільного комплексу паладію [Pd(CO)(OAc)]₂ ацетатна група трансформується у координований з паладієм ацильний ліганд



У результаті реакції ацильного комплексу з оцтовою кислотою утворився оцтовий ангідрид. Продукт гідролізу ацильного комплексу була оцтова кислота.

На відміну від результатів роботи [8], нами в реакційній суміші не зафіксовано діацетилю – продукт рекомбінації двох ацильних груп усередині координаційної сфери кластеру. Проте це пояснюється тим, і внаслідок стеричних утруднень, які існують на поверхні гігантських кластерів паладію, координація двох ацильних груп на одному активному центрі є малоймовірною.

1. Маслов С.А., Блюмберг Э.А., *Успехи химии*, 1971, **45** (2), 303–328.

2. Левуш С.С., *Укр. хим. журн.*, 1985, **51** (1), 1208–1211.

3. Sheldon R.A., Kochi J.K., *Oxid. and Comb. Rev.*, 1973, **5**, 135.

4. Манаков М.Н., Шиман А.А., Лебедев Н.Н. и др., *Нефтехимия*, 1979, **19** (5), 789–794.

5. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н. др., *Каталіз і нефтехімія*, 2001, (7), 17.

6. Ковтун Г.О., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н. др., *Доп. НАН України*, 2001, (8), 133–137.

7. Стромнова Т.А., Тихонова Н.Ю., Шубочкин Л.И. и др., *Координац. химия*, 1993, **19** (6), 450–456.

8. Чернышева Т.В., Стромнова Т.А., Варгафтик М.Н. и др., *Докл. академии наук РАН*, 1996, **348** (6), 780–782.

9. Чернышева Т.В., Стромнова Т.А., Варгафтик М.Н. и др., *Изв. Акад. наук. Сер. хим.*, 1996, (10), 2456–2459.

Окисление ацетальдегида в растворе кластера $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$

С.Л. Гладий^а, М.К. Старчевский^а, Ю.А. Паздерский^а, Н.С. Караман^б, В.Л. Старчевский^б,
М.Н. Варгафтик^в, И.И. Моисеев^в

^аБориславский НИИ "Синтез",

Украина, 82300 Борислав, ул. Трускавецкая, 125; факс (03248) 4-13-69;

^бНациональный университет "Львовская политехника",

Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс (380-322)74-41-43;

^вИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Российская Федерация, 117907 Москва, Ленинский просп.; факс (095) 954-12-79

В уксуснокислом растворе кластера $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ ацетальдегид окисляется и образуется уксусный ангидрид и уксусная кислота. Продукты реакции образуются путем нерадикальных окислительных превращений субстрата. Определенный кинетический изотопный эффект (КИЭ) ($KIE_1 = V_{\alpha}(CH_3CHO)/V_{\alpha}(CD_3CDO) = 7,8 \pm 0,1$) позволяет сделать вывод, что лимитирующая стадия окисления ацетальдегида включает разрыв связи C-H α -углеродного атома, координированного альдегида с образованием на поверхности кластера ацильного фрагмента $CH_3C^* = O$. Атака координированного ацильного лиганда $CH_3C^* = O$ молекулой уксусной кислоты вызывает образование уксусного ангидрида. Взаимодействие координированного ацильного лиганда с молекулой воды приводит к образованию уксусной кислоты.

Oxidation of Acetic Aldehyde in the solution of cluster $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$

S.L. Hladiy^a, M.K. Starchevsky^a, Yu.A. Pazdersky^a, N.S. Karaman^b, V.L. Starchevsky^b,
M.N. Vargaftic^c, I.I. Moiseev^c

^aSynteZ Boryslav Research Institute,

Truskavetska 125, 82300 Boryslav, Ukraine, Fax: (03248) 4-13-69;

^bLvivska Polytekhnik National University,

12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (0322) 74-10-91;

^cN.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninsky prosp., 119991, Moscow, Russian Federation, Fax: (095) 954-12-79

In the acetic acid solution of the cluster $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ acetaldehyde is oxidised by oxygen forming acetic anhydride and acetic acid. The reaction products are formed through non-radical route. The determined kinetic isotopic effect value (KIE) ($KIE_1 = V_{\alpha}(CH_3CHO)/V_{\alpha}(CD_3CDO) = 7,8 \pm 0,1$) implies the break of C-H bond at the α -carbon atom as a limiting stage of the process. In this way the activated acyl particles ($CH_3C^* = O$) are yielded of the cluster surface $CH_3C^* = O$. Being attacked by the outer molecules of acetic acid this ligand $CH_3C^* = O$ produces acetic anhydride. When molecules of water penetrate the reaction area acetic acid is formed.

Вплив органічних добавок на елементарні стадії процесу каталітичного окиснення циклогексану

В.В. Реутський, Ю.Р. Мельник, В.Л. Старчевський

Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (322) 74-41-43

Досліджено процес розкладання гідропероксиду циклогексану за наявності каталізаторів на основі стеарату кобальту і краун-ефірів. Встановлено вплив температури процесу і природи краун-ефіру на швидкість розкладання гідропероксиду. Визначено псевдомомолекулярну константу розкладання гідропероксиду циклогексану та константу рівноваги комплексу каталізатор-пероксид і константу його розкладання.

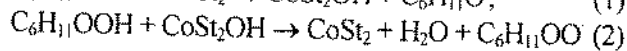
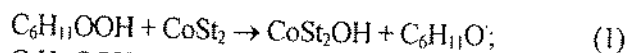
Сучасні дослідження показують, що найефективнішими у процесі окиснення циклогексану є каталітичні системи, які поряд із солями металів змінної валентності містять сполуки, які можуть бути електронно-донорними чи електронно-акцепторними лігандами [1, 2].

Нами досліджено процес окиснення циклогексану за наявності каталітичних систем, які поряд із сіллю металу змінної валентності містять сполуки, які є електронно-донорними лігандами, а саме: краун-ефіри (КЕ) 15-краун-5, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6, дибензо-18-краун-6 і полігліколи – поліетиленгліколи і поліпропіленгліколи з різними молекулярними масами. Характер впливу електронно-донорних домішок (КЕ і полігліколів) на процес рідиннофазного гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану описано в роботах [1, 3].

З метою з'ясування механізму дії подібних каталітичних систем на процес окиснення циклогексану нами було досліджено стадію виродженого розгалуження, яка відбувається розкладанням гідропероксиду циклогексану (ГПЦГ) за наявності каталітичних систем, що містять КЕ.

Вивчення розкладання ГПЦГ у циклогексані проводили за температури 335 і 348 К. Концентрація каталізатора – стеарату кобальту (СК) – становила $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л за мольного співвідношення компонентів каталітичної системи СК:КЕ = 5:1. Серед КЕ досліджено дибензо-18-краун-6 (ДБКР) і діазо-18-краун-6 (ДАКР). Розкладання ГПЦГ проводили у термостатованому скляному реакторі барботажного типу із зворотнім холодильником в атмосфері аргону. Використання СК при вивченні розкладання ГПЦГ пояснюється тим, що ця сіль не має кислотних залишків нафтенних кислот з різною молекулярною масою, як нафтенат кобальту.

Під час окиснення ЦГ за наявності СК розкладання ГПЦГ відбувається за такими основними реакціями:



Ці реакції найвагомніше впливають на склад продуктів і загальну швидкість процесу окиснення.

У початковий період ГПЦГ розкладається швидко, потім процес сповільнюється. Це пов'язано з переходом Co^{+2} у Co^{+3} , який менш активний в реакції розкладання гідропероксиду, а також із встановленням рівноваги між окисненою та відновленою формами каталізатора.

За нашими даними витрати ГПЦГ було побудовано напівлогарифмічні анаморфози у координатах $\ln[\text{ГПЦГ}] - t$ і за тангенсом кута нахилу прямої було розраховано псевдомомолекулярну константу швидкості розкладання ГПЦГ k_0 . Потім було обчислено початкову швидкість розкладання ГПЦГ W_0 :

$$\ln[\text{ГПЦГ}] = -k_0 t + \ln[\text{ГПЦГ}]_0; \quad (3)$$

$$W_0 = -\frac{d[\text{ГПЦГ}]}{dt} = k_0 \cdot [\text{ГПЦГ}]_0, \quad (4)$$

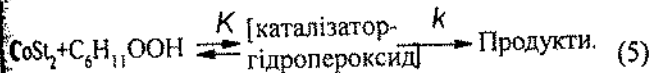
де k_0 – псевдомомолекулярна константа швидкості розкладання ГПЦГ, s^{-1} ; $[\text{ГПЦГ}]_0$ – початкова концентрація ГПЦГ, моль/л.

З даних, наведених у табл. 1, видно, що швидкість розкладання ГПЦГ із ростом початкової концентрації ГПЦГ для всіх каталітичних систем зростає. Для максимальної початкової концентрації ГПЦГ, яку використовували для дослідження (0,045–0,047 моль/л) у середовищі циклогексану, співвідношення швидкостей розкладання його за наявності каталітичних систем СК–ДБКР:СК–ДАКР:СК становило відповідно 1,47:1,14:1,00. З цього можна зробити висновок про те, що каталітичні кількості ДБКР і ДАКР прискорюють стадію виродженого розгалуження процесу окиснення циклогексану за високої концентрації ГПЦГ. За низької початкової концентрації ГПЦГ наявність КЕ, навпаки, зменшує псевдомомолекулярну константу розкладання ГПЦГ. Ймовірно, це можна пояснити тим, що під час розкладання ГПЦГ з початковою його високою концентрацією утворюється більше радикалів, які у подальшому можуть індукувати розкладання ГПЦГ.

Таблиця 1. Розкладання ГПЦГ за наявності СК та каталітичної системи СК-КЕ ([СК] = 5·10⁻⁴ моль/л; мольне співвідношення [СК]:[КЕ] = 5:1; T = 335 К)

Катализатор	Початкова концентрація ГПЦГ, моль/л	Псевдомонномолекулярна константа швидкості розкладання ГПЦГ, k _p ·10 ³ , с ⁻¹	Початкова швидкість розкладання ГПЦГ, W ₀ ·10 ⁵ моль/(л·с)
СК	0,013	2,8	3,6
СК-ДБКР	0,047	1,0	4,7
	0,013	2,2	2,9
	0,047	1,5	7,1
	0,011	1,8	2,0
	0,045	1,2	5,4

Відомо, що у процесі розкладання ГПЦГ утворюється проміжний комплекс каталізатор-гідропероксид:



Кінетичне рівняння розкладання ГПЦГ, згідно з цією схемою, має такий вигляд:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{K \cdot k \cdot [\text{СК}]_0} \cdot \frac{1}{[\text{ГПЦГ}]} + \frac{1}{k \cdot [\text{СК}]} \quad (6)$$

Під час розкладання ГПЦГ за 335 К константа розкладання комплексу *k* у ряді СК:СК-ДБКР:СК-ДАКР зростає у співвідношенні 1,0 : 1,2 : 3,0. У цьому самому ряді зменшується константа розкладання ГПЦГ *k_p* (*k_p* = *k*·*K*): співвідношення *k_p* становить 3,6 : 2,5 : 1,0 (табл. 2). Це пов'язано зі значним зменшенням (за наявності ДАКР навіть на порядок) константи рівноваги комплексу каталізатор-гідропероксид.

За температури 348 К константа розкладання комплексу *k* зростає для системи СК-ДАКР порівняно зі СК у 19 разів. При цьому константа розкладання ГПЦГ *k_p* залишалася приблизно сталою.

Таблиця 2. Константи розкладання ГПЦГ за наявності СК та каталітичних систем СК-КЕ ([СК] = 5·10⁻⁴ моль/л; [СК]:[КЕ] = 5:1

T, К	Добавка	k·10 ⁵ , с ⁻¹	K, л/моль	k _p ·10 ³ , л/(моль·с)
335	—	5,5	130,3	7,2
	ДБКР	13,8	20,5	2,8
	ДАКР	16,7	12,0	2,0
348	—	5,8	54,2	3,2
	ДАКР	112,0	3,10	3,5

Примітка. *k_p* = *k*·*K* – константа розкладання ГПЦГ; *k* – константа розкладання комплексу каталізатор-гідропероксид; *K* – константа рівноваги.

За температури 335 К для каталітичних систем СК:СК-ДБКР:СК-ДАКР співвідношення констант рівноваги *K* становило 10,8 : 1,7 : 1,0, за 348 К співвідношення констант рівноваги *K* за наявності СК та СК-ДАКР – 17,5 : 1,0. Отримані результати підтверджуються літературними даними: під час введення електронно-донорних лігандів зменшується константа рівноваги комплексу CoL_x – ROOH і зростає константа розкладання комплексу [4].

Таким чином, за наявності КЕ під час каталітичного розкладання ГПЦГ зменшується його сумарна константа розкладання. При цьому константа розкладання проміжного комплексу зростає, а константа рівноваги зменшується на порядок. Однаковий якісний ефект спостерігається як для ДАКР, так і для ДБКР. Величина цього ефекту залежить від умов проведення процесу та від природи КЕ у складі каталітичної системи. З урахуванням того, що у разі використання каталітичних систем НК-СПФСК зменшується концентрація ГПЦГ за умов одночасного зменшення сумарної константи розкладання ГПЦГ [5], а каталітичних систем НК-КЕ збільшується концентрація ГПЦГ за одночасного зменшення сумарної константи розкладання ГПЦГ, можна припустити, що під час застосування електронно-донорних сполук утворення цільових продуктів (ЦОЛ і ЦОН) в основному відбувається внаслідок розкладання гідропероксиду, тоді як під час використання електронно-акцепторних сполук – через пероксидні радикали RO₂, минаючи стадію утворення і розкладання ГПЦГ.

Розпадання гідропероксидів шляхом їх координації на молекулах комплексних каталізаторів пов'язують з можливістю перенесення надлишкової електронної густини з центрального іону на гідропероксид. Збільшення електронної густини на активному центрі каталізатора за рахунок адсорбції донорів електронів сприяє збільшенню частки радикального розпадання гідропероксиду за реакцією (2).

Отже, використання добавок вищевказаних сполук є ефективним чинником, який дає змогу активно впливати на кінетичні закономірності та селективність утворення цільових продуктів окиснення циклогексану, що значно поліпшує технологічні показники процесу. Проведені дослідження розкривають великі можливості цілеспрямованого створення нових перспективних каталітичних та ініціованих систем для процесів окиснення.

1. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М., *Доп. НАН України*, 2001, (1), 154–157.

2. Мокрий Є.М., Лудін А.М., Реутський В.В., *Доп. АН України*, 1993, (7), 99–103.

3. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М., *Вопросы химии и хим. технологии*, 2001, (2), 102–105.

4. Тменов Д.Н., Лысухо Т.В., Щербина Ф.Ф., 3-я Всесоюз. конф. по жидкофазн. окислению органических соединений, Тез. докл., Минск, 1975, 145.

5. Лудін А.М., *Дис. ... канд. техн. наук*, Львів, 1994.

Надійшла до редакції 24.03.2003 р.

Влияние органических добавок на элементарные стадии процесса каталитического окисления циклогексана

В.В. Реутский, Ю.Р. Мельник, В.Л. Старчевский

*Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (322) 74-41-43*

Исследован процесс разложения гидроперекиси циклогексана в присутствии катализаторов на основе стеарата кобальта и краун-эфиров. Установлено влияние температуры процесса и природы краун-эфира на скорость разложения гидроперекиси. Определена псевдомномолекулярная константа разложения гидроперекиси циклогексана, а также константа равновесия комплекса катализатор-гидроперекись и константа его разложения.

Influence of the organic additives on unit steps of process of catalytic oxidation of cyclohexane

V. Reutsky, Ju. Melnyk, V. Starchevsky

*National University "Lvivska Polytechnica",
12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (322) 74-41-43*

The process of the decomposition of hydroperoxide cyclohexil has been investigated in the presence of catalysts on the basis of stearate of a cobaltous and crown-ethers. The temperature effect of process and nature crown-ethers on speed of decomposition of hydroperoxide has been established. The pseudo-monomolecular constant of decomposition of hydroperoxide cyclohexil has been determined, as well as equilibrium constant of a complex the catalyst – hydroperoxide and constant of his decomposition.

УДК 6

Г
ролу
суд:
об'є
спол
вирс
Бови
го, Р
слід
вови
Осо
речо
прир
бруд
дані
мута
Нин
вадж
ню
скол
Г
водс
нові
силь
ють
різн
тим
Г
кші
тур.
ки я
Г
для
кові
лук
вані
орт
про
шк

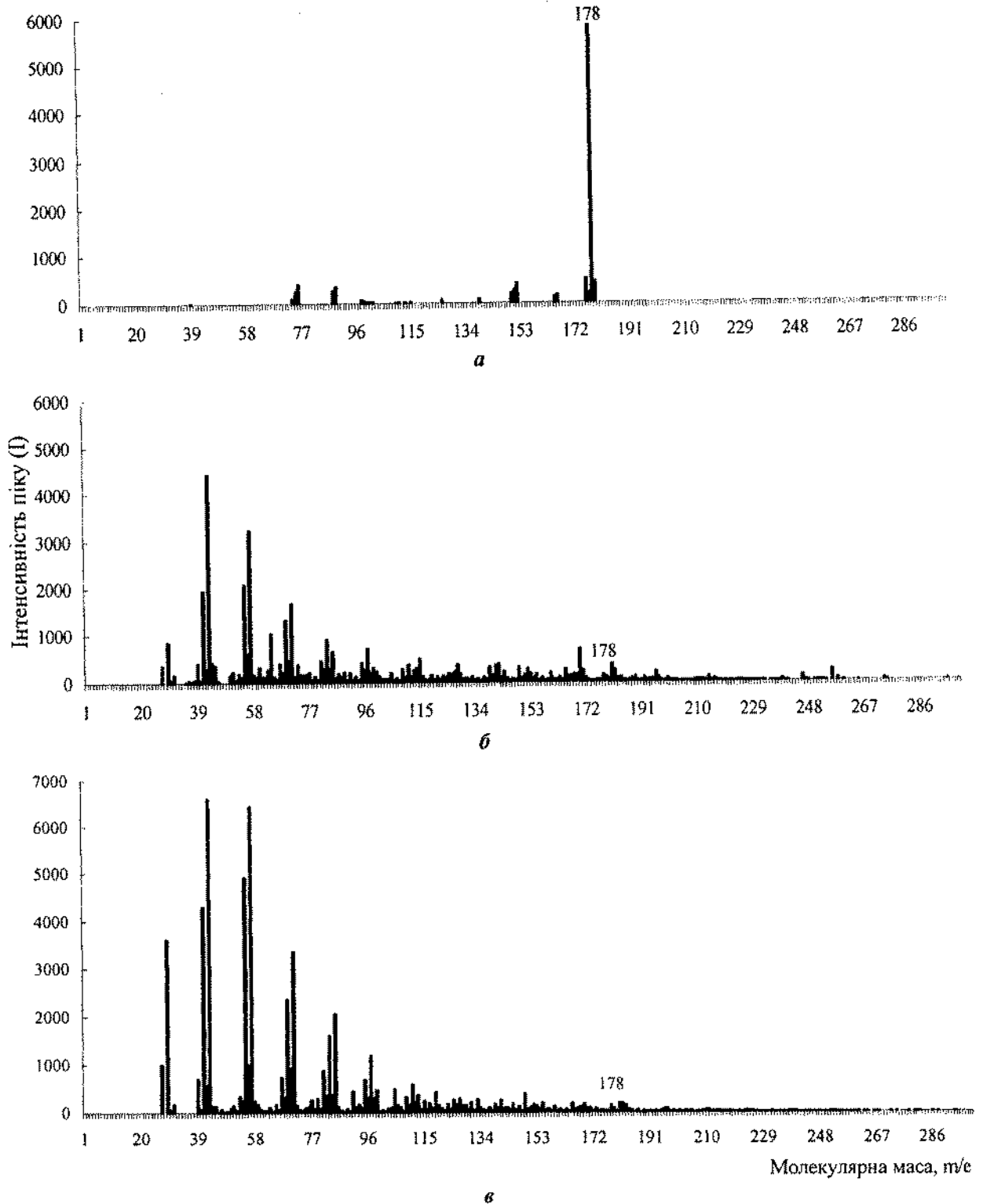


Рис. 1. Мас-спектри екстрактів із культурального середовища з фенантrenom після інкубації культури *P. fluorescens* 3: а – контроль (без культури), б – на 4-ту добу інкубації, в – на 6-ту добу інкубації

І
льн
сло
інку
ву
стру
зумі
ної
води
відо
кар
М
дій
209
спек
геми
юни
прог
дам
прог

У
висо
Рзеи
Д
куль
спек
вищ
пи за
бувал
моле
пи ві
вали
П
ня ц
спек
льно
пук і
резул
но д
у пр
у сер
нисе.
резул
біотр
нант
ну (і
дигі
вірні
fluor
В
десі
логів
нафт
лежи

РАНс та його метаболіти екстрагували з культурального середовища гексаном, хлороформом і чотирихлористим вуглецем. Культуральне середовище після інкубування бактерій з фенантrenom зливали у ділільну воронку ВДЗ, додавали 30 мл розчинника і добре струшували протягом 10–15 хв. Після цього залишали суміш на 30–40 хв для відстоювання і розділення водної фази та елюату. Екстрагування з водної фази проводили тричі з додаванням по 10 мл розчинника, елюат відокремлювали, змішували і сушили безводним (прожарним за температури 300 °С) сульфатом натрію.

Мас-спектральний аналіз продуктів метаболізму здійснювали за допомогою мас-спектрометра LKB-2091 (Швеція). Варіант введення зразка на мас-спектральний аналіз – використання обігрівальної системи методом безпосереднього введення зразків до юного джерела. Ідентифікацію та визначення вмісту продуктів розкладання фенантрену проводили за методами мас-спектрального аналізу нафтових фракцій, продуктів нафтопереробки та нафтохімії [13, 14].

Результати та їх обговорення

У наших попередніх дослідженнях [15] виявлено високу деструктивну активність ізольованого штаму *Pseudomonas fluorescens* 3 щодо фенантрену.

Для вивчення шляхів біодеструкції фенантрену культурою *P. fluorescens* 3 було застосовано метод мас-спектрального аналізу елюату культурального середовища на 4-ту та 6-ту доби інкубації. Мас-спектри знімали за температури від 100 до 250 °С, після чого підсумовували їх та здійснювали структурно-груповий аналіз, молекулярно-масовий розподіл гомологів і обчислювали відносний вміст можливих метаболітів, які утворювалися під час процесу біодеструкції фенантрену.

Перетворення фенантрену за 4 і 6 дб культивування штаму *P. fluorescens* 3 представлено на рис. 1. Зі спектрограм видно, що зміни фенантрену у культуральному середовищі відбуваються у бік утворення сполук із меншою молекулярною масою. Отримані нами результати мас-спектрального аналізу було використано для ідентифікації окремих сполук, які утворювалися у процесі метаболізму досліджуваного штаму бактерій у середовищі з фенантrenom. Відповідно до масових чисел виявлених проміжних сполук і з урахуванням результатів, наведених у літературних джерелах щодо біотрансформації РАНс [5–9], зокрема руйнування фенантрену шляхом утворення 1,2-дигідроксифенантрену (рис. 4), 3,4-дигідроксифенантрену (рис. 5) чи 9,10-дигідроксифенантрену (рис. 6), запропоновано найімовірніші шляхи деструкції цієї сполуки культурою *P. fluorescens* 3.

