

## Основи нанотехнологій мастильних матеріалів

Є.В. Кобилянський, Ю.Л. Іщук, М.А. Альтишулер

Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",  
Україна, 03680 Київ, просп. Палладіна, 46; тел.: (044) 424-02-84

Значну частину промислових продуктів нафтохімії, зокрема оливи та мастила, виробляють з використанням нанотехнологій. Нанопідходи до вивчення мастильних матеріалів дають змогу краще досліджувати процеси, що відбуваються під час отримання та експлуатації олив і мастил. Тиксотропний надлужний сульфонат кальцію одержують у трифазних зворотних емульсіях, краплі водно-метанольної фази яких можна вважати мікро/нанореакторами. Високі експлуатаційні характеристики високолужних додатків і надлужних мастил можна пояснити, розглядаючи міцели цих систем як нанореактори.

За останні роки фундаментальні і прикладні науки, а також пов'язані з ними технології збагатилися ще одним міждисциплінарним напрямом – технологією ультрадисперсних матеріалів із характерними розмірами дисперсної фази порядку  $10^{-9}$  м (1 нм). Виділення дисперсних утворень таких розмірів (дискретних частинок, волокон, плівок, їх агрегатів тощо) пояснюється особливими властивостями цих систем. У них, наприклад, помітно змінюються температура і режими дифузії, сорбції, каталізу, рух рідин і газів у капілярах та інші властивості.

Не дивно, що проблеми нанотехнологій належать до найперспективніших напрямів, які найінтенсивніше розвиваються і фінансуються і від яких очікують відповідного науково-технічного прогресу. Метою цієї роботи є короткий виклад основних результатів нанотехнологій мастильних матеріалів.

На межі ХХ і ХХІ ст. подібно до відомого мольєрського персонажа\*, який із здивуванням дізнався, що він ось вже 40 років висловлюється прозою, багато вчених з подивом констатували, що вони протягом десятиліть ведуть дослідження в галузі нанохімії і нанотехнологій [1]. Зокрема, до нанотехнологічних процесів слід віднести актуальні у нафтопереробці і нафтохімії технології отримання нанокаталізаторів [2], високолужних додатків до олив [3] і більшості мастил [4]. Аналогічні погляди висловлено групою дослідників Інституту нафтохімічного синтезу РАН [5]: „Як це не парадоксально звучить, але основи нанотехнологій було закладено саме у хімії мийних додатків, що є сульфонатами чи алкілсаліцилатами лужноземельних металів”.

Промисловий випуск таких додатків розпочався ще у 50-ті роки ХХ ст.

Утім, детергентно-диспергуючі добавки – не єдиний і навіть не перший продукт нафтохімії, що стосується наночастинок і нанотехнологій. Так, промисловий випуск пластичних мастил, які можна розглядати як наносистеми, був налагоджений ще у 20-ті роки минулого століття, а на сьогодні більше половини продуктів нафтохімії отримують з використанням нанотехнологічних процесів. Нанопідходи до вивчення мастильних матеріалів дуже плідні [6, 7], вони дають змогу краще розуміти процеси, що відбуваються в оливах і мастилах, механізми дії багатьох додатків до них і, отже, сприяти поліпшенню якості мастильних матеріалів і підвищенню ресурсу роботи машин і механізмів, для яких вони створені.

Межу між класичними і нанотехнологіями можна встановити за змінами величин термодинамічних параметрів, які у перехідній області є функцією розмірів частинок дисперсної фази.

Характерні розміри для низки нанорозмірних утворень наведено на рис. 1.

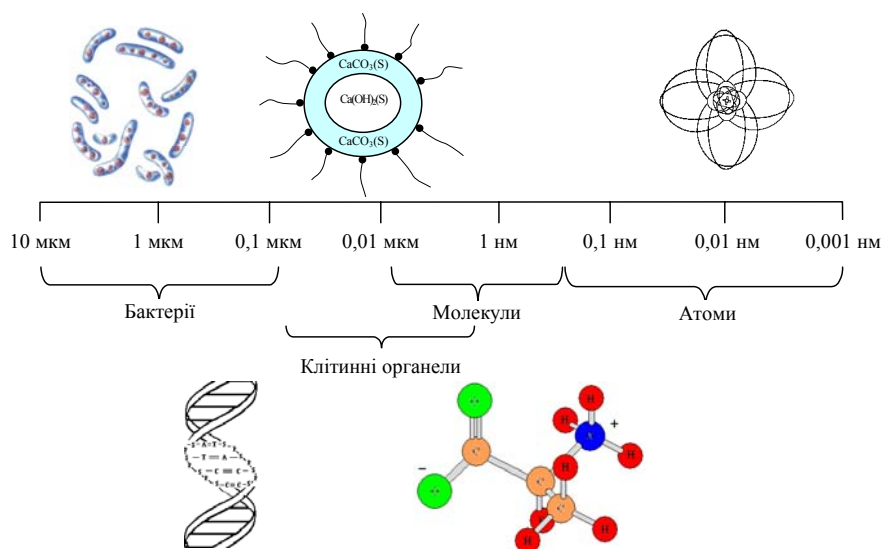


Рис. 1. Ділянки типових розмірів різних утворень в порівнянні з природними об'єктами

\* Moliere. Le bourgeois gentilhomme.

Найширший спектр сфер застосування нанотехнологій розглядається у зробленому Національною радою з науки і технології США прогнозі розвитку останніх до 2010 р. – в “Nanotechnology Research Directions” [1] і у післямові Р.А. Андрієвського до російського видання зазначеного прогнозу [8]. Практичним аспектам використання нанотехнологій у нафтопереробці і нафтохімії присвячена доповідь М. Jungk [9] на 16-й щорічній конференції ELGI.

Більшість дослідників наночастинок вважають тіла, еквівалентний розмір яких (діаметр сфери, об'єм якої дорівнює об'єму частинки) знаходиться в межах наноінтервалу:  $d = 1 \dots 100$  нм.

Окремі автори допускають коливання цього інтервалу від 0,1 до 1000 нм і більше, оскільки його межі детермінуються тим, що будь-яка властивість наночастинки в ньому специфічно залежить від її маси і може бути подана у вигляді функції  $f_i(m)$ , яка на верхній межі наноінтервалу змінює свій вигляд.

Специфічні властивості наночастинок зумовлені тим, що частина атомів, які знаходяться на поверхні, становлять значну частку від загального числа атомів, які утворюють частинку. Наприклад, для сферичних наночастинок розміром  $\sim 1$  нм відношення числа поверхневих атомів до числа внутрішніх становить  $\sim$  одиницю. У таких частинках усі атоми настільки близькі один до одного, що взаємодія кожного з них з будь-яким іншим істотно впливає на властивості функції  $f_i$ .

Унаслідок того що властивості наночастинок великою мірою визначаються поверхневими атомами чи молекулами, енергія яких значно вища за енергію внутрішніх, наночастинок характеризуються великою енергією системи. Звідси випливає низка термодинамічних наслідків, наприклад залежність температури топлення наночастинок від їхніх розмірів. Із розмірами пов'язані і такі властивості наносистем, як зміна температури фазових перетворень, розчинність, зміщення хімічної рівноваги, тобто розмір наночастинки є активною змінною, яка разом з іншими термодинамічними параметрами визначає стан системи і її реакційну здатність. Наявність подібних специфічних властивостей слугує підставою для розгляду наносистем як п'ятого стану речовини [10].

Хімія наночастинок і наносистем, або нафтохімія, має багато спільного з колоїдною хімією. Розміри наночастинок у класичному наноінтервалі збігаються з розмірами частинок в ультрадисперсних колоїдних системах. Ця ділянка розмірів відповідає граничному ступеневі дисперсності, коли колоїдна система ще зберігає одну із своїх головних властивостей – гетерогенність.

Досвід, нагромаджений колоїдною хімією, може бути ефективно використаний для розв'язання низки завдань нафтохімії і нанотехнологій. Зазначимо, що екстраполяцію законів колоїдної хімії на ділянку нанорозмірів слід проводити з певною обережністю. Чим

ближче розмір дисперсної частинки  $d$  до гранично можливого, тобто до нанорозміру, тим сильніше впливатимуть масштабні ефекти – залежність різних властивостей від розміру частинок. У разі дотримання належних обмежень методи і концепції колоїдної хімії можуть успішно працювати й у нафтохімії [11] та нанотехнологіях [7, 12].