Визначено, що метаболіти, які утворюються у процесі біотрансформації фенантрену, належать до гомологів таких сполук: олефінових, бензольних, інданів, нафталінів, аценафтенів, флуоренів і фенантренів. Залежно від терміну інкубування штаму *P. fluorescens* 3 у

середовищі М9 з фенантrenom структурно-груповий склад метаболітів у культуральному середовищі значно змінювався. Так, встановлено (рис. 2), що на 4-ту добу інкубації олефінові сполуки становили 19,3 %, бензольні – 10, індани (тетраліни) – 2,6, нафталінові – 11,4, аценафтенові – 10,9, флуоренові – 3,6, фенантренові – 2 %.

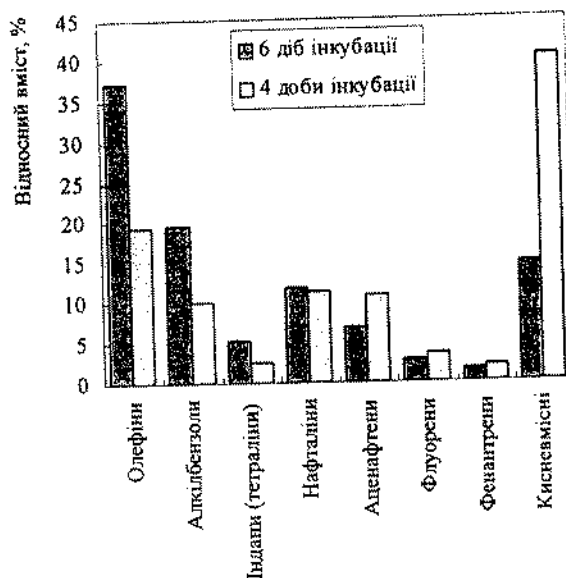


Рис. 2. Відносний вміст метаболітів, які утворюються під час росту культури *Pseudomonas fluorescens* 3 у середовищі з фенантrenom протягом 4 і 6 дб

Значну частину серед виявлених метаболітів становили кисневмісні похідні ароматичних та аліфатичних вуглеводнів, такі, як спирти, альдегіди і кетони нормальної та розгалуженої структури – 40,2 % від загальної кількості утворених метаболітів (органічних кислот).

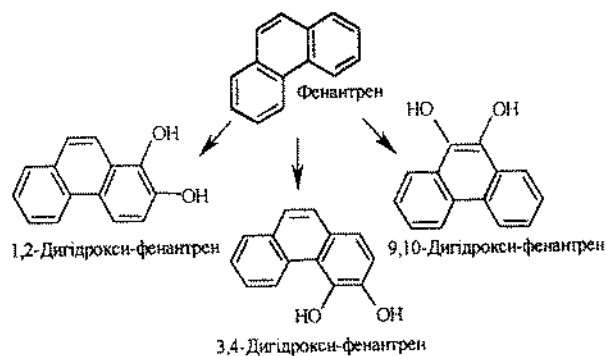


Рис. 3. Сполуки, які можуть утворюватись на початкових стадіях біодеструкції фенантрену в аеробних умовах

На 6-ту добу інкубації штаму *P. fluorescens* 3 склад метаболітів у культуральному середовищі змінюється в бік збільшення кількості гомологів бензолу та олефінів.

Визначено, що на цей час кількість олефінів становила 37,3 %. Концентрації бензольних сполук і гомологів інданів (тетралінів) збільшилися майже вдвічі – 19,5 і 5,2 % відповідно. Нафталінів виявлено 11,9 %, аценафтенів – 6,8, флуоренів – 2,8 і фенантренів – 1,6 %. Вміст кисневмісних вуглеводнів (спирти, альдегіди, кетони) у зразку зменшився порівняно зі зразками 4-ї доби інкубації і становив 14,9 %.

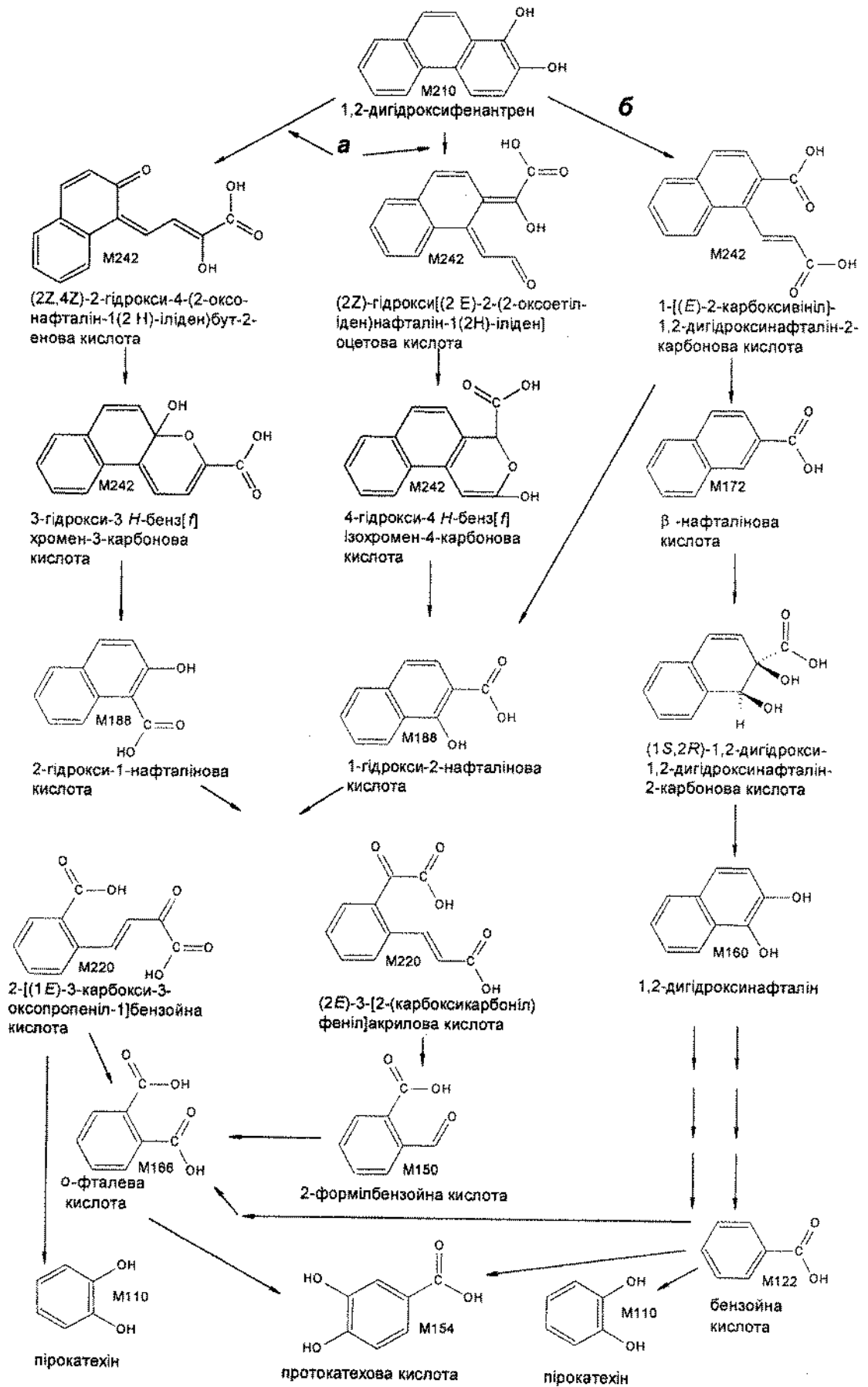


Рис. 4. Запропонований шлях біодеструкції фенантрени через утворення (а) гідроксинафтоїної кислоти чи (б) β-нафтоїної кислоти і 1,2-дигідроксинафталіну. Тут і на рис. 5–7: М – молекулярна маса

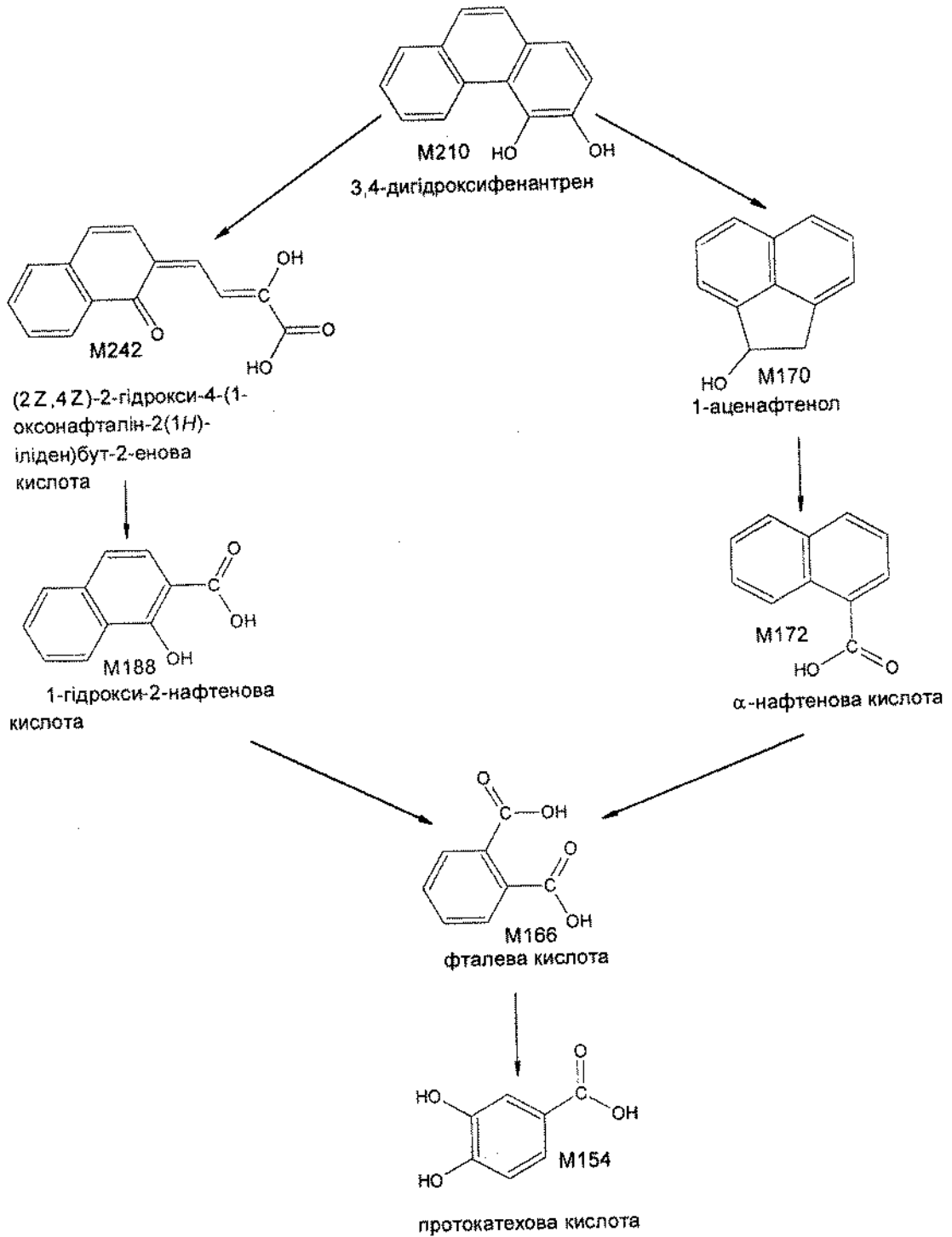


Рис. 5. Біодеструкція фенантрєну шляхом утворєня 1-аценафтенолу і α-нафтойної кислоти.

) β-нафтойної

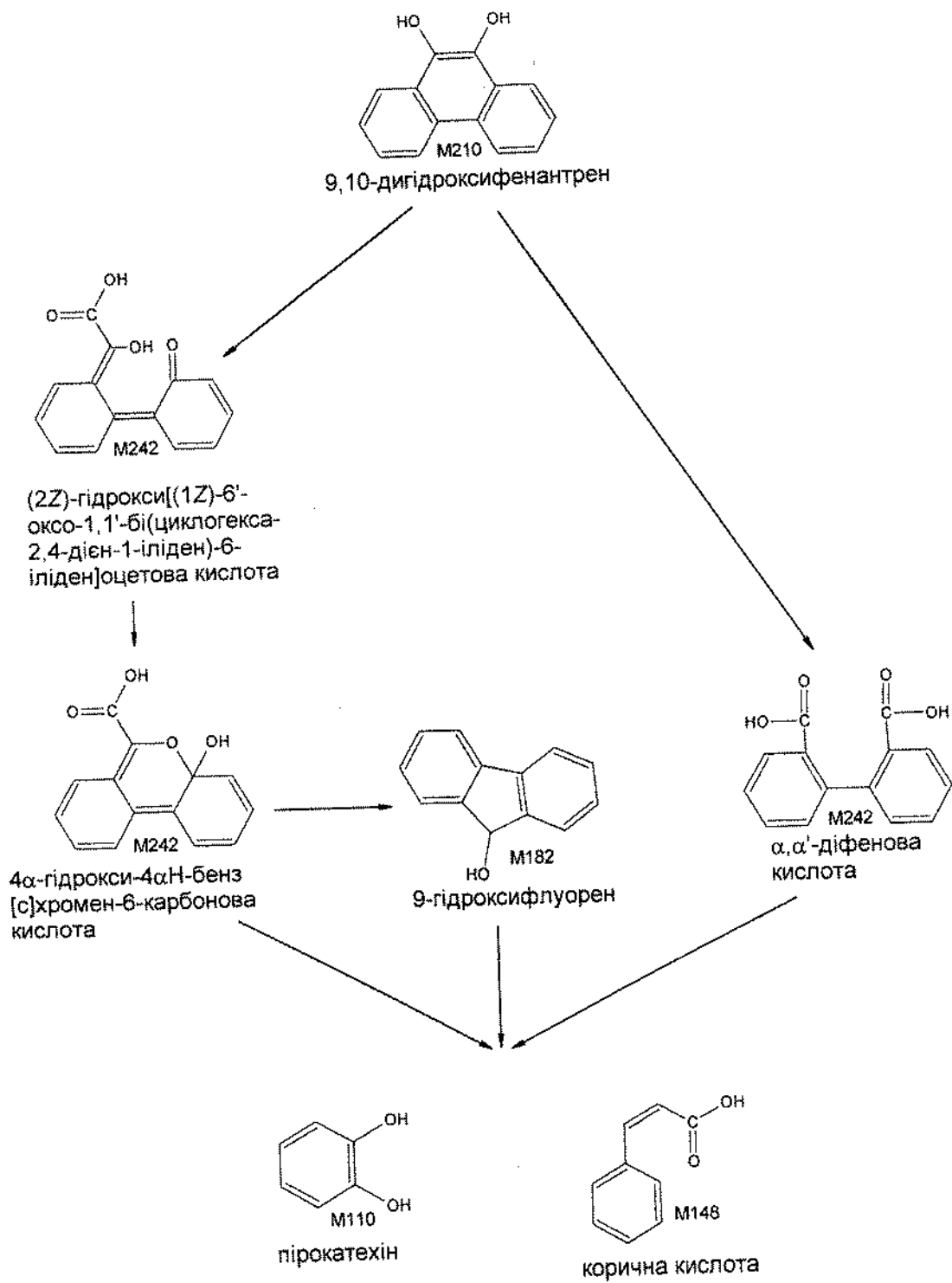


Рис. 6. Біодеструкція фенантрєну через утворення пірокатехїну та коричнеї кислоти



1-гідроксил

4-кі

Рис.

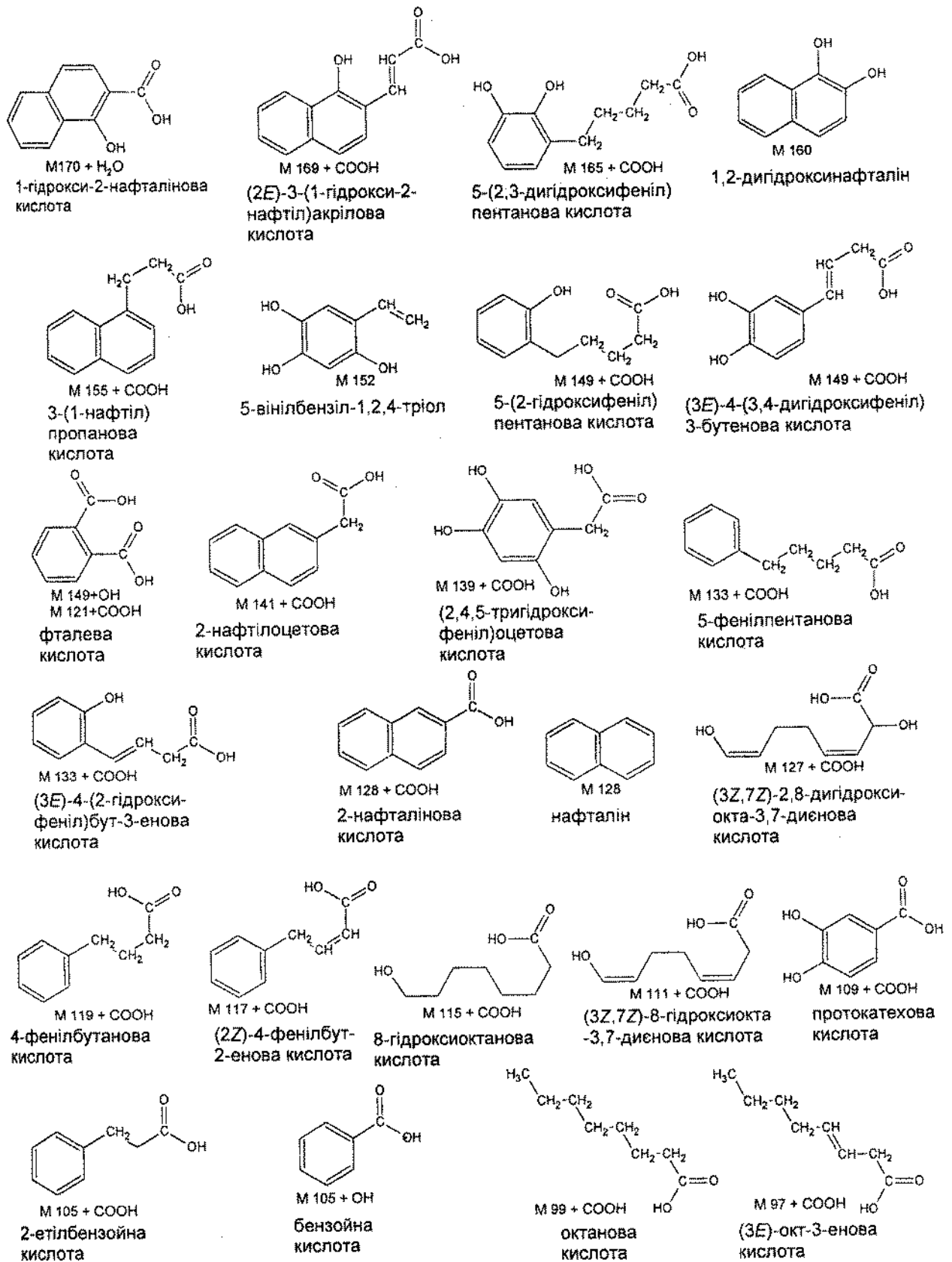


Рис. 7. Вірогідні сполуки, наявні в культуральному середовищі під час інкубації культури *P. fluorescens* 3 з фенантреном

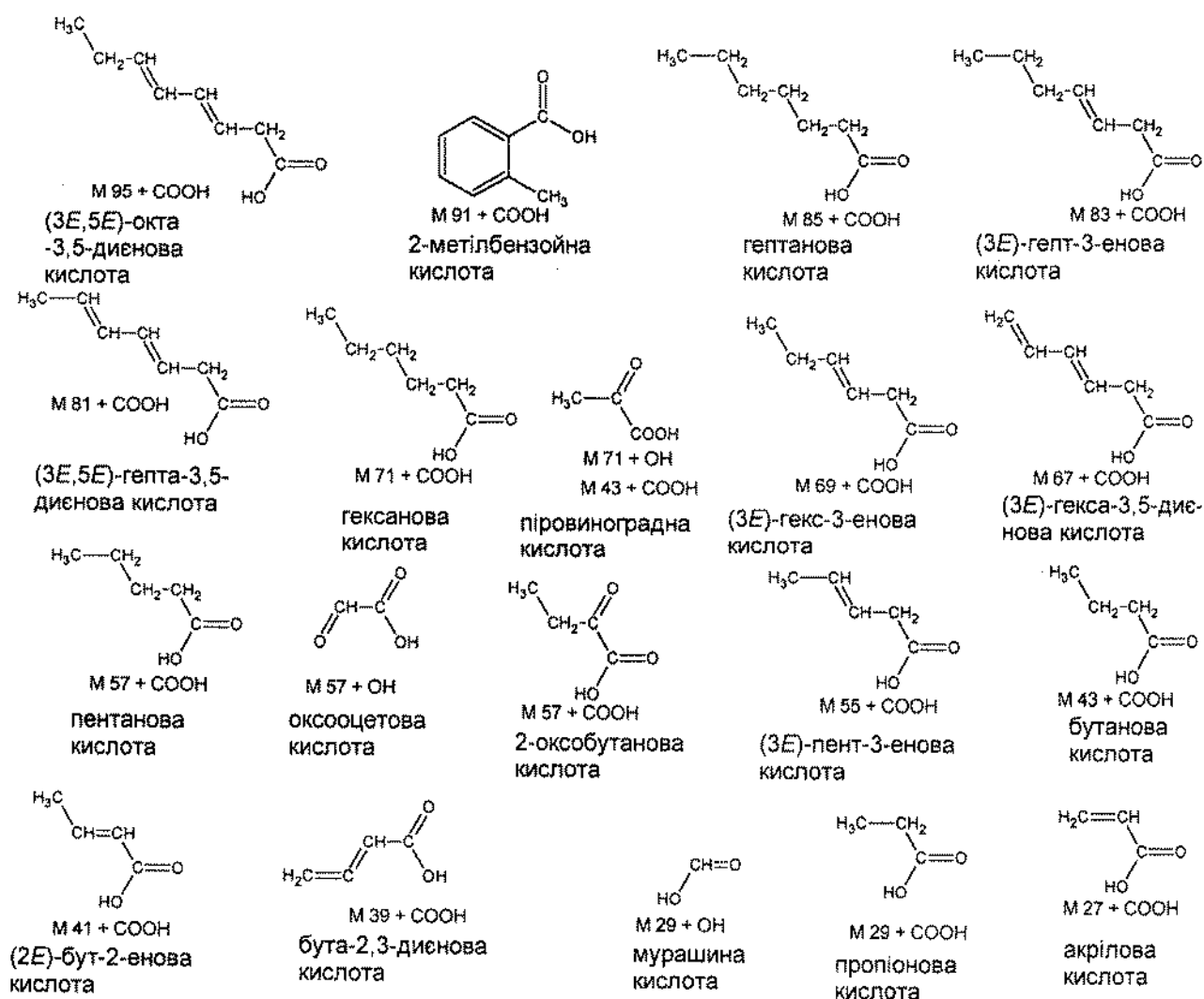


Рис. 7. (Продовження) Вірогідні сполуки, наявні в культуральному середовищі після інкубації культури *P. fluorescens* 3 з фенантреном

З літератури відомо [5–9], що біодеструкція РАНх відбувається через утворення дигідродіолів. У випадку з фенантреном в процесі бактеріального метаболізму можливе утворення таких дигідродіолів: 1,2-дигідроксифенантрону, 3,4-дигідроксифенантрону, 9,10-дигідроксифенантрону (рис. 3). Відповідно подальші перетворення можуть проходити за трьома різними шляхами (рис. 4–6), а саме: через 1,2-дикарбоксинафталін чи β -нафтоїну кислоту і 1,2-дигідроксинафталін до утворення протокатехової кислоти (рис. 4); через 1-гідрокси-2-нафтоїну кислоту чи 1-аценафтенол і α -нафтоїну кислоту до утворення протокатехової кислоти (рис. 5); через діфенову кислоту чи [(2Z)-hydroxy[(1Z)-6'-oxo-1,1'-bi(cyclohexa-2,4-dien-1-ylidene)-6-ylidene]acetic acid] до утворення коричної кислоти і пірокатехіну.

Відповідно до запропонованих шляхів розкладання фенантрону, зазначені дигідродіольні сполуки піддаються подальшому перетворенню на речовини, які втрачають ароматичну структуру у своїй будові

та залучаються до циклу трикарбонових кислот, де відбувається їх перетворення на вуглекислий газ і воду.

Згідно з результатами маспектрометричних досліджень запропоновано вірогідні проміжні сполуки, які утворюються під час інкубації штаму *P. fluorescens* 3 з фенантреном (рис. 7).

Якісний аналіз органічних кислот здійснювали з характеристичними іонами $(\text{M}-\text{COOH})^+$, $(\text{M}-\text{OH})^+$, $(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^+$, які утворюються під час обробки зразка на мас-спектрометрі, де М – молекулярна маса [14].

Проаналізувавши метаболіти (рис. 7), ми дійшли висновку, що процес аеробної деструкції фенантрону культурою *P. fluorescens* 3 спрямовано насамперед на гідроксилування ароматичного кільця, що призводить до поляризації молекули фенантрону і робить раніше нерозчинну у воді речовину доступною для бактеріальної клітини. Подальше окиснення утворених дигідродіолів супроводжується розривом ароматичного кільця і зміщенням електронної хмари до

утвореної карбоксильної групи, що послаблює зв'язок між $-R-COOH$ і ароматичним кільцем. Завдяки цьому відбувається відщеплення кислотного радикалу й утворення знов-таки дигідродіолів з меншою молекулярною масою. Ненасичені органічні кислоти, які утворюються під час цього процесу, також гідроксинуються і в решті-решт залучаються до циклу трикарбонових кислот.

Робота виконувалась за рахунок часткового фінансування з бюджетних коштів Міністерства освіти і науки України.

1. Головлева Л.А., Финкельштейн З.И., Баскуннов Б.П. и др., *Микробиология*, 1995, 64 (2), 197.
2. Пунтус Ф.И., Филонов А.Е., Кошелева И.А., *Там же*, 1997, 66 (2), 269.
3. Суворовцева Э.Г., Ивойлов В.С., Беляев С.С., *Там же*, 1997, 66 (1), 78.
4. Балашов С.В., Боронин А.М., *Там же*, 1996, 65 (5), 627.
5. Балашова Н.В., Кошелева И.А., Филонов А.Е., *Там же*, 1997, 66 (4), 488.
6. Gibson D.T., V. Subramanian, Ed. by D. T. Gibson, *Marcel Dekker, Inc.*, New York, 1984.

7. Grifoll M., Selifonov S.A., Gatlin Ch.V., Chapman P.J., *Appl. Environ. Microbiol.*, 1995, 61 (10), 3711.
8. Poyedinok N., Belan M., Grishchenko G., *Biotechnol. Lett.*, 1995, 17 (11), 1273.
9. Kasuga K., Nojiri H., Yamane H., Omori T., *Water Sci. and Technol.*, 1997, 36 (10), 9.
10. Vander Meer, J.R., Vos W.M. de Harayama S., Zehnder A.J.B., *Microbiol. Rev.*, 1992, 56 (4), 677.
11. Дмитренко Г.Н., Клямар О.В., Сорока Я.М., Гвоздяк П.И., *Хімія і технологія води*, 1998, 20 (3), 325.
12. Маннатис Т., Фрич Э., Сембрук Дж., *Молекулярное клонирование*, Москва, Мир, 1984.
13. Полякова А.А., *Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей*, Москва, Недра, 1973.
14. Полякова А.А., *Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений*, Москва, Химия, 1983.
15. Сорока Я.М., Самойленко Л.С., Гвоздяк П.И., *Мікробіол. журн.*, 2001, 63 (3), 65.

Надійшла до редакції 21.05.2003 р.

Мас-спектральное исследование микробной деструкции фенантрена

Я.М. Сорока^а, Л.С. Самойленко^а, Н.И. Павленко^б, В.П. Кухарь^б, Н.И. Выхрестюк^в, П.И. Гвоздяк^в

^аИнститут коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Украина, 03680 Киев, просп. Академика Вернадского, 42; факс: (044) 452-02-76;

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

^вУкраинский научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА", Украина, 03680 Киев, просп. Академика Палладина, 46; факс: (044) 424-32-75

Исследовано біологічну деструкцію фенантрена культурою *Pseudomonas fluorescens* 3. Методом мас-спектрального аналізу визначені ймовірні структури сполучень, утворених в процесі метаболізму. Предложено наиболее вероятные пути разложения фенантрена.

Mass-Spectral Investigation of Microbiological Degradation of Phenantrene

Ya.M. Soroka^a, L.S. Samoilenko^a, M.I. Pavlenko^b, V.P. Kukhar^b, M.I. Vykhrystiuk^c, P.I. Gvozdyak^c

^aInstitute of Colloid and Water Chemistry NAS of Ukraine, 42, Vernadsky prosp., Kyiv, 03680, Ukraine, Fax: (044) 452-02-76;

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

^cUkrainien Scientific-Research Institute of Oil Refining industry "MASMA", 46, acad. Palladin prosp., Kyiv, 03680, Ukraine, Fax: (044) 424-32-75

The biological degradation of phenantrene by culture *Pseudomonas fluorescens* 3 has been investigated. By means of mass-spectrum analysis the probable metabolites have been determined. The pathways of biological phenantrene degradation have been proposed.

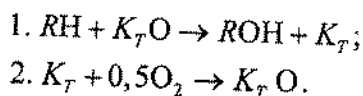
Вплив ступеня відновлення Fe-Te-Mo-O-катализатора, промотованого BaCl₂, на його каталітичні властивості в реакції окиснення олефінів C₄

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, С.В. Майкова, Л.В. Бажан

Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380-322)74-41-43

Досліджено вплив ступеня відновлення Fe-Te-Mo-O-катализатора окиснення олефінів C₄, промотованого різними солями Ba²⁺, на його каталітичні властивості. Встановлено, що відновлення катализатора супроводжується зниженням його активності в процесі окиснення. У разі незначного відновлення шару катализатора спостерігається оптимум селективності утворення цільових продуктів.

Відомо [1], що оксидні катализатори процесів окиснення взаємодіють з поверхневим киснем катализатора за стадійним механізмом:



За температури каталізу і за наявності реакційної суміші фазовий склад поверхневого шару і в окремих випадках об'єму свіжоприготовленого катализатора формуються залежно від складу реакційної суміші та умов реакції (температури, часу контакту). При цьому зі зміною фазового складу катализатора змінюються і його каталітичні властивості, які порівняно з вихідним, неактивованим, катализатором або поліпшуються, або погіршуються.

Активність оксидних катализаторів у реакціях окиснення залежить від рухливості поверхневого кисню [2], а селективність за продуктами парціального окиснення, навпаки, зменшується за наявності на поверхні високоактивних форм кисню: O[•], O^{2•}.

Як показано в роботі [3], непромотований Fe-Te-Mo-O-катализатор парціального окиснення олефінів має найвищу активність і селективність у разі незначного відновлення (ступінь вилучення кисню – мас. долей 5–7 % у перерахунку на початковий фазовий склад катализатора: 0,5 Fe₂O₃·0,85 TeO₂·MoO₃). Оптимальний склад катализатора формується за концентрації мол. долей ізобутилену в реакційній суміші 2–5 %.

Встановлено, що промотування Fe-Te-Mo-O-катализатора оксидом барію (вихідна речовина – Ba(NO₃)₂) поліпшує його каталітичні властивості під час окиснювального амонілізу ізобутилену [4] та окиснювального дегідрування *n*-бутену [5], а під дією промотування хлоридом або сульфатом барію – за сумісного проведення цих процесів [6].

Очевидно, що вказані промотори можуть впливати на фізико-хімічні та каталітичні властивості вихідного катализатора. Тому, на нашу думку, доцільно було б дослідити вплив промотуючих домішок на здатність

катализаторів до відновлення, тобто на рухливість поверхневого кисню, так і кисню ґратки катализатора. Цьому дослідженню присвячена ця робота.

Вплив ступеня відновлення катализаторів на їх каталітичні властивості вивчали у проточному реакторі з стаціонарним шаром катализатора та імпульсною подачею реакційної суміші. Катализатори відновлювали реакційними сумішами, що містили мол. долей олефінів по 2 % у гелії та – мол. долей олефінів по 2 % + мол. долей аміаку 3 % у гелії. Аналіз продуктів реакції здійснювали хроматографічним методом [7].

Для досліджень використовували свіжоприготовлені катализатори [6]. В реактор засипали таку наважку катализатора, щоб його сумарна поверхня (у перерахунку на питому поверхню) становила 5 м².

Таблиця 1. Каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O-катализатора, промотованого різними солями барію, в процесі сумісного окиснювального дегідрування бутену-1 та окиснювального амонілізу ізобутену за температури 643 К і часу контакту 2,4 с. Імпульсна проточна установка: $V_{\text{кат}} = 6,2 \text{ см}^3$, $W_{\text{кат}} = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$. Реакційна суміш (мол. долей, %): ізобутен – 2, бутен-1 – 2, NH₃ – 3, O₂ – 5 решта до 100 % гелій

Співвідношення Ba/Mo атомне	Катализатор, промотований								
	Ba(NO ₃) ₂			BaSO ₄			BaCl ₂		
	$S_{\text{поверх}}^*$ м ² /г	X, %	ΣS, %	$S_{\text{поверх}}^*$ м ² /г	X, %	ΣS, %	$S_{\text{поверх}}^*$ м ² /г	X, %	ΣS, %
0,00	0,8	79,0	66	–	–	–	–	–	–
0,05	1,6	68,0	50,5	0,6	8,3	29,5	0,9	80,0	54,0
0,10	1,3	49,0	35,2	0,6	74,0	66,8	1,9	82,0	58,0
0,20	1,2	25,0	42,0	0,7	70,0	82,3	2,5	98,0	84,0
0,50	1,1	15,0	39,0	1,4	86,0	86,0	2,6	97,0	85,0

Примітка. $V_{\text{кат}}$, $V_{\text{прот}}$ – об'єм імпульсу та об'ємна швидкість потоку; $S_{\text{поверх}}^*$, м²/г – питома поверхня катализатора після роботи; X – сумарна конверсія олефінів; ΣS – сумарна селективність за МАН та БД.

Каталітичні властивості контактів, промотованих різними солями барію, під час сумісного окиснення, окиснювального амонілізу ізобутену та окиснювального дегідрування бутену-1 наведено у табл. 1. Видно, що під дією промотування каталізатора нітратом барію його каталітична активність зменшується зі збільшенням концентрації промотору. У разі промотування сульфатом барію активність за співвідношеннями Ва/Мо = 0,1–0,2 знижується, а за вищих концентрацій промотору (Ва/Мо = 0,5) – зростає. У разі додавання ВаCl₂ активність підвищується зі збільшенням вмісту промотору в каталізаторі. Селективність за сумою цільових продуктів – бутадієну-1,3 (БД) та метакрилонітрилу (МАН) – на каталізаторах, промотованих сульфатом і хлоридом барію, зростає зі збільшенням концентрації промотору, а на промотованому нітратом барію, навпаки, знижується, що пов'язано із вмістом у реакційній суміші значної кількості непрореагованого метакролеїну (МА) – проміжного продукту утворення МАН. За умов досліджень кращі результати за виходом (БД+МАН) одержано на каталізаторі, промотованому ВаCl₂ (співвідношення Ва/Мо = 0,2).

Тому для досліджень впливу ступеня відновлення поверхні каталізатора на каталітичні властивості образно системи, промотовані ВаCl₂.

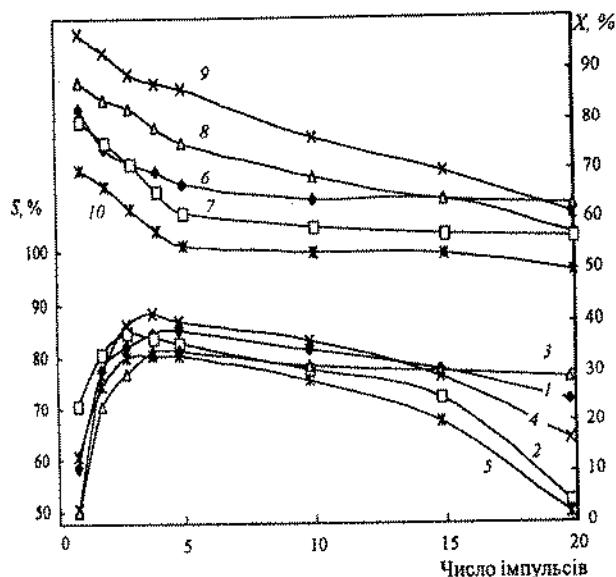


Рис. 1. Залежність конверсії олефінів (X) і сумарної селективності (S) за БД та МАН від числа імпульсів суміші відновлення без NH₃. Склад суміші та умови див. у табл. 2 (без NH₃): 1, 6 – Fe-Te-Mo-O; 2, 7 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,05} (BaCl₂); 3, 8 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,1} (BaCl₂); 4, 9 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,2} (BaCl₂); 5, 10 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,5} (BaCl₂)

На рис. 1 і у табл. 1 наведено залежність конверсії олефінів і селективності за продуктами неповного окиснення (МА, БД) від ступеня відновлення каталізатора реакційною сумішшю, що не містить NH₃. Ступінь відновлення (моношарів вилученого кисню) розраховували за продуктами окиснення. Вважали [8], що

один моношар кисню містить 0,238 см³ O₂. Видно, що в 1-му імпульсі реакційної суміші, що не містить NH₃ (табл. 1, рис. 1), максимальну конверсію олефінів досягнуто на каталізаторі з атомним співвідношенням Ва/Мо = 0,2. За конверсією олефінів у 1-ому та 10-му імпульсах каталізатори утворюють послідовність K₃>K₂>K₀>K₁>K₄, яка збігається зі швидкістю їх перетворення. В останньому (20-му) імпульсі ряд активності за конверсією інший: K₂>K₃>K₀>K₁>K₄. За швидкістю реакції перетворення K₂>K₃>K₀>K₄>K₁.

Отже, максимальну активність в 1-му та 10-му імпульсах має каталізатор, на якому одержано максимальний сумарний вихід (БД+МАН) в реакції окиснення (табл. 1).

У 1-му імпульсі максимальну селективність за БД (18,3 %) має каталізатор K₂, мінімальну (7,8 %) – K₀, максимальну селективність за МА (59,1 %) – K₁, мінімальну (34,6 %) – K₂, тобто каталізатор, селективний за БД, характеризується низькою вибірковістю за МА. Максимальний сумарний вихід (БД+МАН) – 73,5 % – одержано на каталізаторі K₁. Видно, що питома поверхня каталізаторів не впливає на сумарну селективність утворення дивінілу (ДВ)+МАН. У 20-му імпульсі максимальну селективність за ДВ (25,2 %) має K₄, мінімальну (10,7 %) – K₀, за МА – максимальну (67,0 %) – K₂, мінімальну (27,2 %) – K₄. Максимальна швидкість перетворення олефінів у 1-му імпульсі свідчить про те, що на поверхні каталізатора висока концентрація рухливого кисню, у 20-му – показує, що рухливим є також кисень кристалічної ґратки каталізатора.

На рис. 1 зображено залежність конверсії олефінів і сумарної селективності за продуктами неповного окиснення від числа поданих імпульсів відновлюючої суміші. Одержані результати показують, що з відновленням каталізатора конверсія олефінів значно знижується через сповільнення дифузії кисню із глибинних шарів об'єму каталізатора.

В усіх дослідженнях максимальну активність мав каталізатор K₃, який і є найактивнішим за умов вмісту в реакційній суміші кисню. Каталізатор K₄ з максимальним вмістом ВаCl₂ є менш активним в реакції відновлення, але він порівняно високоактивний під час окиснення. Характерним для всіх каталізаторів є швидке зниження конверсії на початковому відрізку залежності. Очевидно, це пов'язано з тим, що в перших імпульсах (до 5-го) реагує поверхневий кисень каталізатора, який є активнішим, ніж кисень кристалічної ґратки. На непротованому каталізаторі K₀ та каталізаторі з мінімальною концентрацією промотору K₁ зниження конверсії відбувається лише до 5-го імпульсу, далі вона лишається постійною.

Сумарна селективність процесу значно підвищується після перших чотирьох імпульсів відновлюючої суміші (рис.1), а потім на всіх каталізаторах, крім K₂, зменшується. На K₂ сумарна селективність після 5-го імпульсу залишається сталою. Підвищення селективності після перших імпульсів пов'язано з наявністю на

2003

півість як лизатора.

на їх ка- еакторі зі ою пода- влювали ей олефі- %)+ мол. кції здій-

триготов- наважку (у пере-

іо-О-ката- в процесі у-1 та оки- рні 643 К і вка: V_{вн}= мол. долей, решта до

Вміст	ΣS, %
80,0	54,4
82,0	58,4
98,0	84,8
97,0	85,0

і швидкість після робо- та селектив-

поверхні активних форм кисню, які беруть участь в утворенні продуктів повного окиснення. Зниження селективності на вищих ступенях відновлення, з нашого погляду, пов'язано зі зміною фазового складу каталізатора. Максимальну сумарну селективність у 20-му імпульсі має каталізатор K_2 , мінімальну — K_4 з максимальним вмістом $BaCl_2$. Отже, високий ступінь відновлення каталізаторів, промотованих $BaCl_2$, істотно впливає на їх каталітичні властивості, що слід враховувати під час реалізації процесу. Ступінь відновлення каталізатора залежить від концентрації відновника — олефінів і співвідношення O_2 /олефін.

На рис. 2 наведено залежність ступеня відновлення каталізаторів (моношарів вилученого кисню) та швидкості перетворення олефінів від числа поданих імпульсів відновлюючої суміші. Видно, що швидкість реакції перетворення олефінів знижується зі збільшенням ступеня відновлення каталізатора. За швидкістю реакції досліджені каталізатори утворюють ряд активності: $K_3 > K_2 > K_0 > K_1 > K_4$. За ступенем відновлення каталізаторів (моно шарів вилученого кисню) після 20 імпульсів відновлюючої суміші спостерігалась така залежність: $K_3 > K_4 > K_1 > K_2 > K_0$, тобто найактивнішим у реакції відновлення є каталізатор, що має найвищу активність під час окиснення (табл. 1), а неактивним у процесі відновлення є непромотований контакт.

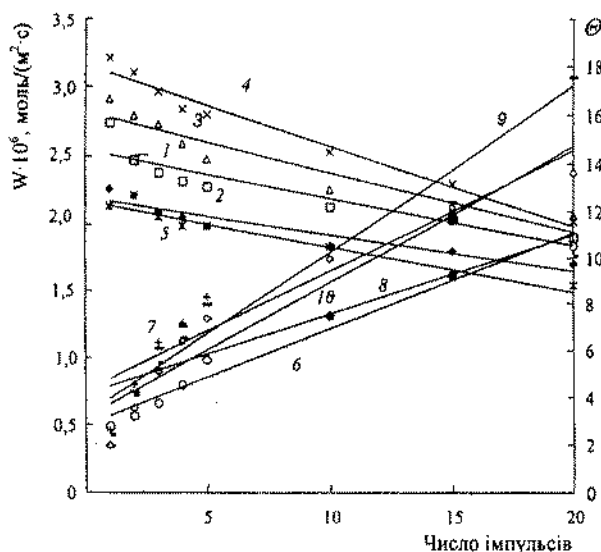


Рис. 2. Залежність швидкості перетворення олефінів (W) та кількості вилученого з каталізатора кисню (Θ , моношарів) від числа імпульсів (без NH_3): 1, 6 — Fe-Te-Mo-O; 2, 7 — Fe-Te-Mo- $Ba_{0,05}$ ($BaCl_2$); 3, 8 — Fe-Te-Mo- $Ba_{0,1}$ ($BaCl_2$); 4, 9 — Fe-Te-Mo- $Ba_{0,2}$ ($BaCl_2$); 5, 10 — Fe-Te-Mo- $Ba_{0,5}$ ($BaCl_2$)

Відомо [8], що за нормальних умов максимальний вміст O_2 на 1 м² поверхні каталізатора становить 0,238 см³, і враховуючи, що з найактивнішого каталізатора під час відновлення 20 імпульсами реакційної суміші вилучено 17 моношарів O_2 , тобто 4,05 см³. Каталізатор фазового складу (до активації):

0,5 Fe₂O₃·0,85 TeO₃·MoO₃·0,2 BaCl₂ містить мас. докисню 30 %, 5 м² каталізатора становлять 0,5 г, щоють $\frac{0,5 \cdot 0,3}{32} \cdot 22400 = 105$ мл O_2 . Тоді за 20 імпуль

поглинуто мол. долей кисню $\frac{4,05}{105} \cdot 100 = 3,86$ % Оп

ступінь відновлення каталізатора є невисокою.

У табл. 3 наведено результати, одержані під відновлення каталізаторів реакційною сумішшю, крім олефінів (мол. долей 2 %) містить аміак (мол. лей 3 %). Видно, що за конверсією олефінів у 1-му імпульсі каталізатори утворюють ряд: $K_3 > K_1 \approx K_2 > K_4$, який збігається з рядом активності за швидкістю вчення кисню.

Порівнюючи ступінь перетворення або швидкість реакції у 1-му імпульсі за умов вмісту в реакційній міші NH_3 (табл. 3) та без аміаку (табл. 2), можна зробити висновок, що аміак гальмує реакцію окиснення, ще на непромотованому (K_0) і найактивнішому каталізаторах як у разі відновлення, так і окиснення (табл. 1). За наявності аміаку швидкість перетворення на інших за складом каталізаторах децю зростає, можна пояснити вищою селективністю за МАН у 1-му імпульсі. У 20-му імпульсі за конверсією олефінів, значно менша порівняно з 1-м імпульсом, каталізатори утворюють ряд: $K_4 > K_3 > K_0 > K_2 > K_1$, який збігається з рядом активності за швидкістю реакції (рис. 4).