Як наночастинок, так і ультрадисперсні колоїдні частинки, умовно можна поділити на три групи:

– тривимірні, або об'ємні, наночастинок, усі три розміри яких знаходяться у наноінтервалі (каркаси надлужних мастил і високолужних додатків);

– двовимірні наночастинок, в яких два поперечні розміри знаходяться у наноінтервалі, а довжина може бути як завгодно великою (каркаси мильних загусників мастил);

– одновимірні наночастинок, в яких лише один розмір знаходиться у наноінтервалі, а два інших (довжина і ширина) можуть бути як завгодно великими (тонкі плівки).

Відомі нині типи наночастинок і наносистем [11, 13] наведено у табл. 1. Каркаси мильних загусників мастил розміщуються у рядку, відведеному для тонких волокон, а надлужні та деякі інші глобулярні загусники – у рядку, відведеному для міцел (табл. 1).

Таблиця 1. Класифікація наночастинок і відповідних наносистем

Група наночастинок	Наночастинок	Наносистеми
Тривимірні	Кластери у газах	Аерозолі
	Фулерени	Кристали, розчини
	Тубулени	Агрегати, розчини
	Молекули білків	Розчини, кристали
	Полімерні молекули	Золі, гелі
	Нанокристали неорганічних речовин	Аерозолі, колоїдні розчини, осади
	Міцели	Колоїдні розчини, пластичні мастила
	Наноблоки	Тверді тіла
Двовимірні	Волокна, каркаси мильних загусників	Мильні пластичні мастила
	Нанорозмірні капіляри і пори	Пористі тверді тіла
	Лінія змочування	Лінія контакту трьох фаз
Одновимірні	Наночастинок у шарах різних речовин	Плівки пін та емульсій (симетричні)
	Плівки Ленгмюра–Блоджетт	Плівки змочування (несиметричні)

Найпоширеніші мастильні матеріали – оливи і мастила – є наносистемами, в яких дисперсійним середовищем слугує неполярна олива [4], а дисперсною фазою – як окремі наночастинки, так і пов'язані між собою наночастинки, що утворюють єдиний каркас. У цих системах трапляються різні за хімічним складом і будовою наноструктури. Нижче наведено характеристики нанодисперсних структур мастильних матеріалів:

<i>Нанодисперсні матеріали</i>	<i>Дисперсійні середовища</i>
Нанодисперсні колоїдні розчини високолузних сульфонатів та алкілсаліцилатів	Нафтові оливи Синтетичні оливи Олії
Нанодисперсні матеріали, що використовують як наповнювачі до оливо і мастил	
Нанодисперсні матеріали, що використовують як загусники мастил	
Мікрокапсульовані добавки до оливо	

Наносистеми мастильних матеріалів умовно можна поділити на чотири групи. До першої групи належать високолузні сульфонати та алкілсаліцилати лужноземельних металів, які застосовують як зольні детергентно-диспергуючі добавки до оливо, до другої – нанодисперсні матеріали, які використовують як наповнювачі до оливо і мастил. Третя група наночастинок – це мильні і немильні загусники пластичних мастил. Четверта – мікрокапсульовані добавки до оливо. Слід зазначити, що більшість “оливних” наносистем працюють і в мастилах, тоді як “мастильні” є компонентами саме мастил. Мало того, ці наносистеми й утворюють мастила як такі.

Нижче наведено перелік речовин, які формують гетерогенні наноструктури в оливах:

<i>Назва та призначення</i>	<i>Склад</i>
Високолузні добавки	Нанодисперсні частинки карбонатів лужноземельних металів – стійкі олеодисперсії, стабілізовані сульфонатами і алкілсаліцилатами кальцію, магнію, барію
Модифікатори тертя (переможці тертя)	Олеодисперсії ди- і трисульфідів молібдену, графіту, фулерену $C_{60}$ , $SeF_3$ , нанодисперсних $CaCO_3$ та фторопласту
Металоплакувальні добавки	Олеодисперсії пластичних металів
Притиркові добавки абразивної дії	Нанодисперсні абразиви – алмазний порошок, нанодисперсний алмазо-графітовий матеріал (УДАГ)
Мікрокапсульовані добавки	Додатки, вкриті нанопористими полімерними оболонками

Високолузні детергентно-диспергуючі добавки до оливо є колоїдними системами, міцели яких складаються з нанодисперсних карбонатних ядер, олеофілізованих по поверхні молекулами сульфонатів або алкілсаліцилатів лужноземельних металів [3].

У практичній нафтохімії модифікатори тертя більш відомі як наповнювачі до оливо і мастил. Це олеофільні ди- і трисульфід молібдену [5, 14], олеофілізований графіт [15], фулерен  $C_{60}$ ,  $SeF_3$ , нанодисперсний  $CaCO_3$  [16] і високодисперсний фторопласт. Стабільні олеодисперсії дисульфиду молібдену і графіту отримують за такою спрощеною схемою: водні дисперсії зазначених речовин диспергують в олеофазі – розчині поверхнево-активних речовин (ПАР) у суміші оливи та легких вуглеводнів, внаслідок чого утворюється трифазна дисперсія: тверде тіло–вода–олива (S/W/O) з розвиненими міжфазовими поверхнями. Цю систему в умовах інтенсивного перемішування нагрівають до температури утворення гетероазеотропів вода – легкий вуглеводень. Після відділення води дифільна ПАР з вуглеводневої фази своїми полярними фрагментами сорбується на поверхні гідрофільних частинок графіту чи  $MoS_2$ , олеофілізуючи тверду дисперсну фазу. Кінцевим продуктом процесу є стабільна олеодисперсія початково гідрофільних речовин.

Металоплакувальні та притиркові добавки використовують в оливах і в мастилах для поліпшення поверхонь тертя. Металоплакувальні добавки – це нанорозмірні олеодисперсії пластичних металів (мідь, олово, свинець, срібло, алюміній), які використовують для заповнення мікротріщин на поверхнях вузлів тертя. Притиркові добавки – це нанодисперсні абразиви, зокрема алмазний порошок [17], які зрізають фрагменти, що виступають на поверхнях тертя.

Нарешті, дуже перспективними є мікрокапсульовані добавки. Розміри їх частинок знаходяться не в нано-, а в мікроінтервалі. Їхня наявність у таблиці нанодисперсних добавок пояснюється тим, що кожна мікродисперсна частинка добавки чи його розчину вкрита нанопористою полімерною оболонкою, яка регулює спрацьовування добавки, оскільки поступове виділення вмісту мікрокапсул крізь нанопори дає змогу тривалий час компенсувати витрату добавки, тобто сповільнювати спрацьовування [18, 19].

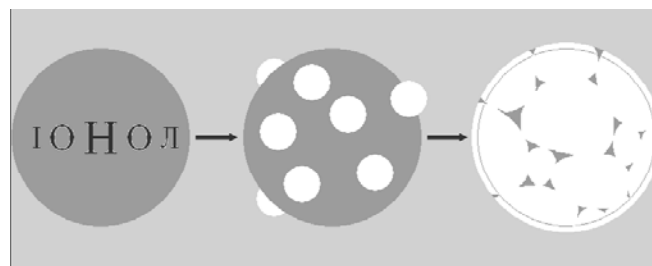


Рис. 2. Утворення нанопористої оболонки на поверхні мікрокристалу іонулу

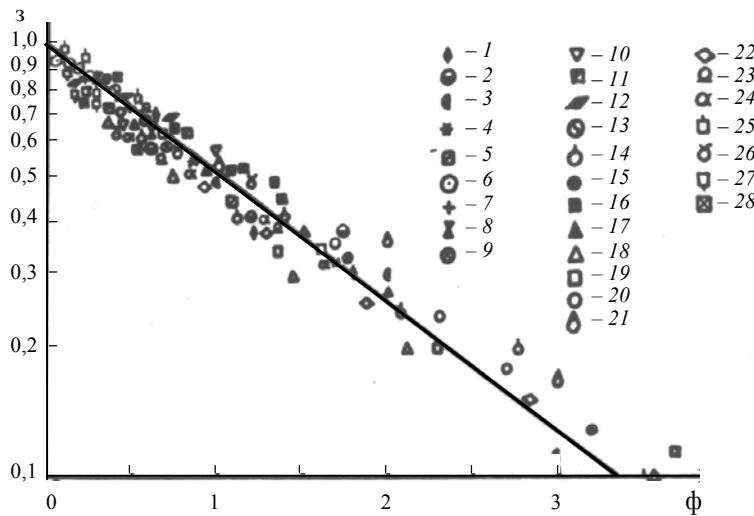


Рис. 3. Кінетика спрацьовування додатків у оливах: 1–28 – номери зразків

Мікрокапсульовані добавки отримують контактним масообміном у трифазних дисперсних системах із виділенням на поверхнях крапель додатка коацерватних крапель розчину плівкоутворювача (рис. 2). Коацерватні краплі контактують між собою і поступово зростаються з утворенням нанопористих оболонок, нерозчинних у полярних і неполярних розчинниках, але дифузійно проникних для додатків. Добором режиму зростання коацерватних крапель можна регулювати розмір нанопор оболонок мікрокапсул і тим самим – величину дифузійного потоку між мікрокапсулами та оливами.