На оптимальному за виходом (МАН+БД) каталізаторі (K_3) в реакції окиснення олефінів C_4 селективна реакція відновлення за продуктами неповного окиснення (МАН+БД) у 1-му імпульсі є відносно невисокою. У продуктах реакції є багато непрореагованого МА. За селективністю утворення цільових продуктів (МАН+БД) каталізатори створюють такий ряд: $K_0 > K_1 > K_4 > K_2 > K_3$.

Невисока селективність у 1-му імпульсі, очевидно пояснюється наявністю на поверхні каталізаторів активного кисню, що бере участь в утворенні продуктів глибокого окиснення, у міру зняття його з поверхні селективність зростає (табл. 3, рис. 3).

У 20-му імпульсі за селективністю (МАН+БД) каталізатори утворюють ряд: $K_3 > K_4 > K_1 > K_0 > K_2$. Оптимальний за виходом (МАН+БД) каталізатор — і найселективнішим за цільовими продуктами (табл. 3).

На рис. 3 наведено залежність конверсії олефінів сумарної селективності за продуктами неповного окиснення, на рис. 4 — залежність ступеня відновлення каталізатора та швидкості перетворення олефінів від числа імпульсів за наявності аміаку. Видно (рис. 3), що в перших імпульсах (до 10-го) найактивнішим є оптимальний каталізатор — і процес окиснення контакт — K_3 . Зі збільшенням ступеня відновлення (за винятком K_0) їх активність поперемітно зменшується. На K_0 активність знижується лише до 10-го імпульсу, а потім залишається сталою.

Таблиця 2. Відновлення Fe-Te-Mo-Ba_x-O_e-каталізаторів імпульсами реакційної суміші складу (мол. доля, %): i-C₄-2, Б-1-2 в He, T = 653 K, V_{імп} = 0,77 см³/с, W_{пот} = 0,56 см³/с, ΣS_n = 5 м²

Шифр каталізатора	Відношення BaCl ₂ /Mo	Sp, м ² /г до випробувань	1-й імпульс				10-й імпульс				20-й імпульс			
			X, %	W, 10 ⁶	S, %		X, %	W, 10 ⁶	S, %		X, %	W, 10 ⁶	S, %	
					ДВ	МА			ДВ	МА			ДВ	МА
K ₀	Вихідний	14,6	82,4	2,74	7,8	53,5	64,1	2,13	9,3	79,1	57,0	1,9	10,7	63,6
K ₁	0,05	10,6	77	2,37	14,4	59,1	58,4	1,83	21,0	58,4	56,4	1,7	12,6	43,2
K ₂	0,1	6,2	88	2,91	18,3	34,6	68,4	2,26	19,5	65,8	62,8	2,07	11,5	67,0
K ₃	0,2	10,1	97	3,21	13,0	40,4	76,4	2,53	9,5	76,1	61	2,02	14,3	52,3
K ₄	0,5	19,8	64,5	2,13	12,5	50,9	53,4	1,83	18	60,2	53,7	1,77	25,2	27,2

Примітка. Тут і у табл. 3: X – конверсія олефінів; S – селективність; V_{імп}, W_{пот} – об'єм імпульсу та об'ємна швидкість потоку відповідно; ΣS_n – загальна площа поверхні каталізатора, м²; S_n – питома поверхня каталізатора, м²/г; W – бруто швидкість перетворення олефінів, моль/(м²·с).

Таблиця 3. Відновлення Fe-Te-Mo-Ba_x-O_e-каталізаторів реакційною сумішшю, яка містить NH₃. Склад суміші (мол. доля, %): i-C₄-2, Б-1-2, NH₃-3 в He, T = 653 K

Відношення BaCl ₂ /Mo	1-й імпульс					10-й імпульс					20-й імпульс				
	X, %	W·10 ⁶	S, %			X, %	W·10 ⁶	S, %			X, %	W·10 ⁶	S, %		
			ДВ	МА	МАН			ДВ	МА	МАН			ДВ	МА	МАН
Вихідний	73,8	2,46	13,7	5,5	34,2	57,3	1,91	15,2	19,7	52,8	58,2	1,94	14,6	14	25,3
0,05	90	2,99	14,0	27,1	30,3	59,2	1,96	7,0	31,3	47,1	44,4	1,47	6,3	23,1	44,2
0,1	89,6	2,96	18,3	20,7	12,7	44,5	1,47	31,6	19,0	15,7	36,2	1,2	32,9	2,9	6,4
0,2	95,2	3,17	11,2	38,2	16,1	67,9	2,26	13,1	21,4	53,6	58,3	1,93	3,6	5,9	65,2
0,5	84,4	2,65	7,4	20,9	30,5	68,1	2,27	12,8	21,1	51,6	62,8	2,09	15,7	16,1	39,3

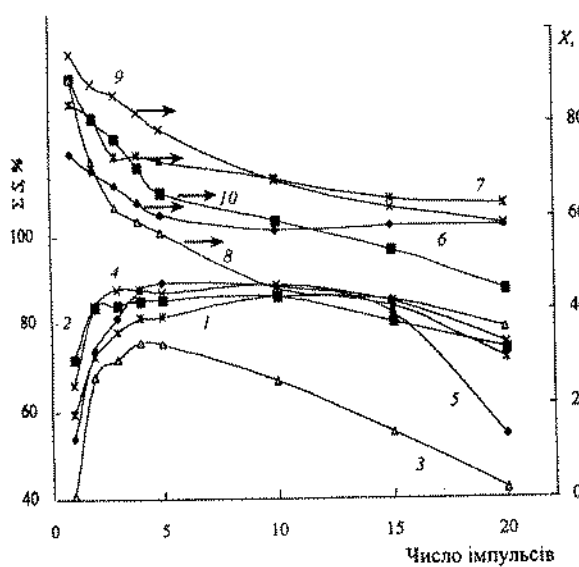


Рис. 3. Залежність конверсії олефінів (X) і сумарної селективності (S) за БД та МАН від числа імпульсів суміші відновлення з NH₃. Склад суміші та умови дав. у табл. 3 (3 NH₃): 1, 6 – Fe-Te-Mo-O; 2, 7 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,05}(BaCl₂); 3, 8 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,1}(BaCl₂); 4, 9 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,2}(BaCl₂); 5, 10 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,5}(BaCl₂)

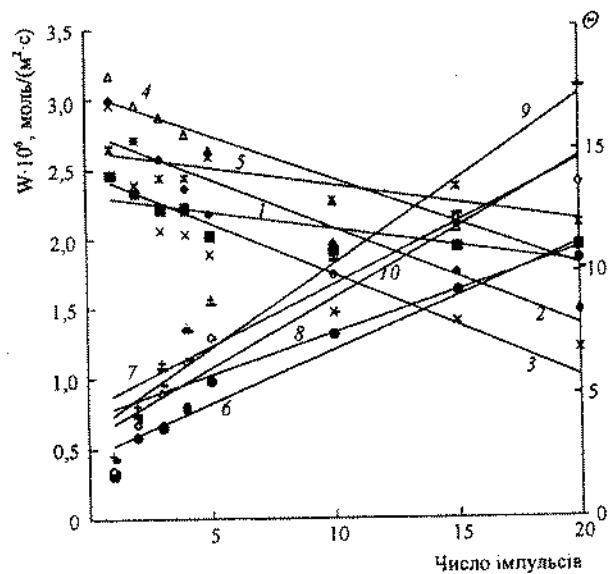


Рис. 4. Залежність швидкості перетворення олефінів (W) та кількості вилученого з каталізатора кисню (O) від числа імпульсів (з NH₃): 1, 6 – Fe-Te-Mo-O; 2, 7 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,05}(BaCl₂); 3, 8 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,1}(BaCl₂); 4, 9 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,2}(BaCl₂); 5, 10 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,5}(BaCl₂)

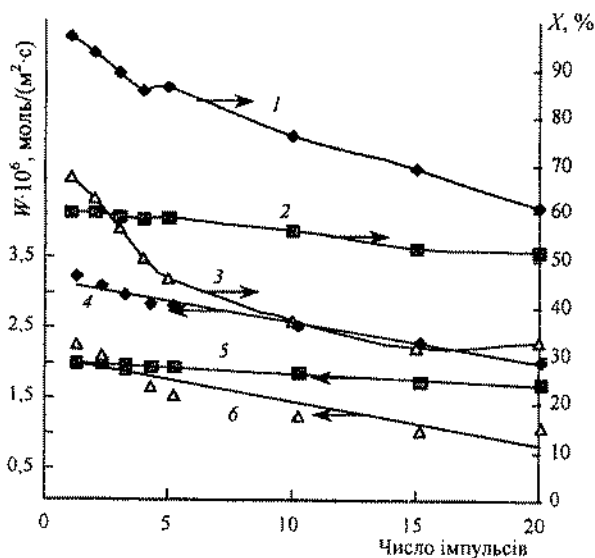


Рис. 5. Залежність конверсії (X) та швидкості реакції відновлення (W) від числа імпульсів. Склад суміші та умови див. у табл. 2: 1, 4 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,2} (BaCl₂); 2, 5 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,05} (Ba(NO₃)₂); 3, 6 – Fe-Te-Mo-Ba_{0,5} (BaSO₄)

Селективність за продуктами неповного окиснення в перших імпульсах (до 5-го) зростає, далі до 15-го залишається сталою (за винятком K₂) і за умов подальшого відновлення каталізатора вона знижується. А для K₂ зменшується, починаючи з 5-го імпульсу.

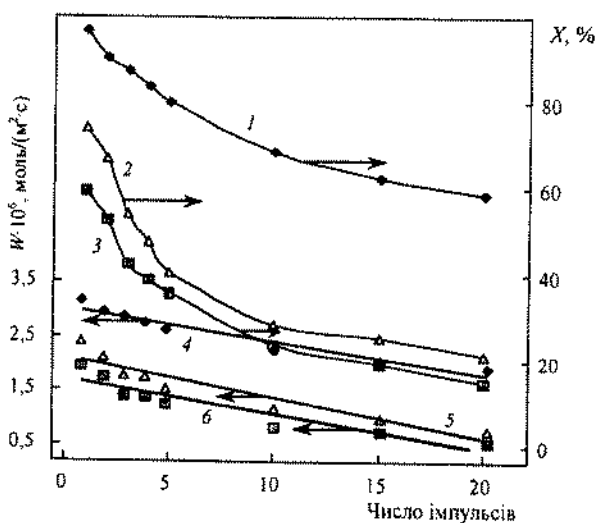


Рис. 6. Залежність конверсії (X) та швидкості реакції відновлення (W) від числа імпульсів. Склад суміші та умови див. у табл. 3: 1-3 – конверсія; 4-6 – швидкість реакції відповідно на каталізаторах, промотованих BaCl₂/Mo = 0,2; Ba(NO₃)₂/Mo = 0,05; BaSO₄/Mo = 0,5

Швидкість перетворення олефінів знижується зі збільшенням числа поданих імпульсів (рис. 4). За кількістю вилученого кисню з об'єму каталізатора у 20-му імпульсі на першому місці знаходиться K₃, він має і вищу швидкість перетворення олефінів у 1-му імпульсі. Отже, каталізатор такого складу має найбільш рухливий кисень ґратки каталізатора. Вищу рухливість кисню поверхневого шару каталізатора має K₁, оскільки

на ньому кількість кисню, вилученого у перші імпульсах, найбільша порівняно з іншими контактами

За швидкістю реакції перетворення олефінів за наявності NH₃ у 1-му імпульсі каталізатори утворюють ряд: K₃>K₁>K₄>K₂>K₀.

На рис. 5 і 6 наведено залежність активності оптимальних каталізаторів, промотованих різними солями барію, у процесі сумісного окиснення бутену-1 та ізобутену від числа поданих імпульсів суміші відновлення без (рис. 5) та з аміаком (рис. 6). Видно, що для всіх каталізаторів спостерігається зниження активності і збільшення ступеня відновлення каталізатора з конверсією та швидкістю перетворення олефінів залежно від промотору каталізатори утворюють ряд BaCl₂>Ba(NO₃)₂>BaSO₄. Отже, кращою промотуючою домішкою є BaCl₂. Порівнюючи швидкість перетворення олефінів без NH₃ та при його вмісті в реакційній суміші, видно, що аміак дещо їх гальмує.

Висновки

1. Виконані дослідження показали, що з солей барію кращою промотуючою домішкою до Fe-Te-Mo-O каталізатора сумісного окиснення бутену-1 та ізобутену є BaCl₂.

2. Вилучення кисню з поверхневого та глибинного шарів каталізатора супроводжується зменшенням активності контакту. Максимальній селективності за цільовими продуктами відповідає оптимальне значення відновлення залежно від складу каталізатора.

3. Найактивнішим у реакціях відновлення та окиснення реакційної суміші є каталізатор з відношенням BaCl₂/Mo = 0,2.

4. У процесі відновлення каталізатора реакційною сумішшю, що містить NH₃, утворюється МАН. Максимальну селективність за цим продуктом у 20-му імпульсі досягнуто на каталізаторі вищевказаного складу.

1. Боресков Г.К., *Кинетика и катализ*, 1973, 14 (1), 7.
2. Голодец Г.И., *Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ*, Киев, Наук. думка, 1978.
3. Жизневский В.М., *Дис... д-ра. хим. наук*, Москва, 1982.
4. Роксана М.И., *Автореф. дис... канд. хим. наук*, Львов, 1991.
5. Бурагохайн Д., *Автореф. дис... канд. хим. наук*, Львов, 1989.
6. Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В., *Праці НТШ, Сер. Хемія і біохемія*, 2002, (9), 31.
7. Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Бажан Л.В., *Журн. физ. хим.*, 1999, 73 (8), 1378.
8. Kollen W., Ganderna A.W., *J. Coll. Interfase Sci.*, 1967, (23), 152.

Надійшла до редакції 03.01.2003 р.



Влияние степени восстановления Fe-Te-Mo-O-катализатора, промотированного BaCl₂, на его каталитические свойства в реакции окисления олефинов C₄

В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, С.В. Майкова, Л.В. Бажан

*Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (380-322) 74-41-43*

Исследовано влияние степени восстановления Fe-Te-Mo-O-катализатора окисления олефинов C₄, промотированного разными солями Ba²⁺, на его каталитическую активность в процессе окисления. При незначительном восстановлении шара катализатора наблюдается оптимум селективности образования целевых продуктов.

Influence of degree of restoring Fe-Te-Mo-O-catalyst, restoration degree, promoted by BaCl₂, on catalytic properties in C₄-olefins oxidation reaction

V.M. Gyznevskij, V.V. Humenetskiy, S.V. Maikova, L.V. Bazhan

*National University "Lvivska Polytechnica",
12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (380-322) 74-41-43*

Influence of Fe-Te-Mo-O-catalyst restoration degree in C₄-olefins oxidation reaction, promoted by different salts of Ba²⁺, on its catalytic activity in oxidation process has been investigated. Selectivity optimum of expedient products formation has been observed when insignificant catalyst layer restoring occurs.

перших
гактами.
ів за на-
оруюють

сті опти-
і солями
-1 та ізо-
дновлен-
для всіх
вності зі
тора. За
нів зале-
ть ряд:
отуючою
перетво-
акційній

солей ба-
Fe-Mo-O-
а ізобуте-

тибинних
нням ак-
сті за ці-
значення

і та окис-
юшенням

акційною
АН. Мак-
Д-му імпу-
складу.

3, 14 (1), 7.
еское оки-
мка, 1978.
с, Москва,

хим. наук,

хим. наук,

В., Бажан
і біохемія,

В., Бажан

erfase Set.,

3.01.2003 р.

Окиснення ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo-O-катализаторі

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, Ю.І. Павлішин

Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380-322) 74-41-43

Досліджено окиснення ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo-O-катализаторі у проточній системі та у проточній системі з імпульсною подачею суміші ізобутанолу з повітрям. Визначено залежності швидкості утворення продуктів окиснення від концентрації спирту та селективність утворення продуктів від температури та об'ємної швидкості.

Відомо, що значна кількість ізобутилового спирту міститься в сивушній олії – побічному продукті одержання етанолу бродінням крохмалевмісної сировини, він є також побічним продуктом оксосинтезу. З сивушної олії його можна виділити фракційною перегонкою. На сьогодні ізобутанол не знайшов раціонального використання, хоча у процесі його окиснення можна одержати важливі продукти хімічної промисловості.

Окисненням цього спирту за температури 453–473 К (рис. 1) можна отримати ізомасляний альдегід (ІМА), а потім ізомасляну кислоту (ІМК), метилізобутират (МІБ), а окиснювальним дегідруванням останнього – метилметакрилат (ММА), який широко використовують для синтезу цінних полімерних продуктів. Нині попит на ММА не задовільняється, тому розробка раціональних методів його синтезу є важливим завданням.

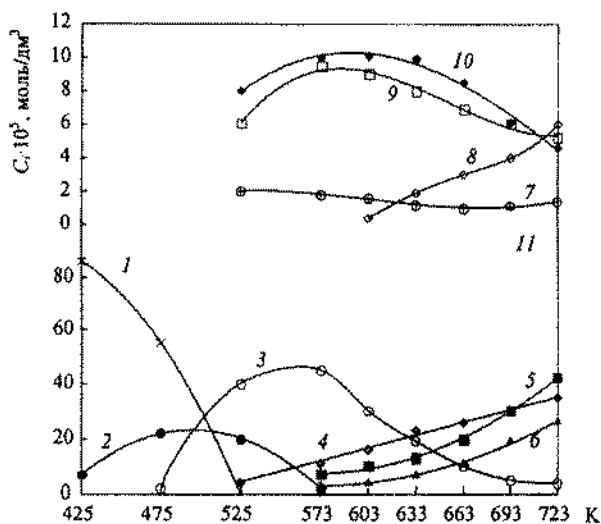
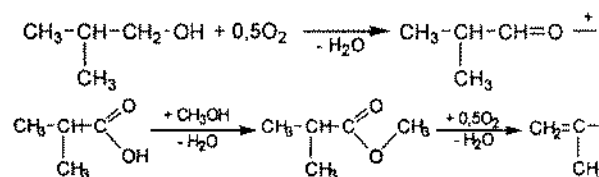
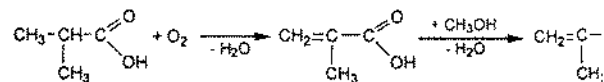


Рис. 1. Окиснення ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo-O-катализаторі у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші. Мол. доля початкової концентрації спирту 2% у повітрі; $V_{\text{кат}} = 12,5 \text{ см}^3$; $W_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$; $W_{\text{об}} = 0,22 \text{ с}^{-1}$. Позначення: C_i – концентрації (моль/дм³): ізобутанолу (1), ІМА (2), C_4H_8 (3), МА (4), CO_2 (5), CO (6), сума оцтового альдегіду і ацетону (7), дивінілу (8), цис-бутену-2 (9), транс-бутену-2 (10), бутену-1 (11)

Блок-схема процесу включає такі стадії:

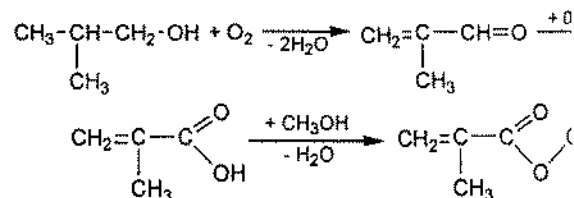


Одержання ММА можна було б здійснити й шляхом, якщо одержану ІМК піддати окиснювальному дегідруванню до метилакрилової кислоти (МА) останньої етерифікацією отримати ММА:



Нами було встановлено, що окиснювальне дегідрування МІБ здійснюється з більшою селективністю окиснювальне дегідрування ІМК до МАК.

МАК та ММА можна отримати також окисненням ізобутанолу за підвищених температур (673–723 К) на Fe-Te-Mo-O-катализаторі одержаний метакролеїн (МА), окисненням якого можна отримати МАК, а етерифікацією останньої метаном отримати ММА:



Процеси окиснення ізобутанолу на твердих катализаторах до МА вивчено недостатньо. Дослідження реакції окиснення третбутанолу (ТБС) на Fe-Te-Mo-O-катализаторах показало, що основним продуктом реакції є МА, який утворюється з продукту дегідратації ТБС – ізобутилену. Оскільки процесі дегідратації ізобутанолу також утворюється ізобутилен, то слід очікувати, що внаслідок окиснення ізобутанолу має виникати МА. З'ясуванню цього питання присвячено цю роботу.

Дослідження виконано у проточній системі зі стаціонарним шаром катализатора за умови постійної подачі реакційної суміші, а також у проточній системі з імпульсною подачею суміші та повним хроматографічним аналізом продуктів реакції. Методи приготування катализатора та проведення аналізів описано в роботі [1].

Результати досліджень, отримані у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші, наведено на рис. 1. Видно, що ІМА починає утворюватись за температури ≈ 410 К. Максимальна його концентрація на виході з реактора спостерігалася за 473–523 К. Отже, якщо реакцію окиснення вести з метою одержання цього продукту, то температура процесу має знаходитись у вказаному інтервалі. Ізобутилен з'являється за вищої температури – приблизно 470 К. Якщо він є небажаним компонентом, то, очевидно, процес потрібно вести за нижчих температур. Повне перетворення ізобутилену за досліджених умов відбувається за температури ≈ 523 К. За температури >523 К утворюються продукти більш глибоких перетворень: МА, СО, СО₂, бутени-2, ацетальдегід, ацетон, дивініл. Останній з'являється в реакційній суміші за 603 К. За вказаної температури концентрація бутенів-2 починає поступово знижуватись. Таким чином, можна зробити висновок, що дивініл утворюється внаслідок окиснювального дегідрування бутенів-2. Відомо, що бутени-2 піддаються окиснювальному дегідруванню на Fe-Te-Mo-O-катализаторі з меншою швидкістю, ніж бутен-1 [2], тому концентрація бутену-1 на виході є незначною.

Досліджено також можливість одержання МА окисненням ізобутанолу за 563–673 К у проточному реакторі. Отримані результати наведено у табл. 1. За вказаних температур незалежно від часу контакту конверсія ізобутанолу була повною. За цих умов утворюються оцтова й ІКМ, МА, ізобутилен, бутени-2, сліди дивінілу, СО і СО₂.

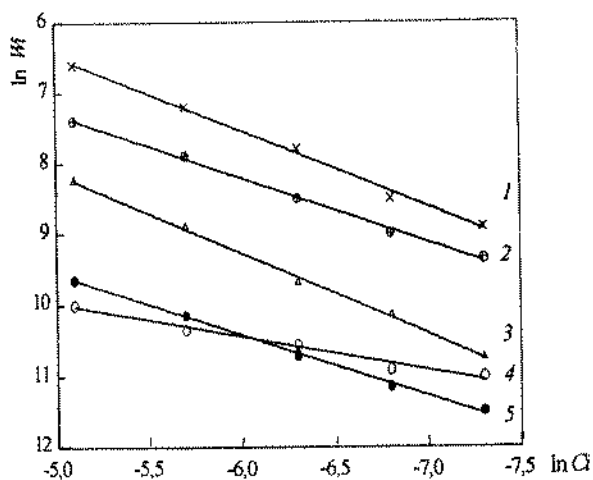


Рис. 2. Залежність $\ln W_i$ від $\ln C_i$: 1–5 відповідно швидкості перетворення ізообутанолу та утворення МА, *i*-C₄H₈, оцтової кислоти, СО і СО₂ (для СО і СО₂ порядок однаковий)

Селективність за кислотами збільшується у разі зменшення V_{06} (зростанні тривалості контакту). На залежності селективності від температури спостерігається максимум за 623 К, що, очевидно, пов'язано з доокисненням кислот за вищої температури. Максимальну селективність за МА (67,3 %) отримано за температури 643 К і $V_{06} = 0,15$ с⁻¹. За вищої температури МА доокиснюється. Вихід бутенів-2 зменшується зі зростанням температури і V_{06} , а виходи СО і СО₂ збільшуються зі зростанням температури і часу контакту.

Вивчено вплив концентрації спирту C_i на швидкість утворення продуктів реакції (табл. 2). Із залежності $\ln W_i$ від $\ln C_i$ (рис. 2) визначено порядки реакцій (n) утворення продуктів окиснення за ізобутанолом:

- бруто реакції перетворення спирту, $n = 1$;
- утворення МА, $n = 0,9$;
- утворення ізобутилену, $n = 1,1$;
- утворення оцтової кислоти, $n = 0,45$;
- СО і СО₂, $n = 0,84$

Таблиця 1. Вплив температури і об'ємної швидкості на процес окиснення ізообутанолу на Fe-Te-Mo-O-катализаторі. Конверсія ізообутанолу в усіх дослідках 100 %; концентрація спирту $2,23 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ у повітрі

№ п/п	V_{06} с ⁻¹	T_p , К	Селективність, %					
			ОК	МА	<i>i</i> -C ₄ H ₈	СБ	СО ₂	СО
1	0,07	563	10,0	57,3	22,0	4,7	2,0	4,0
2		593	10,6	53,9	21,0	4,5	4,0	6,0
3		623	10,7	60,1	7,5	3,5	8,2	10,0
4		643	8,0	61,4	4,0	2,6	10,7	13,3
5		673	5,3	56,0	1,4	2,1	20,8	19,7
6	0,15	563	7,0	61,2	23,0	4,0	1,8	3,0
7		593	8,7	58,8	22,0	3,5	2,0	5,0
8		623	10,5	60,6	13,7	3,2	5,0	7,0
9		643	10,2	67,3	7,0	2,5	5,0	8,0
10		673	9,1	56,6	2,0	2,0	15,8	15,5
11	0,22	563	6,0	61,5	25,0	3,0	1,7	2,8
12		593	7,5	61,0	23,0	2,5	2,0	4,0
13		623	9,5	59,3	19,0	2,2	4,0	6,0
14		643	8,0	61,0	15,0	2,0	6,5	7,5
15		673	7,5	55,0	10,0	2,0	12,5	13,0
16	0,42	563	5,5	59,5	28,0	3,0	1,5	2,5
17		593	7,0	59,6	25,0	2,7	1,8	3,9
18		623	8,5	58,3	21,0	2,5	3,9	5,8
19		643	8,1	58,7	18,0	2,2	6,0	7,0
20		673	7,5	55,5	12,0	2,0	11,0	12,0
21	0,82	563	5,0	59,1	30,0	2,5	1,4	2,0
22		593	6,5	58,3	27,5	2,2	1,7	3,8
23		623	8,0	58,8	22,5	2,2	3,5	5,0
24		643	7,5	60,0	19,0	2,0	5,0	6,5
25		673	6,4	57,7	12,0	1,9	10,5	11,5

Примітка. ОК – сума кислот в розрахунку на оцтову, МА – метакролеїн, СБ – бутен-1 + бутени-2.

Таблиця 2. Вплив концентрації спирту C_1 у повітрі на швидкість утворення продуктів реакції окиснення ізобутанолу за $T = 643$ К, $W_{об} = 0,22$ с⁻¹, $V_{кат} = 6,36$ см³, $W_{п} = 1,4$ см³/с, $X_{спирту} = 100$ %

C_1 , в.ОН 10^3 , моль/дм ³	Швидкість утворення продуктів $W \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)					
	ОК	МА	<i>i</i> C ₄ H ₈	CO ₂	CO	<i>i</i> -BuOH
0,68	0,17	0,88	0,23	0,10	0,1	1,47
1,10	0,18	1,23	0,39	0,15	0,14	2,13
1,84	0,24	2,0	0,62	0,24	0,25	3,96
3,34	0,31	3,7	1,36	0,35	0,34	7,46
6,2	0,46	6,48	2,58	0,69	0,64	13,40

Примітка. W_p , $W_{об}$, $V_{кат}$ – відповідно швидкість потоку, об'ємна швидкість, питоми об'єм каталізатора; X – конверсія, ОК – оцтова кислота, МА – метакролеїн, *i*-BuOH – ізобутанолу; швидкість утворення продуктів наведена як швидкість перетворення спирту в цей продукт.

З метою дослідження шляхів утворення продуктів окиснення ізобутанолу імпульсним методом у порівняльних умовах вивчено окиснення спирту (рис. 1), а також окиснення на цьому ж каталізаторі ізобутилену (рис. 3), бутену-1 (рис. 4), ІМА (рис. 5) та МА (рис. 6). Під час окиснення ізобутилену (рис. 3) основним продуктом є МА, утворюються також оцтовий альдегід, ацетон і продукти повного окиснення – CO і CO₂. Бутен-1 і бутени-2, які утворюються у процесі окиснення ізобутанолу (рис. 1), в продуктах окиснення ізобутилену не виявлено.

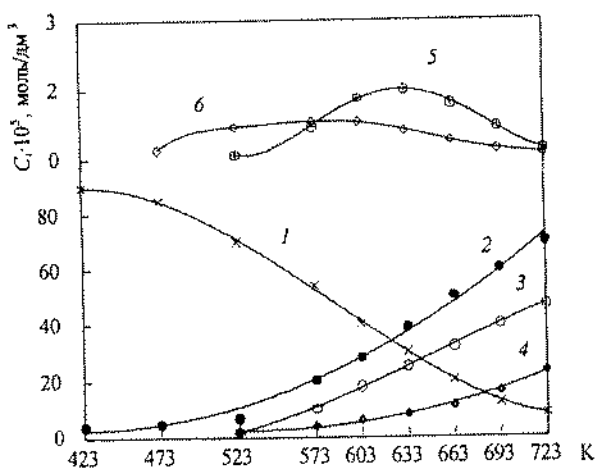


Рис. 3. Окиснення ізобутилену на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші (умови див. на рис. 1): 1–6 концентрації (C_i , моль/дм³) відповідно ізобутилену, МА, CO₂, CO, оцтового альдегіду й ацетону

Під час окиснення бутену-1 (рис. 4) основним продуктом реакції є дивініл. Відбувається також ізомеризація бутену-1 до бутенів-2.

З карбонільних продуктів у невеликій кількості знайдено оцтовий альдегід і ацетон. Утворюється зна-

чна кількість продуктів глибокого окиснення. За максимальної температури досліджень (723 К) співвідношення у перетворенні бутену-1 до дивінілу і до суми CO і CO₂ становить 4:1.

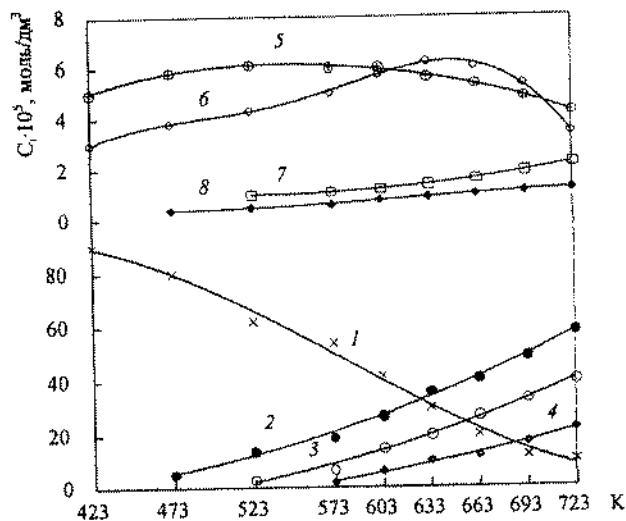


Рис. 4. Окиснення бутену-1 на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші (умови див. на рис. 1): 1–8 концентрації (C_i , моль/дм³) відповідно бутену-1, ДВ, CO₂, CO, транс-бутену-2, цис-бутену-2, оцтового альдегіду, метилвінілкетону

Окиснення ІМА (рис. 5) показує, що бутен-1 і бутени-2 не утворюються. Утворення цих продуктів у процесі окиснення ізобутанолу можна пояснити ізомеризацією останнього до *n*-бутанолу, з якого виникає бутен-1, який може ізомеризуватись на кислотних центрах каталізатора до бутенів-2 і в результаті окиснювального дегідрування дає дивініл.

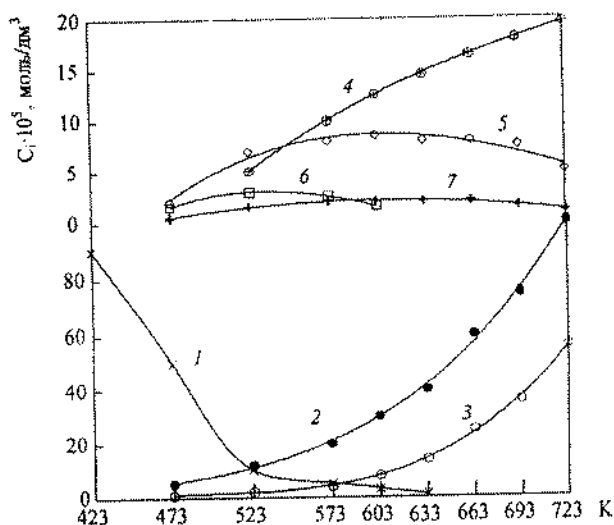


Рис. 5. Окиснення ізомаляного альдегіду на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші (умови див. на рис. 1): 1–7 концентрації (C_i , моль/дм³) відповідно ІМА, CO₂, CO, МА, оцтова + ІМК, НМА, оцтового альдегіду + ацетону

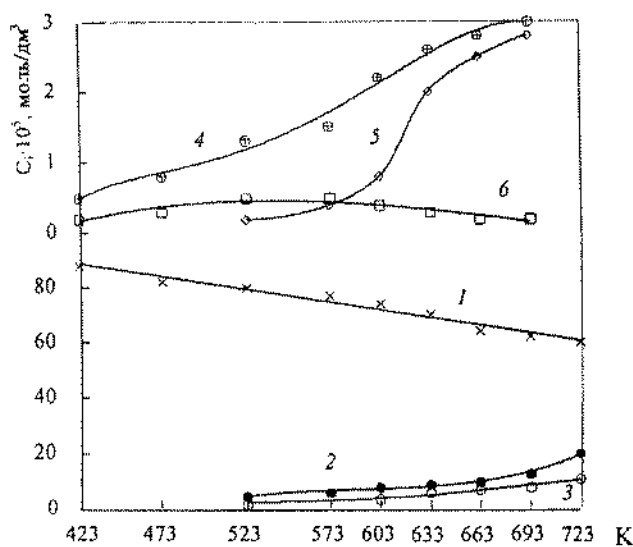


Рис. 6. Окиснення метакролеїну на Fe-Te-Mo-O-катализаторі у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші (умови див. на рис. 1): 1–6 концентрації (C_i , моль/дм³) відповідно МА, CO₂, CO, оцтова кислота, МАК, оцтового альдегіду + ацетону

Продуктами окиснення ІМА (рис. 5) є МА, *n*-масляний альдегід (НМА), оцтова кислота, оцтовий альдегід і ацетон. Отже, ІМА в умовах реакції за температур вище 523 К частково ізомеризується до НМА. В продуктах окиснення ізобутанолу НМА відсутній. З рис. 5 видно, що його утворення незначне і він швидко доокиснюється. ІМА теж швидко окиснюється до CO і CO₂, особливо за високих температурах (рис. 5). В результаті окиснювального дегідрування ІМА за 523 К

починає з являється МА і його концентрація збільшується зі зростанням температури. З кислот у реакційній суміші виявлено оцтову кислоту та ІМК приблизно в однакових концентраціях.

З досліджених продуктів з найменшою швидкістю на Fe-Te-Mo-O-катализаторі окиснюється МА (рис. 6): за максимальної температури досліджень (723 К) його конверсія становить 30 %. В результаті утворюється оцтова кислота, невелика кількість оцтового альдегіду й ацетону. За температур вище 523 К в продуктах реакції виявлено МАК, концентрація якої зростає зі збільшенням температури.

Отже, МА є найстабільнішим щодо окиснення серед усіх досліджених продуктів. За максимальної із вивчених температур (723 К) концентрація суми CO і CO₂ становить $3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (рис. 5). У разі окиснення ІМА – $6,0 \cdot 10^{-4}$, бутену-1 – $6,0 \cdot 10^{-4}$, ізобутилену – $6,3 \cdot 10^{-4}$, ізобутанолу – $7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (рис. 5, 4, 3, 1 відповідно).

Таким чином, встановлено, що окиснення ізобутанолу можна здійснити або до ІМА за знижених температур (473–523 К), або до МА за температури ≈ 643 К і $V_{об} = 0,15$ с⁻¹. В цих умовах селективність за МА дорівнює 67,3 %.

1. Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Бажан Л.В., Журн. физ. химии, 1999, 73 (8), 1366–1370.

2. Жизневський В.М., Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов, Дис... д-ра хим. наук, М., 1982.

Надійшла до редакції 21.04.2003 р.

Окисление изобутилового спирта на Fe-Te-Mo-O-катализаторе

В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, Ю.И. Павлишин

Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12, факс: (380-322) 74-41-43

Исследовано окисление изобутилового спирта на Fe-Te-Mo-O-катализаторе в проточной системе и в проточной системе с импульсной подачей смеси изобутанолу с воздухом. Определены зависимость скорости образования продуктов окисления от концентрации спирта и селективность образования продуктов от температуры и объемной скорости.

Oxidation of isobutyl alcohol on Fe-Te-Mo-O-catalyst

V.M. Gyznevskii, V.V. Humenetski, Yu.I. Pavlishyn

National University "Lvivska Polytechnika",
12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (380-322) 74-41-43

The oxidation of isobutanol on Fe-Te-Mo-O-catalyst in flowing system and that with impulse feed of isobutanol-air mixture have been investigated. The dependences of oxidation products formation rate on alcohol concentration and products formation selectivity on temperature and volumetric rate have been determined.

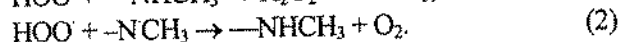
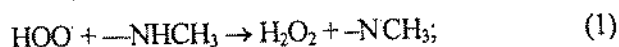
Кластеры кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-p})(\text{CO})_9$ в катализе обрыва цепей окисления органических соединений

С.А. Цыганков, Г.А. Ковтун, О.В. Москаленко

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

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,3, синтетического смазочного масла на основе эфиров пентаэритрита и дизельного топлива кластерами кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-p})(\text{CO})_9$ ($R = \text{H, CH}_3, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{трет-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$). Измерены стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления $f \gg 2$ (50–110 °C).

В работах [1, 2] описаны первые примеры катализа обрыва цепей окисления дигидробензолов кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3\text{-p})(\text{CO})_9$. Механизм катализа включает чередующиеся реакции гидропероксильных радикалов HOO^\bullet с $-\text{NHCH}_3$ и $-\text{NCH}_3$ -группами, координированного кластерным остовом лиганда $\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3\text{-p}$ [2]:



В данной работе исследован катализ обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,3 и нефтепродуктов (базовое смазочное масло на основе эфиров пентаэритрита, дизельное топливо) кластерами металлов общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-p})(\text{CO})_9$, где $R = \text{H}$ (I), CH_3 (II), $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ (III), $\text{трет-C}_4\text{H}_9$ (IV), C_6H_5 (V).

Кластеры кобальта синтезированы согласно методикам [3–5]. Элементный анализ (C, H, N, Co) и ИК-спектры бензольных растворов полученных соединений соответствовали формулам (I)–(V). Структурные особенности кластеров кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ ($R = \text{H}$, алкил, арил, алкиларил) (рис. 1) изложены в статье [3].

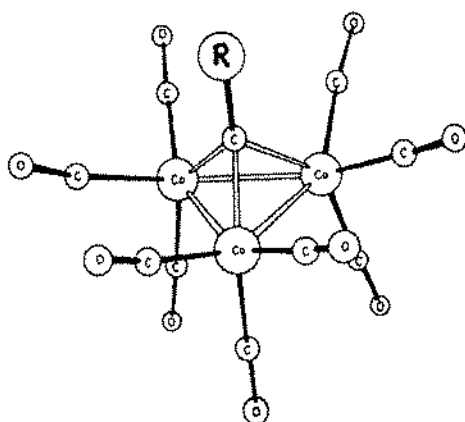


Рис. 1. Структурная формула кластеров кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ [3]

В качестве окисляемых субстратов использованы циклогексадиен-1,3, базовое синтетическое масло на основе эфиров пентаэритрита и фракции жирных кислот $\text{C}_5 - \text{C}_9$, а также углеводородное дизельное топливо марки Л-0,2-40 (ГОСТ 305-82). Перед окислением субстраты очищали от возможных ингибирующих примесей пропусканием их через колонку с активированным оксидом алюминия в атмосфере аргона, согласно работе [6]. Циклогексадиен-1,3 дополнительно перегоняли в атмосфере аргона в присутствии $1,5 \cdot 10^3$ моль/л стеарата кобальта (катализатор разложения пероксидов). В качестве инертного к окислению растворителя использовали бензол, очищенный по тем же методикам. Скорость инициирования окисления субстратов измеряли волюмометрически по поглощению кислорода (методика [7]). Термическим инициатором цепей окисления выступали очищенные перекристаллизацией из этанола (30 °C) азобисизобутиронитрил (50 °C) и азобисциклогексанитрил (110 °C) [7].

Исследуемые кластеры кобальта (I)–(V) ингибируют окисление гомогенных растворов исследуемых субстратов (рис. 2).

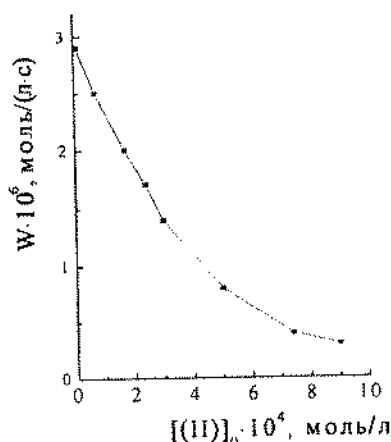


Рис. 2. Зависимость скорости окисления базового смазочного масла на основе эфиров пентаэритрита и монокарбоновых синтетических кислот фракции $\text{C}_5\text{-C}_9$ от начальной концентрации кластера кобальта (II) при 110 °C.

$$W_1 = 4,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/(л·с)}$$

Наблюдаемые периоды торможения окисления субстратов кластерами кобальта во много раз превышают время однократного (стехиометрического) обрыва цепей (теоретический период индукции $\tau = 2 [\text{кластер}]_0 / W_i$, где W_i – скорость инициирования цепей окисления). Так, в опыте при начальной концентрации кластера кобальта (V), равной $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, когда окисление циклогексана-1,3 (0,9 моль/л в бензоле) заторможено примерно в 10 раз, теоретический период индукции $\tau = 24,5$ мин ($W_i = 1,7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)). Экспериментально же наблюдаемый период индукции составляет 3185 мин, что соответствует обрыву 130 реакционных цепей.

Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексана-1,3 и нефтепродуктов кластерами кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{R-p})(\text{CO})_9$

Заместитель R в кластере кобальта	f		
	Циклогексаниен-1,3, 50 °С	Смазочное масло, 110 °С	Дизельное топливо, 100 °С
H	29 ± 8	10 ± 3	12 ± 4
CH ₃	80 ± 10	18 ± 4	–
Изо-C ₃ H ₇	73 ± 6	–	10 ± 4
Трет-C ₄ H ₉	89 ± 8	29 ± 9	–
C ₆ H ₅	130 ± 10	–	14 ± 7

Величины брутто-стехиометрических коэффициентов f , оцененные по этой методике в окисляющихся субстратах, обобщены в таблице. Из анализа этих данных следует, что параметры $f \gg 2$. На основании данных таблицы нам не удалось выявить характерные "кластерные особенности" в изменении параметров f по сравнению с таковыми для ранее изученных моно-

ядерных комплексов кобальта [7]. Исследуемые кластеры кобальта являются характерными катализаторами обрыва цепей окисления органических соединений, обеспечивая высокие значения параметров f . Возможные особенности катализа обрыва цепей кроются в детальных механизмах катализа кластерами (I)–(V).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что кластеры кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{R-p})(\text{CO})_9$ являются катализаторами стадий обрыва цепей окисления исследуемых субстратов и представляют практический интерес в качестве стабилизаторов окисления органических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины (проект 03.07/002) и фирмы "Берстед Украина".

1. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Доп. НАН України*, 2002, (2), 148–151.
2. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Цыганков С.А., *Укр. хим. журнал*, 2002, 68, (7/8), 11–14.
3. Seyferth D., *Adv. Organometall. Chem.*, 1976, 14, 97–144.
4. Seyferth D., Hallgren J.E., Hung P.L.K., *J. Organometall. Chem.*, 1973, 50, 265–271.
5. Seyferth D., Hallgren J.E., Spohn R.J. et al., *Ibid*, 1974, 65, 99–107.
6. Ковтун Г.А., Лукоянова Г.Л., Беренблом А.С., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1976, (10), 2179–2184.
7. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

Поступила в редакцию 14.10.2003 г.

Кластеры кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-p})(\text{CO})_9$ у каталізі обриву ланцюгів окиснення органічних сполук

С.А. Цыганков, Г.О. Ковтун, О.В. Москаленко

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

Виявлено катализ обриву ланцюгів окиснення циклогексаниену-1,3, синтетичної оливи на основі естерів пентаеритриту і дизельного палива кластерами кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-p})(\text{CO})_9$ ($R = \text{H, CH}_3, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{трет-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$). Виміряно стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення $f \gg 2$ (50–110 °С).

Cluster of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ in catalysis oxidation of breakaway of organic compounds

S.A. Tsigankov, G.O. Kovtun, O.V. Moskalenko

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

The catalysis of breakaway of circuits of oxidation cyclohexadiene-1,3, synthetic luboil on the Aethers of pentaerythritol and diesel fuel by clusters of a cobalt $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$, where $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{tert-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$ has been revealed. Gross-stoichiometry coefficients of breakaway of circuits of oxidation $f \gg 2$ (50–110 °C) has been calculated.