В умовах звичайного використання додатків вони спрацьовуються за реакцією I порядку. У безрозмірній формі, яка дає змогу порівнювати між собою швидкості реакцій, тривалість яких різняться на декілька порядків (рис. 3), отримуємо  $\eta = 2^{-\tau}$ , де:  $\eta = C/C_0$  – безрозмірна концентрація додатка;  $C$  – поточна концентрація;  $C_0$  – вихідна концентрація;  $\tau = t/t_{1/2}$  – безрозмірний час;  $t$  – поточний час;  $t_{1/2}$  – період напіврозпаду додатка.

За одноразового введення додатка збільшення його початкової концентрації дуже мало впливає на збільшення терміну служби оливи. Зовсім інакше відбувається спрацьовування додатка за використання мікрокапсул. У цьому разі час спрацьовування додатка більший, а його плинна концентрація менша. За певних значень константи швидкості реакції та константи масопередачі крізь оболонки мікрокапсул час перебування поточної концентрації додатка в інтервалі оптимальних концентрацій ( $C_{вдр}$ ,  $C_{ндр}$ ) може бути дуже великим (рис. 4).

Які ж наночастинки існують у мастилах?

Якщо класифікувати мастила за типом загусника,

то із п'яти класів мастил [20] чотири класи – загущені наночастинками (табл. 2). Найпоширенішими є мастила, загущені солями жирних кислот або милами, що структуруються у процесі виготовлення мастила у волокнисту наносистему [4, 21]. Три класи загусників – неорганічні [22], органічні [23, 24] та надлужні [20, 25] утворюють об'ємні тривимірні наносистеми.

На електронних мікрофотографіях зазначених мастил (рис. 5) чітко видно відмінність між волокнистими та глобулярними наносистемами.

Волокнисті мильні наноструктури формуються в процесі взаємодії розчинів чи водних дисперсій основ і оливних розчинів жирних кислот з утворенням солей жирних кислот або миль. Потім систему нагрівають, відганяючи реакційну воду та розчиняючи мила в оливі. У процесі подальшого охолодження розчину відбувається кристалізація мила й утворюється волокниста структура. На кінцевій стадії гомогенізації анізотропні частинки мила орієнтуються уздовж потоку [21].

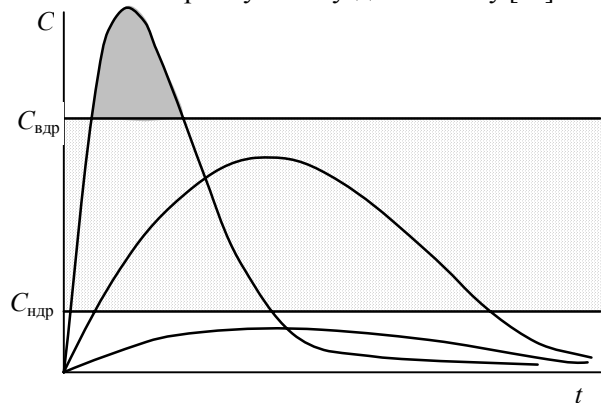


Рис. 4. Криві спрацьовування мікрокапсульованих додатків

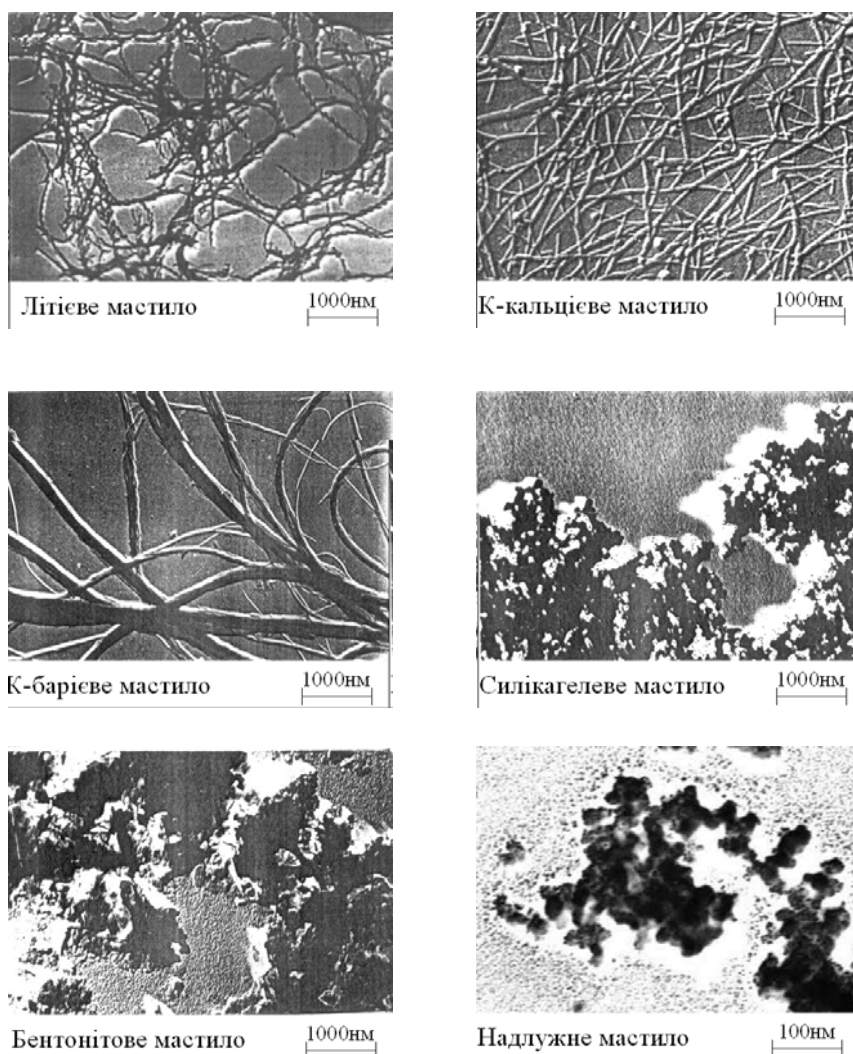


Рис. 5. Електронні мікрофотографії дво- і тривимірних каркасів мастил

Таблиця 2. Наносистеми у мастилах другого класу пенетрації

Загусник	Структура наносистеми	Вміст загусника $\alpha$ , %	Колоїдна стабільність $\beta$ , %	Відношення загусника (%) до відпресованої оливи (%) $\alpha/\beta$
Солі природних і синтетичних жирних кислот (мила)	Дво-вимирна	8–13	4–15	0,5–1,5
Нанодисперсні неорганічні загусники – модифіковані аеросили, бентоніти, графіти	Три-вимирна	8–28	3–15	2–3
Нанодисперсні органічні загусники – полісечовина, фторопласт, пігменти	»	8–24	2–10	2–3
Прості й комплексні надлужні сульфонати та алкілсаліцилати кальцію	»	35–45	1–7	5–10

Серед тривимірних тиксотропних наносистем особливу увагу слід приділити нанодисперсному тетрафторполіетилену (ТФПЕ), який добувають полімеризацією тетрафторетилену у водній мікроемulsії перфторполіетерної оливи, стабілізованої амонієвою сіллю низькомолекулярної перфторкарбонової кислоти, що має властивості ПАР. Одержаний латекс, що є стабільною дисперсією ТФПЕ у воді, коагулювали додаваннями до нього карбонату амонію; порошок, що утворювався, з розміром частинок порядку 50 нм, застосували для отримання мастил [24].