**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

УДК 641.4

N-м
качест
(смазо
основе
лежат
-NHC
ROO
ROO

Со
эффи
метил
окисл
В;
гокра
ния д
($f \gg$)
С
рыва
работ
обще

где
С₄Н₆

Э
золы
ные
(I)-C
стер
жаш
синт
особ
линк
заме
тогд
стро

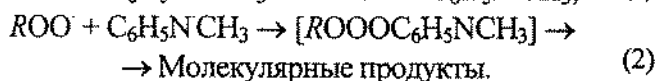
Катализ обрыва цепей окисления циклогекса-1,4-диена 4-*R*-замещенными *N*-метиланилина

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

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

4-*R*-замещенные анилина ($R = \text{CH}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{трет-C}_4\text{H}_9, \text{трет-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$) катализируют обрыв цепей окисления циклогекса-1,4-диена. Обоснован механизм катализа и измерены стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогекса-1,4-диена: $f = 10 \pm 1$ (CH_3), 14 ± 2 ($n\text{-C}_3\text{H}_7$), 17 ± 2 ($\text{изо-C}_3\text{H}_7$), 28 ± 3 ($\text{трет-C}_4\text{H}_9$), 39 ± 3 ($\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$) при 50 °С.

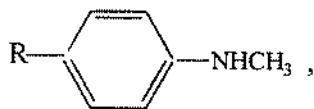
N-метиланилин и его производные исследуются в качестве стабилизаторов окисления нефтепродуктов (смазочных масел, автомобильных бензинов) [1, 2]. В основе стабилизирующего действия *N*-метиланилинов лежат реакции пероксильных радикалов (ROO) с их $-\text{NHCH}_3$ - и $-\text{NCH}_3$ -группами [1]:



Согласно реакциям (1) и (2), стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления $f = 2$ [1, 2], т. е. *N*-метиланилины выступают в качестве стабилизаторов окисления однократного действия.

В работе [1] нами приведены первые примеры многократного (*каталитического*) обрыва цепей окисления дигидробензолов производными *N*-метиланилина ($f \gg 2$).

С целью поиска условий реализации катализа обрыва цепей окисления циклогекса-1,4-диена в данной работе впервые исследованы 4-*R*-замещенные анилина общей формулы:

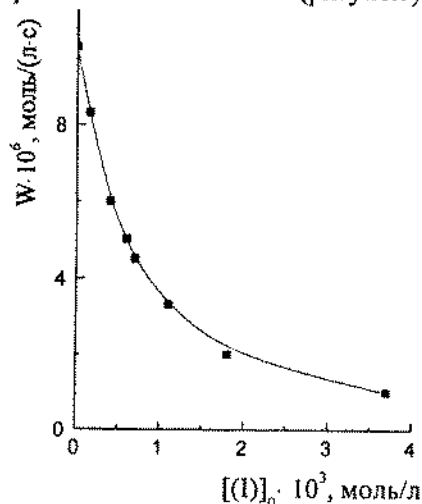


где $R = \text{CH}_3$ (I), $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (II), $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ (III), $\text{трет-C}_4\text{H}_9$ (IV), $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$ (V).

Элементный анализ (C, H, N) и ИК-спектры бензольных растворов полученных соединений (валентные колебания NH -групп) соответствовали формулам (I)–(V). В опытах сравнения использовали также кластер кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p)(\text{CO})_9$, содержащий μ_3 -координированный *N*-метиланилин (его синтез и строение описаны в работе [3]). Характерной особенностью строения исследуемых *N*-метиланилинов (I)–(V) является то, что электронные свойства заместителей R (полярные, резонансные) близки [4], тогда как вследствие различного пространственного строения по объему они значительно различаются [5].

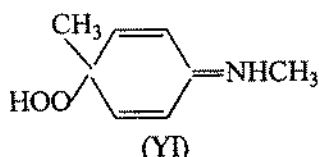
В качестве субстратов окисления кислородом использовали циклогекса-1,4-диен (RH). Носителями его цепей окисления являются гидропероксильные радикалы HOO [2, 3]. Скорость инициированного окисления RH (1,0–1,5 моль/л в растворе бензола) измеряли по поглощению кислорода (методика [1, 2]) и независимо по накоплению H_2O_2 (метод иодометрии в сочетании с селективным разложением оксида каталазой гриба *Penicillium Vitale* [1]). В качестве инициатора цепей окисления использовали азо-*бис*-изобутиронитрил [2]. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) радикалов, образующихся при окислении растворов 4-метил-*N*-метиланилина, регистрировали при -70 °С на приборе EX-2542 (методика [2]). Циклогекса-1,4-диен перед окислением очищали от возможных ингибирующих примесей пропусканием через колонку с активированным оксидом алюминия в атмосфере аргона и дополнительно перегоняли в атмосфере аргона в присутствии $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л стеарата кобальта (катализатор разложения пероксидов). Инертный к окислению растворитель (бензол) очищали согласно тем же методикам.

Исследуемые соединения (I)–(V) ингибируют инициированное окисление RH (рисунок).



Зависимость скорости окисления циклогекса-1,4-диена (1,1 моль/л в бензоле) от начальной концентрации 4-метил-*N*-метиланилина (I) при $W_i = 2,6 \cdot 10^7$ моль/(л·с) при 50 °С

Подтверждением протекания реакции (1) при стабилизации окисления циклогекса-1,4-диена N-метиланилином (I) является его расходование (метод ИК-спектроскопии [1]; контроль по частоте валентных колебаний NH-связи), накопление H_2O_2 (метод иодометрии [2]) и образование короткоживущих азотсодержащих радикалов (метод ЭПР [2], фактор $g = 2,0033 \pm 0,0006$). В оксидате RH идентифицирован также хинолидный гидропероксид (YI) – продукт реакции (2):



Предполагаемое строение соединения (YI) подтверждено по результатам элементного анализа (C, H, N) и ИК-спектров.

Наблюдаемые периоды тормозящего действия N-метиланилинами (I)–(Y) в окисляющемся RH при 50 °С, измеренные по данным кинетики поглощения кислорода и в независимых опытах по скорости расходования N-метиланилинов, заметно превышают периоды торможения τ . Величины τ вычислены в соответствии с ожидаемым протеканием реакций (1) и (2): $\tau = f[(I) - (Y)]_0 / W_i$, где W_i – скорость инициирования цепей окисления, $f = 2$.

Наблюдаемые величины параметров f для исследуемых соединений (I) – (Y) приведены в таблице.

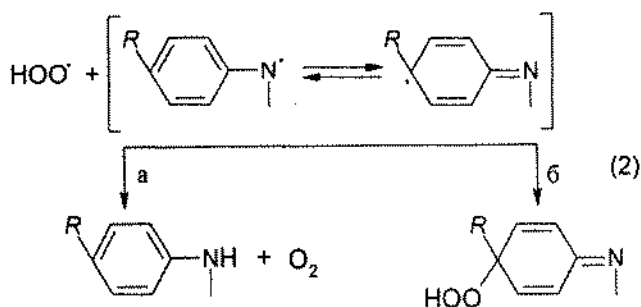
Стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,4 при 50 °С 4-R-замещенными N-метиланилинами, полученные по данным кинетики поглощения кислорода, и стерические константы Чартона V_R заместителей 4-R

4-R	CH ₃	n-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	трет-C ₄ H ₉	трет-C ₄ H ₉ CH ₂
f	9 ± 1	14 ± 2	17 ± 2	$28 \pm 3,0^*$	$39 \pm 3,0$
V_R [5]	0,52	0,68	0,76	1,24	1,34

* $f = 25 \pm 4$ – измерено по скорости расходования амина (IY).

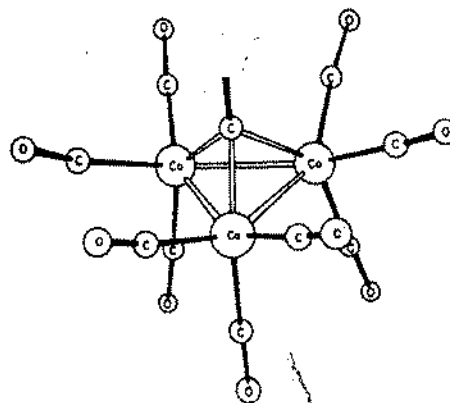
Из анализа данных таблицы следует, что соединения (I)–(Y) многократно (каталитически) участвуют в обрыве цепей окисления RH ($f \gg 2$). Величины f возрастают в следующем ряду 4-R-заместителей: (Y) > (IY) > (III) > (II) > (I). Этот ряд совпадает с рядом уменьшения стерических свойств 4-R-заместителей, характеризуемых известными стерическими константами Чартона V_R [5].

Согласно выводам работы [3], взаимодействие гидропероксильного и аминильного радикалов возможно по двум параллельным маршрутам: (2a) и (2б):



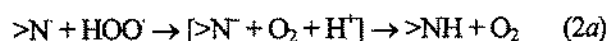
Реализация маршрута (2б) ведет к однократному обрыву цепи ($f = 2$), а маршрута (2a) – к регенерации исходного N-метиланилина и, как следствие, к увеличению стехиометрического коэффициента обрыва цепей ($f > 2$). Можно полагать, что увеличение пространственного объема 4-R-заместителя препятствует протеканию реакции (2б) и способствует, таким образом, регенерации амина по реакции (2a), т. е. протеканию каталитического обрыва цепей окисления.

При использовании нами в качестве акцептора гидропероксильных радикалов окисляемого RH-кластера кобальта $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHCH_3-p)(CO)_9$ измеренный параметр $f = 92 \pm 8$ (50 °С). Можно полагать, что кластерная группировка, которая является заместителем в положении 4 молекулы N-метиланилина,

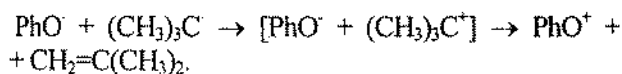


создает еще большие препятствия протеканию реакции (2б), чем заместители 4-R.

Элементарный акт реакции (2a), по-видимому, является одноэлектронным переносом от гидропероксильного радикала к аминильному радикалу (как более электроноакцепторной частицы) с последующим превращением между возникающим протоном H^+ и анионом $>N^-$:



Отметим, что одноэлектронные переносы в реакциях свободных радикалов – хорошо известное и изученное явление [6]. Например, с таким механизмом связано протекание реакции между феноксильным и трет-бутильным радикалами:



Таким образом, полученные результаты дают принципиально новую возможность для использования производных N-метиланилина в качестве стабилизаторов окисления органических соединений и материалов на их основе, носителями цепей которых являются гидропероксильные радикалы.

1. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

2. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К., *Ценные реакции окисления углеводов в жидкой фазе*, Москва, Наука, 1965.

3. Seyferth D., *Adv. Organometall. Chem.*, 1976, 14, 97-144.

4. Гордон А., Форд Р., *Спутник химика*, Москва, Мир, 1976.

5. Charton M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, (6), 1552-1559.

6. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г., *Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов*, Киев, Наук. думка, 1977.

Поступила в редакцию 20.10.2003 г.

Каталіз обриву ланцюгів окиснення циклогекса-1,4-дієну 4-R-заміщеними N-метиланіліну

Г.О. Ковтун, В.О. Плужников, С.А. Циганков

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

4-R-заміщені аніліну ($R = \text{CH}_3$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $izo\text{-C}_3\text{H}_7$, $tert\text{-C}_4\text{H}_9$, $tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$) каталізують обрив ланцюгів окиснення циклогекса-1,4-дієну. Обґрунтовано механізм каталізу та виміряні стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення циклогекса-1,4-дієну: $f = 10 \pm 1$ (CH_3), 14 ± 2 ($n\text{-C}_3\text{H}_7$), 17 ± 2 ($izo\text{-C}_3\text{H}_7$), 28 ± 3 ($tert\text{-C}_4\text{H}_9$), 39 ± 3 ($tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$) при 50°C .

Cyclohexa-1,4-dienes oxidation chain break catalyses by 4-R-substituted of N-methylanilines

G.O. Kovtun, V.O. Pluzhnikov, S.A. Tsigankov

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

4R-Substituted of N-methylanilines ($R = \text{CH}_3$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $izo\text{-C}_3\text{H}_7$, $tert\text{-C}_4\text{H}_9$, $tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$) catalyses oxidation chain breaks for cyclohexa-1,4-diene. The mechanism of such catalyses has been substantiated. The stoichiometric coefficients of the cyclohexadiene-1,3 oxidation chain break by $f = 10 \pm 1$ (CH_3), 14 ± 2 ($n\text{-C}_3\text{H}_7$), 17 ± 2 ($izo\text{-C}_3\text{H}_7$), 28 ± 3 ($tert\text{-C}_4\text{H}_9$), 39 ± 3 ($tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$) have been calculated at 50°C .

Новая методика исследования транспорта протонов в органических ионообменных мембранах

Т.В. Ткаченко, В.А. Бортышевский, В.Г. Моторный

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

Создана электрохимическая ячейка, функционирующая по принципу работы "протонного насоса", которая предназначена для исследования ионной проводимости и каталитических свойств полимерорганических мембран. Возможности сконструированной ячейки показаны на примере исследования катионообменной мембраны МК-40Л в водородной форме. Вольт-амперные характеристики мембраны, определенные в широком диапазоне температур, соответствуют результатам, полученным другими способами. Разработанная методика позволяет изучать процессы переноса ионов, каталитические свойства, диффузионную проницаемость мембран и их селективность в квазиравновесных и неравновесных условиях.

Ионообменные материалы и мембраны на их основе в настоящее время все шире используют в многочисленных сорбционных [1] и каталитических [2] процессах, при производстве топливных элементов [3], а также очистке различных растворов [4]. Сущность явлений переноса в гранулированных и мембранных ионообменных материалах аналогичного строения близка и определяется главным образом их электропроводностью, селективностью, диффузионной проницаемостью [4, 5]. Применяемые для исследования этих характеристик электрохимические, ионообменные и спектроскопические экспериментальные методы имеют свои достоинства и недостатки, характеризуются разной степенью надежности и трудоемкости [5, 6]. Новые разработки в этом направлении нацелены на получение одновременной информации о физико-химических, статических, транспортных и каталитических свойствах мембран.

Цель настоящей работы – разработка методики исследования протонной проводимости и каталитических свойств органических ионообменных мембран.

В основу разработки положен принцип работы так называемого протонного насоса [2, 7]. Все измерения выполняли с использованием катионообменной мембраны МК-40Л производства НПО "Пласт-полимер" (г. Владимир, Россия) толщиной 0,45 мм и площадью 200 мм² на созданной нами электрохимической ячейке. В работе определяли вольт-амперные характеристики, зависимости протонной проводимости и диффузии электролита от температуры мембраны МК-40Л в неравновесных условиях. Данная статья обсуждает только транспортные свойства мембран. Кислотно-основные каталитические свойства изучаемых мембран будут представлены в последующих публикациях.

Методика эксперимента

Схема разработанной нами электрохимической ячейки представлена на рис. 1. Ячейка (1) выполнена из фторопласта, ее внутреннее пространство разделено исследуемой мембраной (2) на катодную и анодную камеры. Камеры оборудованы автономными электронагревателями (3), позволяющими поддерживать заданную температуру по обе стороны мембраны с точностью $\pm 0,5$ °С. Температура в камерах измеряется термопарами (4) и регистрируется на КСП-4. Анод (5) выполнен из графита в виде диска толщиной 4 мм и диаметром 40 мм, вставленного в фторопластовую гильзу с токоподводом. Легко регулируемый зазор между торцевой поверхностью анода и мембраной во всех экспериментах составляет 7 мм. В зазор насосом (6) подается электролит (7) – раствор серной кислоты. Расход электролита, его температура и концентрация регулируются и контролируются на входе в камеру.

Катод (8) конструктивно аналогичен аноду. В качестве материала для его изготовления были использованы никель Ренея либо промышленный оксидный никель-хромовый катализатор. При изготовлении катода на основе никеля Ренея сплав никеля и алюминия (1:1) измельчали, отбирали равные по массе фракции $d = 40$ мкм и $d < 40$ мкм и тщательно гомогенизировали с мелкоизмельченным карбонильным никелем фракции $d = 5$ мкм. Смесь прессовали при 400 МПа, а затем спекали в присутствии водорода при температуре 650 – 700 °С. Полученный электрод после охлаждения активировали в растворе КОН концентрацией 6 г-экв/дм³ и во влажном состоянии устанавливали во фторопластовую гильзу в катодную камеру, вплотную к мембране.

Полученный описанным способом катод обладает исключительной активностью в реакции восстановления транспортируемого через мембрану акватировано-

Рис. 1.
трохи-
троли-
сепара
и водо

го пр-
скую
такого
териа

На
ного
Для э-
мером
зующ
форм
сле э-
вали
Такой
хроме-
ской

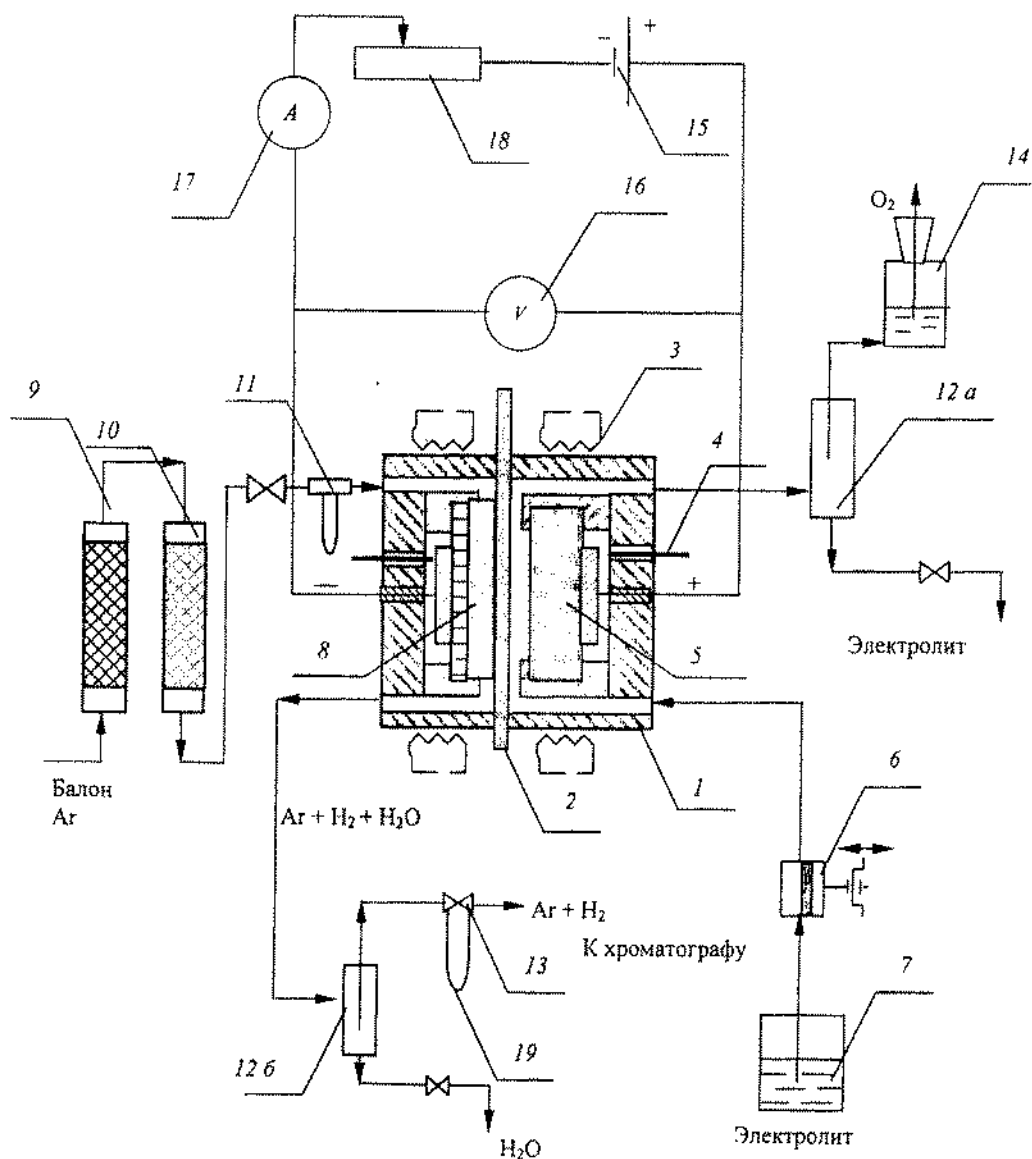


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки для исследования протонной проводимости мембран: 1 – корпус электрохимической ячейки; 2 – мембрана; 3 – электронагреватели; 4 – термопарный карман; 5 – анод; 6 – насос; 7 – емкость с электролитом; 8 – катод; 9 – колонка очистки аргона от кислорода; 10 – колонка осушки аргона; 11 – реометр; 12 – сепараторы: а – сепаратор для разделения отработанного раствора электролита и кислорода, б – сепаратор для разделения раствора электролита и водорода в потоке аргона; 13 – кран-дозатор; 14 – газометр; 15 – источник постоянного тока; 16 – вольтметр; 17 – амперметр; 18 – реостат; 19 – петля крана-дозатора

го протона, однако имеет недостаточную механическую стабильность. Целесообразность использования такого катода оправдано только при исследовании материалов с очень низкой протонной проводимостью.

Нами был изготовлен катод на основе промышленного никель-хромового катализатора гидрирования. Для этого фракцию измельченного катализатора размером 0,1 – 0,2 мм тщательно перемешивали со связующим – 4%-й поликремневой кислотой, а затем формовали и прессовали под давлением 10 МПа. После этого катодный диск высушивали и восстанавливали в потоке водорода при температуре 300 – 350 °С. Такой катод, содержащий 60 % никеля и 35 % оксида хрома (III), обладает хорошей химической и механической стабильностью и приемлемой активностью.

Все измерения выполняли при наложении на электроды ячейки постоянного электрического потенциала в диапазоне от 0 до 30 В. Акватированные протоны, образовавшиеся в анодной камере в результате диссоциации воды в электролите, перемещаются через исследуемую мембрану к катоду, где восстанавливаются с образованием молекулярного водорода и воды. Последние активно удаляются с поверхности катода аргоном, предварительно очищенным от кислорода пропусканием через колонку (рис. 1, 9), заполненную целолитом СаА с нанесенной медью [8, 9] и воды – через колонку (10) с силикагелем. Расход аргона контролировался реометром (11). В сепараторе (12 б) вода отделяется от аргоно-водородной смеси, которая краном-дозатором (13) подается для анализа в хроматограф.

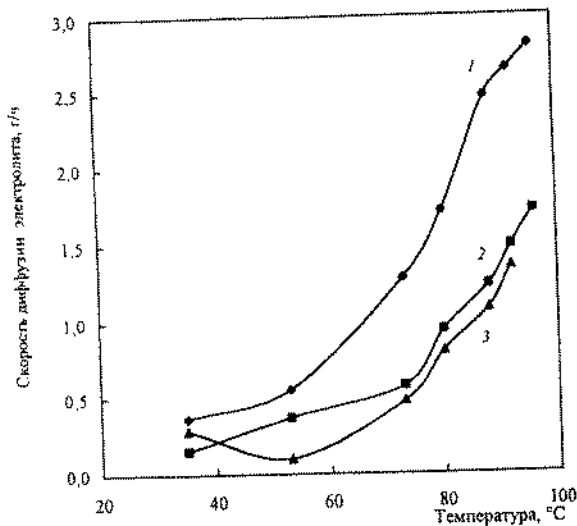


Рис. 2. Зависимость скорости диффузии электролита через мембрану МК-40Л от температуры: 1 – мембрана МК-40Л, проработавшая 100 ч в электрохимической ячейке (скорость подачи электролита – 13,08 мл/ч); 2 – мембрана МК-40Л, предварительно выдержанная 12 ч в рабочем растворе электролита (скорость подачи электролита – 13,08 мл/ч); 3 – мембрана МК-40Л (2), проработавшая 12 ч в рабочем растворе электролита (скорость подачи электролита – 29 мл/ч)

На аноде акватированные гидроксильные группы окисляются с выделением молекулярного кислорода, который затем удаляется прокачиваемым электролитом. Электролит и кислород разделяются в сепараторе (12 а). Количество образовавшегося кислорода определяется газометром (14). Таким образом, в электрохимической ячейке организованы генерация протонов из воды и перемещение их из анодной камеры в катодную, т. е. использован известный принцип работы “протонного насоса” [7].

Выделяемый на катоде водород в потоке аргона, продуваемого через каталитическую камеру, направляется на газохроматографический анализ [10]. Измерения выполняли на хроматографе “Хром-5” с катарометром и стеклянной колонкой длиной 1,2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненной цеолитом СаА фракции 0,25 – 0,50 мм. Температура анализа – 60 °С, ток детектора – 80 мА, расход газа-носителя (аргона) – 30 мл/мин. Пробу вводили в колонку через крандозатор (13). Объем вводимой газовой пробы – 0,37 мл. Обработку результатов анализа осуществляли с использованием метода абсолютной калибровки.

Регистрация электронного тока во внешней цепи в сочетании с газохроматографическим определением выделившегося на катоде водорода позволяет количественно оценить протонную проводимость исследуемых мембран.

Результаты и обсуждение

Свободная диффузия электролита через мембрану из анодной камеры в катодную была изучена при различных температурах и скоростях подачи электролита

в отсутствие приложенного напряжения. Зависимость скорости свободной диффузии электролита через мембрану МК-40Л от температуры в ячейке представлена на рис. 2. Как и ожидалось, с ростом температуры скорость свободной диффузии электролита возрастает, причем количество мигрировавшего через мембрану электролита не зависит от скорости подачи раствора серной кислоты в анодную камеру (рис. 2, кривые 2 и 3). Обращает на себя внимание тот факт, что мембрана, проработавшая в соответствующих условиях как проводник протонов в течение 100 ч (кривая 1), обладает значительно более высокой диффузионной проницаемостью к электролиту, чем свежая мембрана, выдержанная перед началом эксперимента в рабочем растворе электролита 12 ч (кривые 2, 3). Это объясняется изменением структуры и размера транспортных каналов при длительной эксплуатации мембраны [5].

Нами сопоставлена проницаемость мембраны по отношению к молекулам воды и серной кислоты, т. е. оценена ее селективность. Значения скорости диффузии серной кислоты в катодную камеру во времени при температуре 58 °С приведены на рис. 3 (кривые 1 и 2 соответственно). Как видно из полученных данных, скорость диффузии воды через мембрану во всем временном интервале значительно превышает соответствующие значения для серной кислоты. Между тем выравнивание скорости диффузии молекул происходит быстрее для серной кислоты (рис. 3, кривая 1). Селективность мембраны по воде первоначально составляет 98 %, а через 3 ч в стабильном режиме работы – несколько ниже 97 %. Полученные данные свидетельствуют о качестве мембраны МК-40Л, поскольку для зарубежных аналогов фирмы DOW эти величины составляют 98 %, хотя и при более высокой температуре – 90 – 95 °С [11].

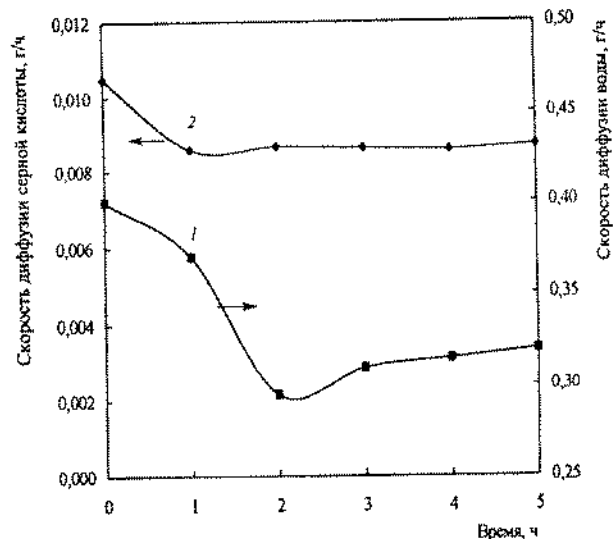


Рис. 3. Изменение скорости диффузии воды (1) и серной кислоты (2) через мембрану МК-40Л во времени при температуре 58 °С

Ка.
0.021
Сила тока, А
0.014
0.007
0
Рис.
пер
род
при
На
пыт
ние
ра
ленн
ления
мени
из
пре
испыт
пряже
ным
МК-40
Сре
чения
ретиче
законо
до 5 В
скорос
шение
можнс
электр
ти выг
тролис
водоро
вой ст
ние не
прово,
шающ
выдел
ских,
величи
родны
Рас
ратурн
браны
экспе
делен
димос

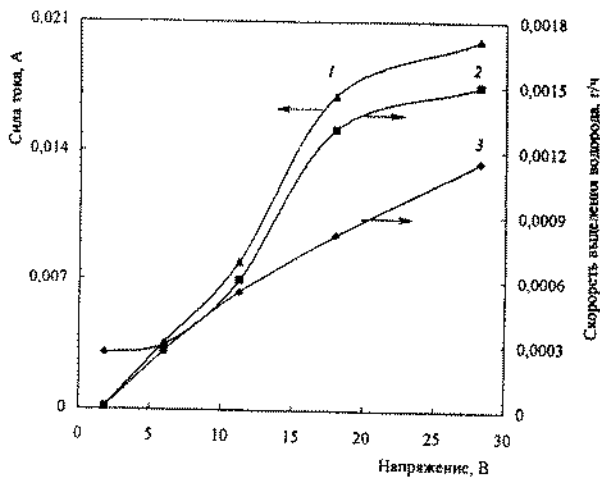


Рис. 4. Зависимость силы тока (1), рассчитанных (2) и экспериментальных (3) значений скорости выделения водорода от приложенного напряжения для мембраны МК-40Л при температуре 60 °С

На рис. 4 показана вольт-амперная зависимость испытываемой мембраны (кривая 1), а также дано сравнение рассчитанных теоретически (кривая 2) и определенных экспериментально (кривая 3) скоростей выделения водорода при температуре 60 °С в условиях изменения потенциала ячейки от 1,8 до 29 В. Как видно из представленных данных, характер найденной для испытываемой мембраны зависимости силы тока от напряжения (кривая 1) соответствует литературным данным для твердых электролитов, в частности мембран МК-40, которые были получены другими методами [6].

Сравнивали экспериментально определенные значения скорости выделения водорода (кривая 3) с теоретически (кривая 2), рассчитанными в соответствии с законом Фарадея. В области малых напряжений (от 1,8 до 5 В) рассчитанные и экспериментальные значения скорости выделения водорода очень близки, а превышение экспериментальных значений над расчетными можно объяснить процессом свободной диффузии электролита. Появление электролита в катодной области вызывает диссоциацию воды с последующим электролизом и выделением дополнительного количества водорода, что более существенно проявляется на первой стадии процесса (рис. 3). Однако в целом это явление не влияет на результаты исследования протонной проводимости мембран. При напряжении, превышающем 6 В, экспериментальные значения скорости выделения водорода все более отстают от теоретических, что свидетельствует об участии в формировании величины проводимости мембраны не только водородных, а и других видов ионов.

Разработанная методика позволяет изучать температурную зависимость протонной проводимости мембраны. На рис. 5 представлены расчетные (кривая 1) и экспериментальные (кривая 2) значения скорости выделения водорода на катоде, а также протонная проводимость (кривая 3) мембраны МК-40Л при разности

потенциалов на электродах 12 В в зависимости от температуры. Как видно из приведенных данных, изменение протонной проводимости от температуры носит сложный характер: на ней наблюдается несколько участков с монотонным линейным изменением параметров; в определенных температурных областях – резкий угол наклона линейной зависимости. Это обусловлено, вероятно, рядом причин, в частности, тем, что:

- рост протонной проводимости с повышением температуры обусловлен уменьшением вязкости среды, в которой происходит перенос протонов, что согласуется с зависимостью Онзагера [12];

- рост проводимости, который наблюдаемый при температуре 55–90 °С, обусловлен, по нашему мнению, уменьшением геометрического объема транспортируемых заряженных частиц, что согласуется с зависимостью Онзагера – Фуоса [12].

Изменение экспериментальных значений скорости выделения водорода от температуры, как видно из рис. 5 (кривая 2), симбатно проводимости мембраны и в температурном интервале 40–57 °С сопоставимо с результатами теоретических расчетов (кривые 1, 2).

Удельная протонная проводимость мембраны при температуре 40 °С составляет $7 \cdot 10^{-6}$ См/см. Это значение на четыре порядка ниже величины $7 \cdot 10^{-2}$ См/см, полученной для мембраны МК-40Л Н.Я. Пивоваровым и соавт. [13].

Столь существенное расхождение результатов объясняется следующим. В нашей работе все расчеты выполнены для экспериментально достигаемых в электрохимической ячейке значений плотностей тока – 385–400 А/м², в то время как в работе [13] приведены величины предельной плотности тока, полученные аппроксимацией линейного участка вольт-амперной кривой.

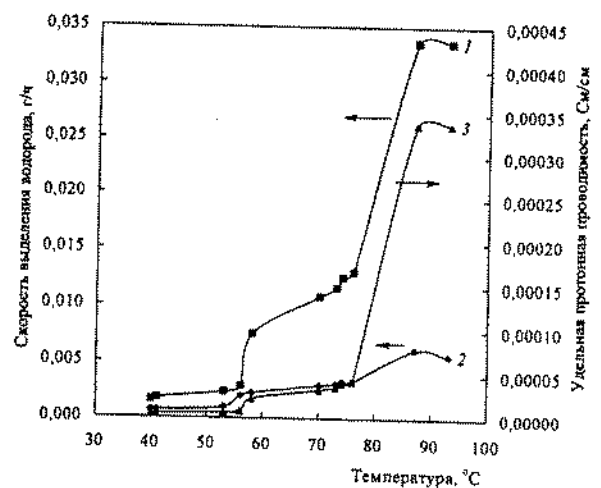


Рис. 5. Температурная зависимость ожидаемых теоретически (1) и экспериментальных (2) значений скорости выделения водорода на катоде и удельной протонной проводимости (3) мембраны МК-40Л при приложенном напряжении 12 В

Для мембраны МК-40 экстраполированное значение предельной плотности тока составило 1300 A/m^2 . Однако для расчета чисел переноса авторы [13] использовали величины, не превышающие половины предельного значения тока. Поэтому результирующие значения чисел переноса для H^+ -ионов в работе [13] составили 0,815–0,830, что совпадает с данными, полученными нами по предлагаемой в работе методике (0,830).

Таким образом, на основе принципа работы "протонного насоса" разработана методика определения протонной проводимости полимерорганических мембран, позволяющая изучать процессы переноса ионов в квазиравновесных и неравновесных условиях. Хорошее совпадение полученных экспериментальных данных с литературными позволяет заключить, что предлагаемая методика может служить дополнением к существующим способам исследования мембран. Достоинством разработанной методики является и то, что предложенная конструкция электрохимической ячейки позволяет достаточно быстро измерять не только значения протонной проводимости мембран, но и может быть востребованной при исследовании процессов кислотно-основного катализа, для которых применим принцип работы "протонного насоса".

1. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., *Электрохимия гранулированных ионитов*, Киев, Наук. думка, 1972.
2. Saracco G., Specchia V., *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 1994, **36** (2), 305–384.
3. Ralph T.R., Hogarth M.P., *Platinum Metals Rev.*, 2002, **46** (3), 146–164.
4. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е., *Полимерные мембраны*, Москва, Химия, 1981, 158–226.
5. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А. и др., *Электрохимия*, 1996, **32** (2), 173–182.
6. Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А. и др. *Там же*, 2001, **37** (3), 328–335.
7. Iwahara N., Matsumoto H., Takeuchi K., *Solid State Ionics*, 2000, **136–137**, 133.
8. Мюллер Г., Гнаук Г., *Газы высокой чистоты*, Москва, Мир, 1968, 176–178.
9. Семенова Т.А., Лейтес И.Л., *Очистка технологических газов*, Москва, Химия, 1977, 371–374.
10. Гольдберг К.А., Вигдергауз М.С., *Введение в газовую хроматографию*, Москва, Химия, 1990.
11. *Dowex Catalysts*, November, 1993.
12. Антропов Л.И., *Теоретична електрохімія*, Київ, Либідь, 1993, 124–126.
13. Пивоваров Н.Я., Гребень В.П., Кустов В.Н. и др., *Электрохимия*, 2001, **37** (8), 941–952.

Поступила в редакцию 01.12.2003 г.

Нова методика дослідження протонного транспорту в органічних іонообмінних мембранах

Т.В. Ткаченко, В.А. Бортишевський, В.Г. Моторний

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

Створено електрохімічну комірку, що функціонує за принципом роботи "протонного насоса", яка призначена для дослідження протонної провідності та каталітичних властивостей полімерорганічних мембран. Можливості сконструйованої комірки наведено на прикладі дослідження катіонообмінної мембрани МК-40Л у водневій формі. Вольт-амперні характеристики мембрани, визначені в широкому діапазоні температур збігаються з результатами, отриманими іншими способами. Розроблена методика дає змогу досліджувати процеси переносу іонів, каталітичні властивості, дифузійну проникність мембран та їх селективність за квазірівноважних та нерівноважних умов.

New methods of proton transport investigation in organic ion-exchange membranes

T.V. Tkachenko, V.A. Bortyshevsky, V.G. Motorny

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

The electrochemical cell for ions conductivity and catalytic capacity research of polymer-organic membranes functioning according to the proton pumps principle has been developed. Opportunities of the designed cell using MK-40 (hydrogen form) cation-exchange membrane have been shown. The determined volt-ampere characteristics of the membrane in a wide range of temperatures correspond to the results received in other ways. The developed technique allows to study diffusion permeability of membranes and their selectivity, and also processes of ions transference in quasiequilibrium and nonequilibrium conditions.

УДК 54

2-
ети
бензое нап
етил-
ну:лимо
ефек
бласт
моло
є різ
але у
дают
фраг
є ви
денс
гроз
метн.Т
сист
дови
рату
висо

УДК 547.636.6

© 2003

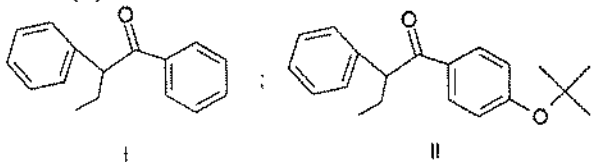
Синтез 2-етил-2-фенілацетофенону алкилюванням дезоксибензоїну

Ю.В. Танчук, В.А. Дорошенко

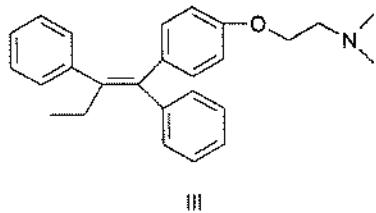
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52

Показано, що 2-етил-2-фенілацетофенон, що є напівпродуктом для синтезу відомого протипоракового препарату "Тамоксифен", зручно одержувати етилюванням дезоксибензоїну бромстим етилом в умовах міжфазного каталізу. Розроблено простий спосіб одержання дезоксибензоїну.

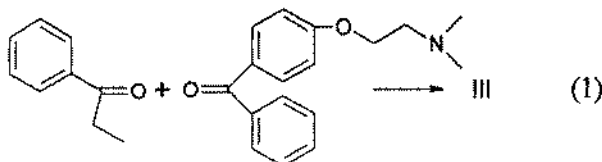
2-Етил-2-фенілацетофенон (2-фенілбутирофенон, 2-етилдезоксibenzoїн) (I) та *n*-метокси-2-етилдезоксibenzoїн (II):



є напівпродуктами у синтезі та виробництві *транс*-1-етил-1,2-діфеніл-2-(*n*-диметиламіноетокси)фенілетиле-ну:



лимоннокисла сіль якого під назвою "тамоксифен" є ефективним антиестрогеном і застосовується як антибластичний препарат для лікування злоякісних пухлин молочної та передміхурової залоз [1, 2]. Зрозуміло, що є різні методи одержання III (далі – тамоксифен) [3–5], але у всіх випадках його молекулу "монтують" (складають) із двох або більше частин (напівпродуктів чи фрагментів). Найцікавішим способом такого монтажу є використання відкритої на початку 80-х років конденсації кетонів (реакція Мак-Маррі) [6], за якою пропіофенон, наприклад, конденсується з пара-(2-диметиламіноетокси)-бензофеноном:

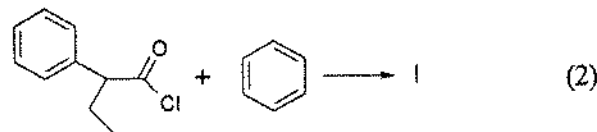


Така незвичайна конденсація відбувається під дією системи TiCl_4/Zn , взятих у співвідношенні 1:3, у середовищі диметоксетану та атмосфері аргону за температури 18 °С. При цьому тамоксифен одержується з високим виходом (88 %), він складається з *Z*- та *E*-

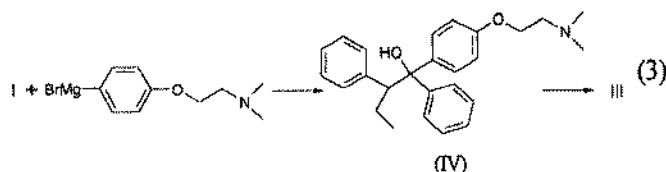
ізомерів у співвідношенні 3:1 [7].

Незважаючи на такі добрі результати (високі виходи та вміст активного *Z*-ізомеру), цим способом тамоксифен не одержують. Використовують давніші методи, виходячи у більшості випадків із фенілоцтової кислоти. Тут варто зупинитися на двох різновидах такого синтезу.

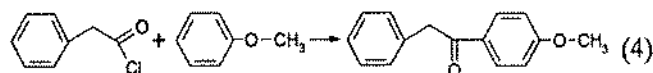
За одним способом [8] бензол ацилюють хлорангідридом 2-етилоцтової (2-фенілмасляної) кислоти, одержуючи I:



що було б дуже добре, але занадто мало доступною є 2-фенілмасляна кислота. Отриманий у такий спосіб I взаємодіє з броммагній-(*n*-диметиламіноетокси)-фенілом майже традиційно перетворюють у тамоксифен, що проходить через проміжну стадію утворення 1,2-діфеніл-2-(*n*-диметиламіноетокси)фенілбутанол-1 (IV):



За другим варіантом [9] доступнішим хлорангідридом фенілоцтової кислоти ацилюють анізол, одержуючи *n*-метоксидезоксибензоїн (V):

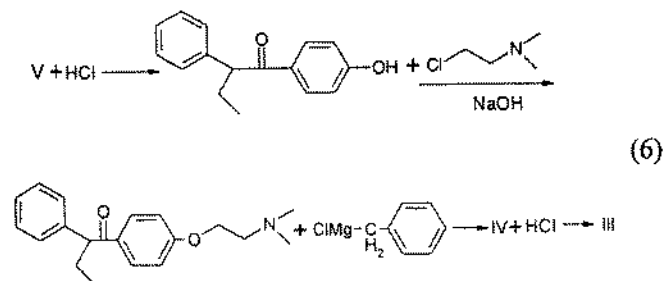


В обох варіантах ацилювання бензолу і анізолу проводять за наявності безводного хлориду алюмінію за реакцією Фріделя-Крафтса, V одержують з високим виходом. Його етилюють:



і проводять у безводному вуглеводневому середовищі за допомогою йодистого етилу та надлишку гідриду натрію. Одержаний таким чином II уже класичним

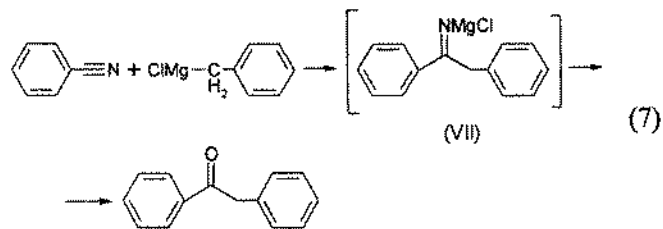
способом перетворюють у 2-етил-*n*-гідроксibenзоїн (IV) і відповідно у тамоксифен через стадії алкилювання гідроксильної групи диметиламінохлоретаном-1,2 та дегідратацію алканолу IV [10]:



Отже, вищенаведене (2–6) свідчить, що синтез тамоксифену є складним, багатостадійним, а спростити чи скоротити його, очевидно, можна лише розробивши зручніший спосіб одержання 2-етил-2-фенілацетофенону (I).

Як показано на схемі 5, дезоксибензоїни піддаються алкилюванню йодистим етилом. І якщо б у процесі алкилювання можна було б обійтися без гідриду натрію та безводного середовища, то у такий спосіб удалося би значно удосконалити обидві схеми одержання тамоксифену.

Такі спроби відомі давно. Так, ще у XIX ст. V. Meyer і L. Oelkers [11] показали, що етилдезоксibenзоїн (I) можна одержувати під час взаємодії дезоксибензоїну (VIII) із бромистим етилом, якщо реакцію проводити за наявності метилату натрію. Проте експериментальна перевірка цієї методики не дала позитивних результатів, і якщо при цьому утворюється I (його сліди фіксуються на тонкошаровій хроматограмі), то дуже у незначній кількості. Однак ідея алкилювання дезоксибензоїну без використання гідриду натрію виявилася звабливою головним чином тому, що нам вдалося розробити значно простіший (ніж із фенілоцтової кислоти) спосіб одержання дезоксибензоїну:



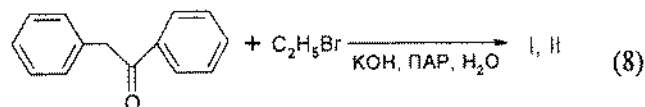
де $R = H(V)$.

Реакцію здійснювали у звичайних умовах магній-органічного синтезу. Кращим розчинником виявився тетрагідрофуран. Збільшити вихід V і VIII на 5–10 % (до 94–98 % теоретичного на вихідний нітрил) вдасться, якщо гідроліз проміжного продукту VII проводити водним розчином хлористого амонію.

Тут варто зазначити, що використання бензонітрилу для синтезу дезоксибензоїну має значні переваги перед використанням для цього бензальдегіду чи метилбензоату бо запобігає утворенню побічних продуктів внаслідок глибшого алкилювання, властивого для

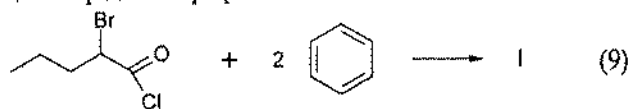
карбонільної та карбметоксильної груп.