Процес виробництва надлужних мастил, як і висококолузних присадок, з погляду технології є найскладнішим. Обидва процеси карбонатації різняться один від одного певними рецептурно-технологічними параметрами, а в результаті утворюють або ультрадисперсні колоїдні розчини висококолузних додатків, або тиксотропні нанодисперсії надлужних мастил. У разі додатків карбонатні ядра міцел, що формуються у процесі карбонатації, мають поліморфну модифікацію фатериту, а у разі пластичних мастил – кальциту. Останні частково коагулюють і утворюють пластичні системи.

Оскільки більшість конденсаційних методів отримання нанодисперсій характеризується широким розподілом наночастинок за розмірами, перспективним методом цільового регулювання розмірів є їх синтез у трифазних зворотних емульсіях (рис. 6). Механізм реакції карбонатації у таких системах описаний у працях [3, 26], але окремі стадії цього механізму здаються нам недостатньо обґрунтованими. Зокрема, постає запитання: чому реакція відбувається саме так, а не інакше? Це стосується кристалізації  $\text{CaCO}_3$  з пересиченого розчину за наявності частинок нерозчинного у водно-метанольній суміші  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . У запропонованому нами механізмі реакції карбонатації таких запитань менше.

У разі отримання тиксотропного надлужного сульфонату кальцію трифазна зворотна емульсія є дисперсною системою, в якій дисперсна фаза – це краплі водно-метанольної суміші, розподілені в неполярній рідині – розчині сульфонату кальцію в оливо-толуольній суміші. На величину крапель впливають швидкість перемішування, температура, природа і кількість ПАР. За даними [27], розмір крапель водно-метанольної суміші становить близько 100 нм. Маючи дифільну природу, метанол мігрує між двома фазами (W-M/O), знижуючи міжфазовий натяг аж до величин, характерних для мицелярних розчинів, і зменшує краплі W-M-фази до гранично малого розміру. Такі краплі зворотної емульсії можна розглядати як мікро/нанореактори, в яких утворюється нова фаза (рис. 7). Розміри частинок, що утворюються в мікро/нанореакторі, обмежуються розміром краплі. Мікро/нанореактори запускаються з початком введення у систему W-M/O вуглекислого газу  $\text{CO}_2$ .

Як зазначено вище, реакція відбувається у трифазній системі. Вихідні фази мають такий склад:  
Фаза W-M: Вода +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (L) +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (S);  
Фаза O: Олива + Толуол + ПАР;  
Фаза G:  $\text{CO}_2$ .

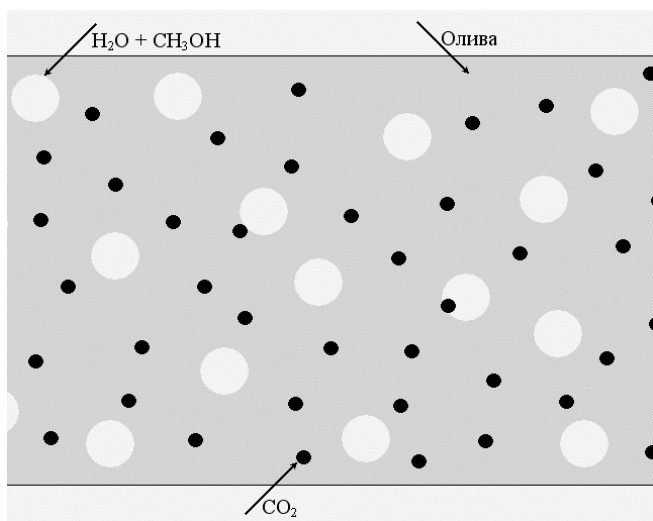
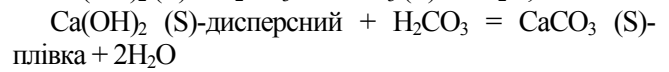
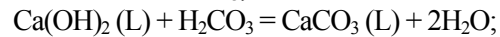
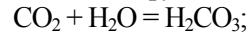


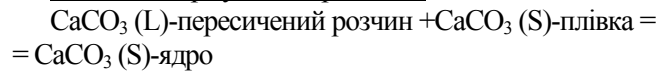
Рис. 6. Трифазна емульсія для отримання надлужних сульфонатів та алкілсаліцилатів кальцію карбонатацією

У мікронанореакторах і за їх межами відбуваються такі процеси:

I стадія. Дифузія  $\text{CO}_2$  в W-M-фазу:



II стадія. Формування кристалів:



III стадія. Дифузія ПАР у W-M-фазу:

Дифузія  $\text{CH}_3\text{OH}$  в O-фазу.

Соллобілізація ПАР молекулами  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Дифузійне перенесення соллобілізованої ПАР у W-M-фазу.

IV стадія. Утворення надлужних міцел у W-M-фазі:

Сорбція полярних фрагментів ПАР на поверхні новоутворених частинок  $\text{CaCO}_3$  (S).

V стадія. Дифузія міцел надлужного сульфонату кальцію в O-фазу.

У результаті наведених вище процесів формуються переважно монодисперсні міцели кальцитного карбонату кальцію [28, 29], олеофілізовані молекулами сульфонату кальцію. Такі міцели, об'єднавшись у ланцюжки, утворюють надлужні сульфонатні мастила, що характеризуються порівняно з іншими класами мастил високими експлуатаційними властивостями [30, 31]. Виникнення монодисперсних частинок  $\text{CaCO}_3$  можна пояснити як тим, що реакція карбонатації відбувається у мікронанореакторах, в які потрапляють лише найдрібніші частинки  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , так і тим, що швидкість взаємодії  $\text{CO}_2$  на поверхні нанорозмірних частинок  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  внаслідок прояву наноефекту дуже висока, тоді як для більших частинок  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  швидкість їх розпушення переважає швидкість карбонатації.

Пропонований механізм реакції карбонатації постулює структуру ядра міцели, за якої воно складається з частинки  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , вкритої шаром  $\text{CaCO}_3$ . Така струк-

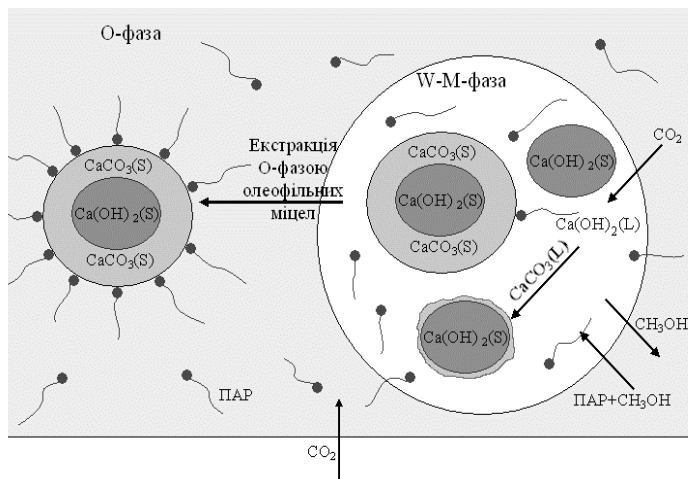


Рис. 7. Схема роботи мікро/нанореактора

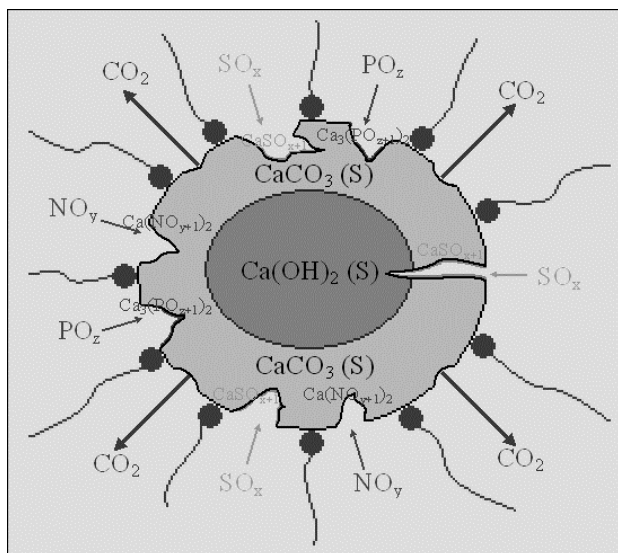
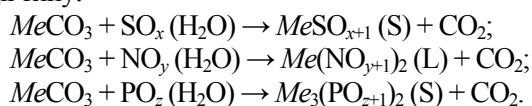


Рис. 8. Схема роботи міцели-нанореактора у моторній оливі

тура міцелярного ядра підтверджується результатами реакції карбонатації, в якій будова кінцевого продукту залежить від поліморфної модифікації карбонату кальцію.

Високі експлуатаційні характеристики високолузних додатків до оливи і надлузних мастил можна пояснити, якщо вважати їх наносистемами [12]. За своєю природою як добавки, так і мастила – це нанорозмірні частинки карбонату кальцію (для додатків також карбонату магнію, стронцію, барію), стабілізовані у системах захисними оболонками. Оболонки є полімолекулярними, як правило, аніонними шарами ПАР концентрації  $\geq$  ККМ. Характерна дисперсність наночастинок внутрішньої фази становить декілька нанометрів для додатків і 10–15 нм – для мастил. Загальні розміри міцел у добавках становлять  $\sim$  10 нм, у мастилах – до 20 нм; питома поверхня – 500–1000 м<sup>2</sup>/г [3, 28].

Розглянемо роботу нанореактора на прикладі міцели високолузного додатка (рис.8). Високолузні добавки поряд із звичайними для ПАР детергентними властивостями здатні нейтралізувати надлишкову кислотність оливи, спричинену спалюванням сірчистих палив, а також термохімічною деструкцією деяких сірчистих, азотистих і фосфористих додатків до оливи. Отже, оливи з високолузними добавками можна уявити як сукупність міцел-нанореакторів, кожен з яких містить наночастинку  $MeCO_3$  – депо лужного запасу, вкриту оболонкою з ПАР. З нагромадженням у продуктах згоряння і термодеструкції паливно-мастильних матеріалів кислотоутворювальних оксидів, вони розчиняються в оливному середовищі, а потім дифундують крізь полімолекулярний шар ПАР усередину міцели до наночастинки  $MeCO_3$ , де і відбуваються міжфазні обмінні реакції типу:



У результаті зазначених реакцій утворюються нерозчинні у воді та оливі сульфо- і фосфоровмісні солі, наночастинки яких залишаються у нанореакторах, а розчинний в оливі вуглекислий газ дифундує за межі оболонки ПАР, а потім розподіляється між оливою і газовою фазою.

Закономірності цих складних процесів масообміну у багатофазній дисперсній системі, як і в разі спрацювання мікрокапсульованих присадок, відповідають кінетиці реакцій I порядку.

Отже, сучасну технологію отримання надлузних мастил у гетеродисперсних системах можна уявити як синтез у мікро/нанореакторах нанодисперсних частинок, що утворюються внаслідок контактного масообміну мікро/нанореакторів з дисперсійним середовищем, яке містить неполярні та дифільні розчинники, ПАР і  $CO_2$ .

1. *Nanotechnology Research Directions*, Ed. by M.C. Roco, W.S. Williams, P. Alivisatos, Dordrecht, Kluwer Acad. Publ., 2000.

2. Tomas Ch.L., *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, New York, London, 1970.

3. Главати О.Л., *Фізико-хімія диспертуючих присадок к маслам*, Киев, Наук. думка, 1989.

4. Ищук Ю.Л., *Состав, структура и свойства пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1996.

5. Паренаго О.П., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., *Рос. хим. журн.*, 2003, **47** (2), 45–50.

6. Kobylansky E.V., Ishchuk Yu.L., Altshuler M.A., *Theses of the Report on the II Int. Conf. "Colloid-2003"*, Minsk, 2003, 227.

7. Kobylansky E.V., Ishchuk Yu.L., Altshuler M.A., Makedonsky O.O., *Report on the ELGI 16th Annual General Meeting*, Nice, 2004, 1–20.

8. Андриевский Р.А., Хачоян В.А., *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований*, Под ред. М.С. Роко, В.С. Уильямса, П. Аливисатоса, Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского, Москва, Мир, 2002, 267–276.

9. Jungk M., *Report on the ELGI 16th Annual General Meeting*, Nice, 2004, 1–16.

10. Müller H., Opitz C., Skala L., *J. Mol. Catal.*, 1989, **54**, 389.

11. Сумм Б.Д., Иванова Н.И., *Успехи химии*, 2000, **69** (11), 995–1008.

12. Кобилянський Є.В., Ищук Ю.Л., Альтшулер М.А., *Тези доп. на 8-й Міжнар. наук.-практ. конф. "Нафта і газ України-2004"*, Судак, 2004, **2**, 117–118.

13. Мелихов И.В., *Рос. хим. журн.*, 2002, **46** (5), 7–14.

14. Паренаго О.П., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.И. и др., *Докл. Академии наук*, 2002, **383** (1), 84–86.

15. А.с. 686452 (СССР). Способ получения масляных дисперсий олеофильного графита, М.А. Альтшулер, П.Н. Вдовиченко, В.А. Рыбалов, и др., 1979.

16. Qui Sunqing, Dong Junxiu, Chen Guoxu, *Lubr. Sci.* 2000, **12** (2), 205–212.

17. Ковтун Г.А., Пилявский В.С., *Повышение долговечности автомобильных двигателей*, Київ, ІБОНХ НАН України, 2001.
18. Altshuler M.A., *Int. Conf. of Colloid Chemistry and Phys.-Chem. Mechanics*. Moskow, 1998.
19. Альтшулер М.А., Самченко Ю.М., *Катализ и нефтехимия*, 2001,9/10, 31–42.
20. Кобылянский Е.В., Кравчук Г.Г., Македонський О.А., Ищук Ю.Л., *Химия и технология топлив и масел*, 2002, (2), 34–37.
21. Ищук Ю.Л., *Технология пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1986.
22. Бакалейников М.Б., Сеницын В.В. *Химия и технология топлив и масел*, 1967, (3), 50–52.
23. Данилов А.М., Сергеева А.В., *Уреатные пластичные смазки: Темат. сб.*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1982.
24. Maccone P., Palamone G., Kapeliushko V., *Report on the ELGI 16th Annual General Meeting*, Nice, 2004, 1–5.
25. Muir R.J., *NLGI Spokesman*, 1988, **52** (4), 140–146.
26. Galsworthy J., Hammond S., Hone D., *Coll. Interface Sci; Current Opinion*, 2000, **5** (5/6), 274–279.
27. Королева М.О., Юртов Е.В., *Коллоид. журн.*, 2003, **65** (1), 47–50.
28. Кобылянский Е.В., Ищук Ю.Л., Дугіна Л.М. та ін., *Вопр. химии и хим. технологи*, 2001, (4), 105–107.
29. Makedonsky O., Kobylyansky E., Ishchuk Yu., *Eurogrease*, 2003, July-August, 5–23.
30. Kobylyansky E.V., Mishchuk O.A., Ishchuk Yu.L., *Lubr. Sci.*, 2004, **16** (3), 293–302.
31. Macwood W., Muir R., *NLGI Spokesman*, 1999, **63** (5), 24–37.

Надійшла до редакції 12.07.2004 р.

## ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Е.В. Кобылянский, Ю.Л. Ищук, М.А. Альтшулер*

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности “МАСМА”,  
Украина, 03680 Киев, просп. Палладина, 46; тел.: (044) 424-02-84*

Значительную часть промышленных продуктов нефтехимии, в частности масла и пластичные смазки, получают с использованием нанотехнологий. Наноподходы к изучению смазочных материалов позволяют лучше исследовать процессы, протекающие в ходе получения и эксплуатации масел и смазок. Тиксотропный сверхщелочной сульфонат кальция получают в трехфазных обратных эмульсиях, капли водно-метанольной фазы которых можно считать микро/нанореакторами. Высокие эксплуатационные характеристики высокощелочных присадок и сверхщелочных смазок можно объяснить, рассматривая мицеллы этих систем как нанореакторы.