Подальші дослідження показали, що одержаний у такий спосіб дезоксибензоїн (V) легко може бути проалкильований тим самим бромистим етилом, якщо алкилювання проводити в умовах мікфазного каталізу [12]; тобто, якщо на суміш дезоксибензоїну з 50%-м водним розчином їдкого натрію та каталітичною кількістю четвертинної амонійної солі (катионна поверхнево-активна речовина – ПАР) подіяти бромистим етилом, то алкілдезоксibenзоїни (I і II) одержуються з виходом до 90 %:



Реакція відбувається за температури 50–60 °С. Процес алкилювання можна контролювати, визначаючи аргентометрично кількість йонів броміду, що завжди еквівалентна виходу I та II. Кращим катализатором мікфазного алкилювання виявилися *n*-додецилтриметиламоній- та *n*-октилбензилдиметиламонійброміди, хоча катализують процес і більш низькомолекулярні четвертинні солі.

Крім того, у цій роботі зроблено спробу одержати I практично в одну стадію, виходячи із хлорангідриду α -бромомасляної кислоти (хлорангідрид), тобто провести одночасне алкилювання та ацилювання бензолу за реакцією Фріделя–Крафта:



Синтез зводиться до поступового додавання бензолного розчину хлорангідриду до суспензії безводного хлориду алюмінію в бензолі. Проте в оптимальних умовах: мольне співвідношення хлорангідрид : бензол : хлорид алюмінію дорівнює 1:10:2,6, температура – 55 °С протягом 3,5 год, I одержано лише з виходом 32 %. Процес супроводжується значним осмоленням, що затрудняє виділення цільового продукту з реакційної суміші.

2-Етил-2-фенілацетофенон (2-етилдезоксibenзоїн, I). Розчин 19,2 г (0,1 моль) дезоксибензоїну, 16 г (0,15 моль) бромистого етилу в 50 мл толуолу змішують з 50 мл 50%-го водного розчину їдкого натру, додають 0,001 моль четвертинної солі амонію (ПАР, Кт) і витримують за температури 50–60 °С протягом 4 год і ефективному перемішуванню. Після охолодження реакційної суміші до кімнатної температури верхній органічний шар екстрагують ефіром (тричі по 30–50 мл), ефірні витяжки об'єднують, ефір і толуол відганяють, а осад перекристалізують з бензолу. Вихід 2-етилдезоксibenзоїну у разі використання як катализатора (Кт): *n*-додецилтриметиламоній-броміду – 20,9 г (93 %); *n*-октилбензилдиметиламонійхлориду – 20,4 г (91 %); бензилтриетиламонійхлориду – 17,0 г (76 %); тетрабутиламонійброміду – 13,7 г (61 %); $T_{пл}$ 55–57 °С [9]; R_f 0,79 (бензол-петрольний ефір 3:1).

Дез
з 25,4 г
рані за
охолод
по кра
бензол
Після
кип'ят
у 200 м
Реакції
рН – 2
двома
ганяют
31,5 г
2-Е
хлоран
34 г (0,
мл сух
ють р
масля
°С і
6 год.
льдом
ють, а
двокра
ру ви.
 $T_{пл}$ 54-

Дезоксибензойн. До реактиву Гріньяра, одержаного з 25,4 г (0,2 моль) хлористого бензилу в тетрагідрофурані за загальновідомою методикою [13], попередньо охолодженого до 0–5 °С, при перемішуванні додають по краплях розчин 21 г (0,2 моль) свіжоперегнаного бензонітрилу в 40 мл абсолютного тетрагідрофурану. Після завершення дозування реакційну суміш кип'ятять 30 хв, охолоджують до 5–10 °С і виливають у 200 мл 10%-го водного розчину хлористого амонію. Реакційну суміш підкислюють соляною кислотою до рН ~ 2. Органічний шар відділяють, змішавши його з двома ефірними витяжками (по 50 мл), розчинник відганяють, а осад перекристалізують із спирту. Вихід 31,5 г (82 %); $T_{\text{пл}}$ 60–61 °С, літ. 60 °С [14].

2-Етилдезоксibenзойн (I) ацилюванням бензолу хлорангідридом 2-фенілмасляної кислоти. У суспензії 34 г (0,26 моль) безводного хлористого алюмінію в 100 мл сухого бензолу, нагріту до 55 °С, по краплях додають розчин 17,5 г (0,1 моль) хлорангідриду 2-броммасляної кислоти, у 50 мл бензолу нагрівають до 50–60 °С і за цієї температури перемішують протягом 6 год. Реакційну суміш виливають на 200 мл води з льодом, органічний шар відділяють, бензол відганяють, а з темно-коричневого смолоподібного осаду двократною перекристалізацією із петролейного ефіру виділяють 7 г (32 %) 2-етил-дезоксibenзойну, $T_{\text{пл}}$ 54–55 °С, R_f 0,78.

- Jordan V.C., Haldemann B., Allen K.E., *Endocrinology (Baltimore)*, 1981, **108** (4), 1353.
- Pienta K.I., Replogle T., Lehr J.E., *Prostate*, 1995, **26** (5), 270.
- Allen R.E., Palopoli F.P., Schumann E.L., *Пат.* 2914561-4 США, Pub. 24.11.1959.
- Al-Hassan M.Y., *Synthesis Commun*, 1987, (9), 816.
- Brown S.D., Armstrong R.W., *J. Org. Chem.*, 1997, **62** (21), 7076.
- McMurry J.E., *Acc. Chem. Res.*, 1983, (16), 405.
- Col P.L., Scriven C.E., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, I, 1986, 475.
- Sohar P., Scheneider G., Abraham, Horvatt T., *Acta chim. Acad. Suentiarum hung.*, 1980, **105** (3), 201.
- Robertson D.W., Katzenllenbogen J.A., *J. Org. Chem.*, 1982, **47** (12), 2387.
- Harper M.J.K., Richardson D.N., Walpole A.L., *Пат.* 1013905, Англія, кл. C07C, Alkene derivatives. Опубл. 22.12.65.
- Meyer V., Oelkers L., Ber., 1888, (21), 1295.
- Демлов Э., Демлов З., *Межфазный катализ*, Москва, Мир, 1987.
- Препаративная органическая химия*, Москва; Ленинград, Химия, 1964.
- Belsteins Handbuch der organischen Chem.* Vierte Aufgabe; Berlin; Heidelberg; New York, 1969, Springer Verlag, 8, IV, 1258a.

Надійшла до редакції 11.12.2002 р.

Синтез 2-этил-2-фенилацетофенона алкилированием дезоксибензоина

Ю.В. Танчук, В.А. Дорошенко

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

Показано, что 2-этил-2-фенилацетофенон, который является полупродуктом для синтеза известного противоракового препарата "Тамоксифен", удобно получать этилированием дезоксибензоина бромистым этилом в условиях межфазного катализа. Разработан простой способ получения дезоксибензоина.

The synthesis of 2-ethyl-2-phenyl acetophenon by alkylation of desoxybenzoine

Yu. V. Tanchuk, V. A. Doroshenko

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

It has been shown that 2-ethyl-2-phenyl acetophenon used for synthesis of the well known anti cancer drug "Tamoksiphen", can be easily obtained by ethylating desoksybensoine with brom ethyl under condition of interphase catalysis. A simple procedure for obtaining of the desoksybensoine has been developed.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

В сборник представляются результаты, ранее не опубликованные и не предназначенные для одновременной публикации в других изданиях. Редакция принимает обзоры, экспериментальные и теоретические статьи, серийные работы под общим названием и краткие сообщения по всем проблемам катализа и нефтехимии.

Рукописи, представляемые в редакцию, должны быть оформлены в соответствии со следующими требованиями.

1. В редакцию представляются статьи на русском, украинском или английском языках в двух экземплярах.

2. Оригинал статьи должен быть подписан авторами с указанием места работы, телефона, факса, служебного и домашнего адресов.

3. Все статьи, поступающие в сборник, должны иметь направление от учреждения, где выполнена данная работа, и экспертное заключение в двух экземплярах.

4. Авторский оригинал включает текст, таблицы, список литературы, рисунки, подписи к рисункам, реферат (два экземпляра на украинском, русском и английском языках каждый не более 1/3 страницы). На отдельном листе печатаются фамилии и инициалы авторов в английской транскрипции, перевод на английский язык заглавия, названия научного учреждения, его адрес.

5. Обзоры не должны превышать 24, серийные статьи – 12–14, а краткие сообщения – 2–3 страницы машинописного текста через два интервала.

6. Текст статьи печатается на белой бумаге формата А4 с использованием шрифта Times New Roman или Arial, кегль 12. В левом верхнем углу первой страницы текста проставляется индекс УДК. Для ускорения подготовки статей к публикации наряду с машинописным текстом необходимо представлять в редакцию также текст статьи (включая таблицы, графики и рисунки, если это возможно) на дискете, которая после перезаписи возвращается авторам. Текст статьи должен быть набран с помощью редактора Microsoft Word в формате (*.doc) или (*.rtf), без переноса.

7. Чертежи и графики выполняются тушью тщательно и разборчиво. Размеры рисунков и фотографий должны быть минимальными, но допускающими хорошее разрешение линий, полос и обозначений. Рисунки нумеруются в порядке упоминания в тексте. На обороте каждого рисунка черным карандашом обозначается верх рисунка, фамилия первого автора и номер рисунка. Подписи к рисункам печатаются на отдельной странице. Приветствуется выполнение рисунков в графических редакторах с предоставлением электронной версии на дискете.

8. Таблицы, напечатанные на отдельных листах, должны иметь название, каждая графа таблицы – шапка. Сокращение слов в таблицах не допускается.

9. Размерности величин указываются только в международной системе СИ.

10. Химические и математические формулы четко вписываются черными чернилами или печатаются на компьютере (машинке с латинским шрифтом). В формулах следует:

- подчеркнуть греческие буквы красным карандашом, готические синим, буквы рукописного начертания желтым;
- разметить прописные (две черточки снизу) и строчные (две черточки сверху) буквы, имеющие сходное написание (например, С, с; Р, р; К, к; О, о; S, s; U, u; V, v; X, x; Y, y и др.);
- разметить буквы I (i) и J (j); арабскую цифру 1 (один) и латинскую букву l (эль);
- верхний и нижний индексы, степень разметить соответственно знаками повышения или понижения;
- символы типа sin, tan, exp, log, lim, 0 (ноль) названия химических элементов и использованные в обозначениях буквы русского алфавита подчеркнуть квадратной скобкой снизу;
- курсивные буквы подчеркнуть волнистой линией.

Разметка выполняется черным карандашом.

11. Списки литературы оформляются на отдельном листе в порядке упоминания, ссылки в тексте указываются цифрами в квадратных скобках. Если число авторов больше трех, в ссылках приводятся первые три фамилии, затем “и др.”.

12. Образцы оформления списка литературы.

Книги, монографии:

1. Иванов И.П., *Название книги*, Киев, Наук. думка, 1993.

Статьи в журнале, сборнике, книге:

1. Иванов И.П., *Журн. физ. хим.*, 1993, **58** (1), 120.
2. Иванов И.П., *Катализ и нефтехимия*, 1993, (1), 32.
3. Иванов И.П., *Название книги*, Москва, Мир, 1970, 153.

4. Иванов И.П., *Название сборника. Тез. докл. междунар. конф.*, Архангельск, 1992, 85

Диссертации:

1. Иванов И.П., *Дис. ... канд. хим. наук*, Киев, 1993.

Патенты:

1. Авторы, *Pat.*, 157643 USA, *Publ.* 03.02.87.
2. Авторы, *Pat.*, 157643 USA, *Chem. Abstr.*, 1977, 2860, 2761 p.

Депонированные рукописи:

1. Иванов И.П., *Название статьи*, Деп. ВИНТИ № 5910-B88, Киев, 1988. (РЖМат, 1988, 11Б49).

13. В случае представления в редакцию двух и более статей одновременно автором указывается желательный порядок их публикации.

14. Статьи после исправления авторами вновь рассматриваются редколлегией. При отклонении статьи редакция возвращает автору один экземпляр рукописи. Верстка авторам не высылается.

Содержание

меж-	<i>Ковтун Г.А.</i> Катализ обрыва цепей окисления органических соединений свободными и координированными ароматическими аминами	1
четко	<i>Патриляк Л.К., Манза И.А., Ионин В.А.</i> Особенности распределения продуктов алкилирования изобутана бутенами на цеолитном катализаторе при проведении реакции в вакууме	10
тся на	<i>Патриляк Л.К.</i> Особенности образования продуктов сопутствующих крекингу кумола на цеолите Y	16
3 фор-	<i>Поп Г.С.</i> Состояние, перспективы производства и использования горючего и смазочных материалов из растительных масел	21
ранда-	<i>Пилявский В.С., Головки Л.В., Лысухо Т.В., Брюзгин А.Р., Поважский В.П.</i> Трибологические свойства синтетических моторных масел после их термоокисления	27
танания	<i>Пилявский В.С., Головки Л.В., Брюзгин А.Р., Хильчевский А.И.</i> Стабилизация адамантансодержащими диэстерами трибологических свойств моторных масел при критическом перегреве	32
зу) и	<i>Алимова О.В., Шкаранута Л.Н., Митрохина Л.Л., Морозова И.П.</i> Теплофизические и реологические свойства клея-расплава КРА-99	36
ющие	<i>Лицов Н.И., Лицов А.Н.</i> Особенности взаимодействия праймерной пленки на поверхности металла с полимерными лентами при формировании антикоррозионного покрытия нефте- и газопроводов	41
о, S, s;	<i>Григорьев А.А.</i> Получение аллилацетата ацетоксилированием пропилена	44
цифру	<i>Абаджиев С.С., Бабьяк Л.В., Мацяк А.М., Шевчук В.У.</i> Термодинамические закономерности образования аренов из углеводородных газов	49
ть со-	<i>Гладий С.Л., Старчевский М.К., Паздерский Ю.А., Караман Н.С., Старчевский В.Л., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.</i> Окисление ацетальдегида в растворе кластера $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$	53
назва-	<i>Реутский В.В., Мельник Ю.Р., Старчевский В.Л.</i> Влияние органических добавок на элементарные стадии процесса каталитического окисления циклогексана	56
бозна-	<i>Сорока Я.М., Самойленко Л.С., Павленко Н.И., Кухарь В.П., Выхрестюк Н.И., Гвоздяк П.И.</i> Масс-спектральное исследование микробной деструкции фенантрена	59
адрат-	<i>Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Майкова С.В., Бажан Л.В.</i> Влияние степени восстановления Fe-Te-Mo-O-катализатора, промотированного $VaCl_2$, на его каталитические свойства в реакции окисления олефинов C_4	68
ией.	<i>Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Павлишин Ю.И.</i> Окисление изобутилового спирта на Fe-Te-Mo-O-катализаторе	74
льном	<i>Цыганков С.А., Ковтун Г.А., Москаленко О.В.</i> Кластеры кобальта $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHR-p)(CO)_9$ в катализе обрыва цепей окисления органических соединений	78
зыва-	<i>Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А.</i> Катализ обрыва цепей окисления циклогекса-1,4-диена 4-R-замещенными N-метиланилина	81
авто-	<i>Ткаченко Т.В., Бортышевский В.А., Моторный В.Г.</i> Новая методика исследования транспорта протонов в органических ионообменных мембранах	84
ли фа-	<i>Танчук Ю.В., Дорошенко В.А.</i> Синтез 2-этил-2-фенилацетофенона алкилированием дезоксибензоина	89
умка,	Правила для авторов	92
120.		
1), 32.		
1970,		
1. ме-		
93.		
761 p.		
ТИ №		
более		
тный		
ь рас-		
статьи		
писи.		

Зміст

<i>Ковтун Г.О.</i> Каталіз обриву ланцюгів окиснення органічних сполук вільними та координованими ароматичними амінами	1	<i>Kovtun</i>
<i>Патриляк Л.К., Манза І.А., Іонін В.О.</i> Особливості розподілу продуктів алкілювання ізобутану бутенами на цеолітному каталізаторі під час проведення реакції у вакуумі	10	<i>Patryk tributic</i>
<i>Патриляк Л.К.</i> Особливості утворення продуктів супутніх крекінгу кумолу на цеоліті Y	16	<i>Patryk</i>
<i>Поп Г.С.</i> Стан, перспективи виробництва та застосування палив і мастильних матеріалів з рослинних олій	21	<i>Pop G</i>
<i>Пилявський В.С., Головка Л.В., Лисуха Т.В., Брюзгін А.Р., Поважний В.П.</i> Трибологічні властивості синтетичних моторних олиф після їх термоокиснення	27	<i>Piljav oils af</i>
<i>Пилявський В.С., Головка Л.В., Брюзгін А.Р., Хільчевський А.И.</i> Стабілізація адамантанвмісними діестерами трибологічних властивостей моторних олиф у разі критичного перегрівання	32	<i>Piljav adama</i>
<i>Алімова О.В., Шкаранута Л.М., Митрохіна Л.Л., Морозова І.П.</i> Теплофізичні та реологічні властивості клею-розплаву КРА-99	36	<i>Alimo melt a</i>
<i>Ліцов М.І., Ліцов А.М.</i> Особливості взаємодії праймерної гівки на поверхні металу з полімерними стрічками під час формування антикорозійного покриття нафто- та газопроводів	41	<i>Litsov tion of</i>
<i>Григор'єв А.О.</i> Одержання алілацетату ацетоксилуванням пропілену	44	<i>Grigo</i>
<i>Абаджев С.С., Баб'як Л.В., Мацяк О.М., Шевчук В.У.</i> Термодинамічні закономірності утворення аренів із вуглеводневих газів	49	<i>Abadz carbol</i>
<i>Гладій С.Л., Старчевський М.К., Паздерський Ю.А., Караман Н.С., Старчевський В.Л., Варгафтік М.Н., Моїсєєв І.І.</i> Окиснення ацетальдегіду в розчині кластеру $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$	53	<i>Hladij Oxidat</i>
<i>Реутський В.В., Мельник Ю.Р., Старчевський В.Л.</i> Вплив органічних добавок на елементарні стадії процесу каталітичного окиснення циклогексану	56	<i>Reutsj oxidat</i>
<i>Сорока Я.М., Самойленко Л.С., Пауленко М.І., Кухар В.П., Віхрестюк М.І., Гвоздяк П.І.</i> Мас-спектральне дослідження мікробної деструкції фенантрєну	59	<i>Sorok Invest</i>
<i>Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Майкова С.В., Бажан Л.В.</i> Вплив ступеня відновлення Fe-Te-Mo-O-каталізатора, промотованого $BaCl_2$, на його каталітичні властивості в реакції окиснення олефінів C_4	68	<i>Gyzne cataly</i>
<i>Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Павлишин Ю.І.</i> Окиснення ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі	74	<i>Tsigai dation</i>
<i>Циганков С.А., Ковтун Г.О., Москаленко О.В.</i> Кластери кобальту $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHR-p)(CO)_9$ у каталізі обриву ланцюгів окиснення органічних сполук	78	<i>Kovtu 4-R-st</i>
<i>Ковтун Г.О., Плужников В.О., Циганков С.А.</i> Каталіз обриву ланцюгів окиснення циклогекса-1,4-дієну 4-R-заміщеними N-метиланіліну	81	<i>Tkach excha</i>
<i>Ткаченко Т.В., Бортишевський В.А., Моторний В.Г.</i> Нова методика дослідження протонного транспорту в органічних іонообмінних мембранах	84	<i>Tanch</i>
<i>Танчук Ю.В., Дорошенко В.А.</i> Синтез 2-етил-2-фенілацетофенону алкілюванням дезоксибензоїну	89	<i>Regul</i>
Правила для авторів	92	

Contents

	<i>Kovtun G.A.</i> The catalysis break of chain of oxidation of organic compounds by free and coordinated aromatic amines	1
1	<i>Patrylak L.K., Manza I.A., Ionin V.O.</i> Particularities of zeolite catalyst isobutane with butenes alkylation product distribution when proceeding the reaction in vacuum.....	10
10	<i>Patrylak L.K.</i> The peculiarities of the formation of the products accompanying cumene cracking over zeolite Y.....	16
16	<i>Pop G.S.</i> Condition, production perspectives and application of fuels and lubricants based on vegetable oil	21
21	<i>Piljavsky V.S., Golovko L.V., Lysukho T.V., Bruzgin A.R., Povazhny V.P.</i> Tribological properties of synthetic motor oils after thermooxidation.....	27
27	<i>Piljavsky V.S., Golovko L.V., Brjuzgin A.R., Khilchevsky A.I.</i> Stabilization of tribological properties of engine oils by adamantane-containing diesters at critical overheating.....	32
32	<i>Alimova O.V., Shkaraputa L.M., Mitrokhina L.L., Morozova I.P.</i> Thermophysical and rheological properties of hot melt adhesive KRA-99	36
36	<i>Litsov N.I., Litsov A.N.</i> The peculiarities of interaction primer film on a surface of metal with polymeric tapes at formation of an anticorrosive covering oil- and gas mains	41
41	<i>Grigoriev A.O.</i> Recipency of allylacetate by acetoxylation of propylene	44
44	<i>Abadzhev S.S., Babiyak L.V., Masyak A.M., Shevchuk V.U.</i> Thermodynamic regularities of arenes formation from carbohydrated gases.....	49
49	<i>Hlady S.L., Starchevsky M.K., Pazdersky Yu.A., Karaman N.S., Starchevsky V.L., Vargaftic M.N., Moiseev I.I.</i> Oxidation of Acetic Aldehyde in the solution of cluster $Pd_{361}Phen_{60}(OAc)_{180}$	53
53	<i>Reutsky V.V., Melnyk Ju.R., Starchevsky V.L.</i> Influence of the organic additives on unit steps of process of catalytic oxidation of cyclohexane.....	56
56	<i>Soroka Ya.M., Samoilenko L.S., Pavlenko M.I., Kukhar V.P., Vykhrestniuk M.I., Gvozdyak P.I.</i> Mass-Spectral Investigation of Microbiological Degradation of Phenantrene	59
59	<i>Gyznevsky V.M., Humenetsky V.V., Maikova S.V., Bazhan L.V.</i> Influence of degree of restoring Fe-Te-Mo-O-catalyst, restoration degree, promoted by $BaCl_2$, on catalytic properties in C_4 -olefins oxidation reaction	68
68	<i>Gyznevsky V.M., Humenetsky V.V., Pavlishyn Yu.I.</i> Oxidation of isobutyl alcohol on Fe-Te-Mo-O- catalyst	74
74	<i>Tsigankov S.A., Kovtun G.O., Moskalenko O.V.</i> Cluster of cobaltous $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHR-p)(CO)_9$ in catalysis oxidation of breakaway of organic compounds.....	78
78	<i>Kovtun G.O., Pluzhnikov O.V., Tsigankov S.A.</i> Cyclohexa-1,4-dienes oxidation chain break catalyses by 4-R-substituted of N-metilanilines.....	81
81	<i>Tkachenko T.V., Bortyshevsky V.A., Motorny V.G.</i> New methods for proton transport investigation in organic ion-exchange membranes	84
84	<i>Tanchuk Yu.V., Doroshenko V.A.</i> The synthesis of 2-ethyl-2-phenyl acetophenon by alkylation of desoxybenzoine.....	89
89	Regulations for authors	92