## Fundamentals of the nanotechnologies of lubricating materials

*E.V. Kobylyansky, Yu.L. Ishchuk, M.A. Altshuler*

*Ukrainian Scientific Research Institute of Oil Refining Industry “MASMA”,  
46, Akad. Palladin prosp., Kyiv, 03680, Ukraine, Tel: (044) 424-02-84*

Substantial part of industrial petrochemical products, in particular, oils and greases, is produced by means of nanotechnologies. Nanoapproaches to studying the lubricating materials allow to research effectively processes that take place in the course of oils and greases production and performance. Thixotropic overbased calcium sulfonate is produced in three-phase inversable emulsions, whose droplets of water-methanol phase may be considered as the micro/nanoreactors. High performance characteristics of high-based additives and overbased greases can be explained considering these systems micellae as nanoreactors.



## Мастильні матеріали: класифікація та термінологія

Ю. Іщук<sup>а</sup>, М. Гінзбург<sup>б</sup>, Є. Кобилянський<sup>а</sup>, С. Коваленко<sup>б</sup>, Б. Ярмолюк<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",  
Україна, 03680 Київ, просп. Палладіна, 46; тел. (044) 424-02-84

<sup>б</sup>Філія „Науково-дослідний та проектно-конструкторський інститут автоматизованих систем управління транспортом газу” ДП „Науканафтогаз” „НДПІАСУтрансгаз”,  
Україна, 61004 Харків, вул. Маршала Конєва, 16; тел. (057) 220-57-83

Розроблена терміносистема базових нафтохімічних термінів. Терміни опрацьовано статистико-аналітичним методом, поєднаним з комплексним аналізом фізико-хімічних і споживчих властивостей позначених матеріалів. Використання терміна "олива" забезпечило термінологічне розмежування харчових і технічних матеріалів. Одночасно термін "олива" крім нафтопродуктів поширено ще на низку класів природних і штучних продуктів, частину з яких нині прийнято відносити до інших класів речовин. Запропоновано термін "есенції" для пахучих речовин рослинного походження, які застосовують у виробництві мастильних матеріалів як ароматизатори. Вдосконалена термінологічна класифікація мастильних матеріалів, яка узгоджується з терміносистемою базових нафтохімічних термінів.

Будь-який науково-технічний термін має позначати логічне поняття, яке у сукупності з іншими поняттями певної предметної царини стає складником відповідної науки. Стандартами ДСТУ 1.5:2003 [1] та ДСТУ 3966-2000 [2] вперше у вітчизняній практиці закріплено систему вимог до українського науково-технічного стилю, зокрема до українських науково-технічних термінів. Вони ґрунтуються на традиціях української літературної мови та на рекомендаціях відомих українських мовознавців і термінологів. На підставі цих стандартів розроблено узгоджену з чинним правописом систему правил, яка регламентує стиль українських наукових і нормативно-технічних документів [3, 4]. Оскільки більшість українських нафтохімічних термінів введено переважно в першій половині 1990-х років, а значну їх частину взагалі ще не унормовано, нині відповідне доопрацювання нафтохімічної термінології є нагальною потребою. Причому професійно це можна зробити лише, виходячи з класифікації нафтохімічних матеріалів. Тому автори цієї статті поставили собі за мету запропонувати класифікацію мастильних матеріалів й чітко розмежувати застосовувані у різних науково-технічних сферах такі базові терміни, як "олія", "олива", "масло", "мастильний матеріал" і "мастило" з наданням їм однозначних тлумачень.

Панування у сфері української науки й техніки російської мови призвело до того, що чимало представників науково-технічної інтелігенції, які володіють літературною українською мовою, мають проблеми з використанням української термінології у своїй професійній діяльності та часто-густо неправильно вживають наукові й технічні терміни. Розглянемо найпоширенішу помилку тотального характеру, що виходить далеко за рамки нафтохімічної термінології. Це термін "масло", який дотепер вживався в українській фаховій мові так, як це прийнято в мові російській, тобто для позначення "масла", "олії", "оливи".

Як видно з визначень (табл. 1), за хімічним складом "масло" й "олія" є спорідненими сумішами триацилгліцеринів, які містять одні й ті самі одноосновні карбонові кислоти. Це зумовлює їх належність до загального класу "жирів". Проте кожний із зазначених продуктів має характерні ознаки, за якими вони відрізняються один від одного й не залежать від фізичного стану – рідинного чи твердого [5]:

– масло і кожна конкретна олія характеризуються певним визначеним компонентним складом триацилгліцеринів, причому триацилгліцерини масла містять до 20 залишків різних карбонових кислот, а до складу олій входять триацилгліцерини, до складу яких входять від 2 до 8 карбонових кислот;

– масло виробляється в організмах тварин і містить зоостерини – домішки, що синтезуються у процесі життєдіяльності цих організмів; олії ж продукуються рослинами і містять фітостерини, які виникають у в процесі фотосинтезу.

Таким чином, українська мова окремими словами "масло" та "олія" уже давно закріпила первинний якісний розподіл цих жирових продуктів за основною ознакою, яка пов'язана з походженням і хімічним складом. Ці слова використовують у процесі творення, унормування та стандартизації українських термінів, які чітко розмежовують багатозначний російський термін "масло". Що ж до словосполучення "рослинна олія", яку, на превеликий жаль, можна побачити в деяких поважних виданнях [6, 7], то вона не має сенсу, так само, як і "тваринне масло" [8], бо українською мовою "масло" може бути лише тваринним, а "олія" – рослинною.

Крім харчових продуктів російською мовою одним родовим терміном "масло" з приєднанням додаткових ознак позначають також низку технічних продуктів нафтопереробної, хімічної та інших галузей промисло-

Таблиця 1. Визначення базових термінів мастильних матеріалів та їх компонентів у системі термінології органічної хімії

№ позиції на схемі	Термін	Визначення терміна	Іншомовні відповідники [13, 16, 18]		
			Англійський	Російський	Іспанський, німецький, польський, французький
1	Ліпіди	Нерозчинні у воді органічні сполуки, переважно естерної природи тваринного, рослинного чи мікробного походження, а також синтетичні; мають різний хімічний склад і будову, але близькі фізико-хімічні властивості	lipids	липиды	lipidos (i); Lipoide (н); lipidy (п); lipides (ф)
1.1	Нейтральні (прості) ліпіди	Ліпіди, що є естерами вищих карбонових кислот і моно-, ді- та триосновних спиртів	neutral lipids	нейтральные липиды	lipidos neutrales (i); neutrale Lipoide (н); lipidy neutralne (п); lipides neutre (ф)
1.1.1	Жир	Прості ліпіди, що є триестерами гліцерину і вищих карбонових як насичених, так і моно-, ди- та поліненасичених кислот, тваринного, рослинного та мікробного походження	fat	жир	grasa (i); Fett (н); tłuszcz (п); graisse (ф)
1.1.1.1	Тваринний жир	Твердий чи рідинний жир, який міститься в жирових тканинах й кістках наземних і морських тварин, який має характерні домішки зоостерину, переважно холестерину	animal fat	животный жир	grasa animal (i); Tierfett (н); tłuszcz zwierzęce (п); graisse animale (ф)
1.1.1.2	Олія	Рідинний чи твердий жир, який міститься в насінні та плодах деяких рослин, має характерні домішки фітостерину в вільному стані чи у формі стеридів жирних кислот	vegetable oil	растительное масло	aceite vegetal (i); Pflanzenöl (н); olej roślinny (п); huile végétale (ф)
1.1.1.3	Мікробний жир	Жир, що виробляється мікробами і на відміну від інших жирів містить радикали жирних кислот з непарним числом вуглецевих атомів	microbial fat	микробный жир	grasa micróbiana (i); Mikrobenfett (н); tłuszcz mikrobowy (п); graisse microbien (ф)
1.1.1.4	Масло	Концентрат молочного жиру, який одержують з молока деяких тварин (корів, самок яків і зебу, кіз та овець), що містить комплекс тріацилгліцеринів 20 вищих карбонових кислот	butter	животное масло	mantesa (i); Butter (н); masło (п); beurre (ф)
1.1.2	Віск	Прості ліпіди, що є естерами вищих карбонових кислот і одноатомних, інколи двоатомних високомолекулярних спиртів, тваринного або рослинного походження, викопні або синтетичні	wax	воск	cera (i); Wachs (н); wosk (п); cire (ф)

Закінчення табл. 1

№ позиції на схемі	Термін	Визначення терміна	Іншомовні відповідники [13, 16, 18]		
			Англійський	Російський	Іспанський, німецький, польський, французький
1.1.2.1	Тваринний віск	Воски, що їх виділяють воскові залози комах, куприкові залози птахів, шкірні залози ссавців і віск черепної камери кашалота	animal wax	животный воск	–
1.1.2.2	Рослинний віск	Воски, що покривають захисною плівкою стебла, листя і плоди деяких рослин	vegetable wax	растительный воск	–
1.1.2.3	Викопний віск	Воски, одержані екстрагуванням органічними розчинниками із бурого вугілля, торфу тощо	mineral wax	ископаемый воск	–
1.1.2.4	Синтетичний віск	Воски, одержані естерифікацією різних гліколів і “воскових” карбонових кислот	synthetic wax	синтетический воск	–
2	Олива	Рідинні чи тверді нерозчинні у воді суміші, найчастіше вуглеводневої природи, одержані переробленням нафти, вугілля, горючих сланців, деревини тощо, хімічною модифікацією жирів, синтетичні або самородні; мають різні хімічний склад і будову, але близькі фізико-хімічні властивості	oil	техническое масло	aceite (i); Öl (н); olej (п); huile (ф)
2.1	Нафтова олива	Рідинна або тверда олива, яка є сумішшю парафінових, нафтонових і алкілароматичних вуглеводнів, одержана переробленням нафти або саморобна	mineral oil	минеральное масло	aceite mineral (i); Mineralöl (н); olej mineralny (п); huile minérale (ф)
2.2	Дьоготь (дьюгтева олива)	Олива, що є сумішшю гетероциклічних, ароматичних і аліфатичних сполук, одержаних термохімічним переробленням деревини (деревна олива), вугілля (вугільна олива), горючих сланців (сланцева олива) тощо	tar oil	дегтярное масло	aceite de alquitrán (i); Teeröl (н); olej dziegiowy (п); huile de goudron (ф)
2.3	Синтетична олива	Олива, що є синтетичною індивідуальною речовиною чи сумішшю синтетичних вуглеводнів, їхніх галогенопохідних, етерів, естерів, полісиланів, полісилоксанів тощо, а також хімічно модифікованих олій і тваринних жирів	synthetic oil	синтетическое масло	aceite sintético (i); Syntheseöl (н); olej syntetyczny (п); huile synthétique (ф)
3	Есенція	Леткі рідинні суміші ненасичених вуглеводнів, переважно терпенів та їх похідних, які містяться в листках, стеблах, квітках, корінні, насінні, корі та деревині у вільному стані чи у сполуках (глікозидах) і зумовлюють запах рослин	volatile oils	эфирные масла	esencia volátil (i); ätherisches Öl (н); olejek eteryczny (п); essence (ф)

Примітка. Тут і у табл. 2: (–) – термін відсутній.

Таблиця 2. Визначення основних термінів мастильних матеріалів

№ позиції на схемі	Термін	Визначення терміна	Іншомовні відповідники [12, 15, 17, 23–25]		
			англійський	російський	іспанський, німецький, польський, французький
	МАСТИЛЬНИЙ МАТЕРІАЛ	Матеріал, яким змащують поверхні тертя для зменшення зношування та коефіцієнта тертя; змащують поверхні виробів для консервування, електроізолювання, захисту від корозії та впливу вологи; застосовують для герметизування з'єднань і ущільнювачів; використовують як мастильно-холодильні засоби	lubricant	смазочный материал	lubricante (i) Schmierstoff (н) smar (п) lubrifiant (ф)
1	Твердий мастильний матеріал	Мастильний матеріал, одержаний на основі неорганічних або органічних кристалічних чи аморфних матеріалів, що наносяться на поверхні тертя як порошок або плівкове покриття	solid lubricant	твердый смазочный материал	lubricante solido (i) Festschmierstoff (н) smar staly (п) lubrifiant solide (ф)
1.1	Неорганічний твердий мастильний матеріал	Твердий мастильний матеріал неорганічного походження: графіт, дисульфід молібдену, диселенід молібдену, тальк, нітрид бору	inorganic solid lubricant	неорганический твердый смазочный материал	–
1.2	Органічний твердий мастильний матеріал	Твердий мастильний матеріал органічного походження: мила, воски, пігменти тощо	organic solid lubricant	органический твердый смазочный материал	–
1.3	М'який метал	Твердий мастильний матеріал, що є м'яким металом: цина (олово), оливо (свинець), цинк, індій, барій	soft metal	мягкие металлы	–
1.4	Полімерний твердий мастильний матеріал	Твердий мастильний матеріал полімерного походження: поліетилен, фторопласт, поліамід	polymeric solid lubricant	полимерный твердый смазочный материал	–
1.5	Хімічне та гальванохімічне покриття	Твердий мастильний матеріал на основі хімічних і гальванохімічних сульфідних, фосфатних та оксидних покриттів	chemical and galvanochemical coating	химическое и гальванохимическое покрытие	–
2	Мастило (пластичний мастильний матеріал)	Мастильний матеріал колоїдної структури, який одержують структуруванням олив, олій чи їх сумішей загусниками, які надають пластичному мастильному матеріалові тиксотропні властивості	lubricating grease	пластичный смазочный материал	lubricante sólido (i) Schmierfett (н) smar staly (п) lubrifiant solide (ф)
2.1	Мильне мастило	Мастило, загущене простими або комплексними солями вищих карбонових кислот	soap grease	мыльный смазочный материал	–

Закінчення табл. 2

№ позиції на схемі	Термін	Визначення терміна	Іншомовні відповідники [12, 15, 17, 23–25]		
			англійський	російський	іспанський, німецький, польський, французький
2.2	Вуглеводневе мастило	Мастило, загущене, як правило, твердими оливами	hydrocarbon grease	углеводородный смазочный материал	–
2.3	Неорганічне мастило	Мастило, загущене високодисперсними неорганічними речовинами	inorganic grease	неорганический смазочный материал	–
2.4	Органічне мастило	Мастило, загущене високодисперсними термічно стійкими органічними речовинами	organic grease	органический смазочный материал	–
2.5	Надлужне мастило	Мастило, загущене колоїдним карбонатом кальцію, модифікованим сульфонатами та алкілсаліцилатами	overbased grease	сверхщелочной смазочный материал	–
3	Рідинний мастильний матеріал	Мастильний матеріал, який за нормальних умов має рідинний стан	liquid lubricant	жидкий смазочный материал	lubricante liquido (і) flüssige Schmierstoff (н) smar ciekly (п) lubrifiant liquide (ф)
3.1	Мастильна олива	Рідинна олива чи суміш олів, що використовується як мастильний матеріал	lubricating oil	смазочное масло	aceite lubricante (і) Schmieröl (н) olej smarowy (п) huile de graissage (ф)
3.2	Мастильна рідина	Рідинна дисперсна система, переважно емульсія на основі олів чи олій або однорідні рідини на неолівній основі (моно-, ди- і триосновні спирти, естери тощо)	lubricating liquid	смазочная жидкость	liquido lubricante (і) Schmierflüssigkeit (н) ciecz smarowa (п) liquide de lubrifiant (ф)
4	Газуватий мастильний матеріал	Мастильний матеріал, який за нормальних умов має газуватий стан	gaseous lubricant	газообразный смазочный материал	lubricante gaseoso (і) gasförmiger Schmierstoff smar gazowy (п) lubrifiant gazeux (ф)
4.1	Мастильний газ	Мастильний матеріал, що є індивідуальною газуватою сполукою чи парою або сумішшю сполук, у середовищі яких коефіцієнт тертя та зношування захищених іншими мастильними матеріалами поверхонь тертя мають меншу величину, ніж у повітряній атмосфері	lubricating gas	смазочный газ	gas lubricante (і) Gasschmierstoff (н) gaz smarowy (п) gas de graissage (ф)
4.2	Мастильний аерозоль	Газувата дисперсна система, що містить тверді чи рідинні частинки мастильних матеріалів, завислі в газовому середовищі	lubricating aerosol (spray)	смазочный аэрозоль	aerosol lubricante (і) Aerosolschmierstoff (н) aerazol smarowy (п) aérosol de graissage (ф)

вості. Тому для їх чіткого розмежування російська фахова мова застосовує складні терміносполуки, наприклад: "масла животные", "масло растительное подсолнечное рафинированное", "масла технические синтетические", "масло эфирное мятное" [5]. Не беручи до уваги ці недоліки, а також те, що така багатозначність слова "масло" не властива українській мові, донедавна під впливом російської його застосовували в українській науково-технічній лексиці.

Використання в ДСТУ 3437-96 для позначення нафтових вуглеводнів загальноживаного колись, але призабутого терміна "олива" термінологічно відмежувало ці матеріали від харчових продуктів. Проте тлумачення цього терміна лише як "суміші високомолекулярних нафтових вуглеводнів, які використовують у техніці як мастильний, електроізоляційний, консерваційний матеріал і робоча рідина" [9] залишило термінологічно не визначеними цілу низку таких самих продуктів синтетичного й іншого походження. Така невизначеність є однією з причин того, що нині фахівці різних галузей терміном "олива" позначають на свій розсуд будь-які матеріали, а для позначення самої оливи застосовують подекуди терміни "мастило" і навіть, "масло" чи "олія" та фіксують це у словниках і стандартах. Не менша плутанина існує й у використанні таких нафтохімічних термінів, як "мастильний матеріал" та "мастило".

Український показник ключових термінів до Міжнародної патентної класифікації [10] і чинний переклад Міжнародної класифікації товарів і послуг для реєстрації знаків [11], видані Державним патентним відомством України у 1997 р., а також Український класифікатор нормативних документів ДК 004-2003 [12] термін "олива" трактують ширше, ніж ДСТУ 3437-96 [9]. У переліку товарів і ключових термінів вони подають такі поняття, як "олива моторна", "олива мастильна", "олива синтетична", "олива кам'яновугільна". Проте поряд із ними вжито також термін "олива паливна" замість терміна "мазут" і термін "олива технічна", який для української мови є такою самою тавтологією, як "олія рослинна" чи "масло тваринне". Цю помилку повторює й таке поважне видання як "Універсальний словник-енциклопедія", автори якого стверджують, що оливи застосовують не лише як мастильні матеріали, а й "Універсальний словник-енциклопедія" більше казусів містять новітні словники, зокрема академічні [13, 14]. Незважаючи на унормування у ДСТУ 3437-96 та у наведених вище чинних показниках і класифікаторах терміна "олива" для позначення нафтових фракцій і певних технічних продуктів, зазначені словники замість нього використовують терміни "мастило" і "масло". Що ж до терміна "олива", то словник [13] наводить його як відповідник російського "масла из плодов оливкового дерева", хоча це не "олива", а "оливкова олія", а словник [14], виданий у 2002 р., взагалі "не знає" терміна "олива".

Такі самі проблеми з нафтохімічними термінами

"мастильний матеріал" і "мастило". У лексиці сучасної науково-технічної мови термін "мастити" та похідні від нього іменникові терміни "мастильний матеріал" і "мастило" є досить поширеними. Ці терміни унормовано національними стандартами [9, 15], згаданими уже показниками і класифікаторами [10–12] та багатьма словниками, наприклад [16]. Наведені в етимологічному словнику [17] результати дослідження дієслова "мастити" і похідних від нього іменника "мастило" та прикметника "мастильний" засвідчують, що для української лексики вони є автентичними, походять від слів "масть" (мазь, жир), "мазати", "мазкий" і здавна мають споріднені слова в багатьох як сучасних, так і стародавніх європейських мовах, починаючи з індоєвропейської: "mag" (місити, обмазувати) та старослов'янської: "масть" (мазь, миро, олія, жир). У польській мові "maść" – це мазь, у чеській, словацькій та словенській "mast" – мазь, жир, у сербській "маст" – мазь, жир, у бретонській "meza" – місити, у вірменській "macanim" – прилипати. Крім того, у чеській мові "mazat(i)" – мазати, у латиській "(iz)muðzet" – бруднити тощо. Тобто, виходячи з етимології слова, прикметником "мастильний" в українській мові позначають будь-який матеріал, яким можна щось мастити, намастити, змастити чи також забруднити, а іменник "мастило", споріднений з іменниками "жир", "мазь", означає подібну до жиру чи мазі композицію густої консистенції, якою щось мастять або змащують, обмазуючи чи намазуючи на поверхню. Проте доволі часто фахівці застосовують ці терміни як синоніми, не розрізняють їх. Так, термін "мастило" у значенні будь-якої композиції чи матеріалу, призначеного для змащування поверхонь тертя, тобто як синонім терміна "мастильний матеріал", застандартизовує ДСТУ 3447-96 [18] і подають численні словники та посібники [13, 14, 19–22]. Більше того, деякі вищезгадані видання застосовують термін "мастило" для позначення "олив". Лише фахівці, чия професійна діяльність пов'язана з нафтопереробкою та нафтохімією, розрізняють ці поняття [9, 15, 16], і цей розподіл застандартизовано у ДСТУ 3437-96 [9] та ДСТУ 2823-94 [15].

Повчальним прикладом некритичного термінотворення є термін "віск земляний" [7], який термінологічно об'єднує в одну групу озокерит, що за хімічною будовою є природною сумішшю насичених вуглеводнів, і тваринні, рослинні та інші воски, що є сумішшю естерів, утворених вищими жирними кислотами й високомолекулярними одно- і двоатомними спиртами. Те саме можна сказати й про пахучі речовини рослинного походження, які, зокрема, застосовують у виробництві мастильних матеріалів як ароматизатори. Їх називають "ефірні олії" [7, 23, 24], хоча як хімічні речовини не є оліями, але родові поняття "олія" в їх назві цей псевдозв'язок устанавлює термінологічно.

Терміни опрацьовували статистико-аналітичним методом, поєднаним із комплексним аналізом фізико-хімічних і споживчих властивостей позначених ними

матеріалів. Визначення термінам надавали згідно з вимогами додатка Г ДСТУ 3966-2000 і такими, прийнятими як постулати, положеннями:

– визначення, утвореного семантичним методом терміна, яким позначено матеріал, має містити сукупність якісних характеристик, що однозначно описують цей матеріал для будь-якої сфери застосування терміна;

– визначення, яке ґрунтується на хімічному складі матеріалу як ідентифікаційній сукупності якісних характеристик останнього; для більшості природних матеріалів хімічний склад прямо пов'язаний з їхнім походженням;

– визначення терміна, позначеного іменником, утвореним від дієслова, має містити сукупність споживчих і/чи якісних характеристик, що окреслюють його використання певним чином (за функційним призначенням).

Вочевидь, дотриматися усіх трьох принципів у одній терміносистемі неможливо, оскільки перші два характеризують термінологію, об'єктом якої є сам матеріал, а третій – певну сферу застосування матеріалів. Згідно з цим, терміни "масло", "олія" і "олива", що означають певні матеріали з відповідними комплексами властивостей і хімічним й компонентним складом, є термінами однієї терміносистеми, яку доцільно побудувати, ґрунтуючись на поняттях загальної хімічної класифікації. Терміни "мастильний матеріал" і "мастило" є термінами іншої класифікації, поняття якої визначають термінологію, що стосується процесів мащення.

Розроблену та узгоджену із загальною хімічною класифікацією органічних речовин [5, 25] загальну терміносистему мастильних матеріалів подано на рис. 1, а терміни й визначення наведено у табл. 1. Взаємозв'язки та ієрархію між термінами "мастильний матеріал", "мастило" і "олива" наведено на рис. 2, а визначення термінів подано у табл. 2.

Як засвідчують визначення поданих у табл. 1 понять, у запропонованій терміносистемі передбачено поширення терміна "олива", крім нафтопродуктів, ще на низку класів природних і штучних матеріалів (дьюгті, до яких належать вугільні, сланцеві та деревні оливи, синтетичні оливи, а також парафіни, церезини, озокерити, певні олігомерні продукти тощо), які так само, як і ліпіди, не можна описати загальною хімічною формулою, але можна поєднати в одну групу за основним функціональним призначенням. За фізичним станом у нормальних умовах матеріали, позначені на схемі термінами "олії", "тваринні жири", "оливи", можуть бути як твердими, так і рідинними.

Доцільність такого трактування терміна "олива" незаперечна. Запровадження терміна "олива" як родового поняття для зазначених на рис. 1 (I a) класів сполук забезпечує однозначне відокремлення цих матеріалів від жирів (зокрема, олій і масла) та восків, запобігаючи тим самим плутанині та непорозумінню між фахівцями різних галузей і сфер діяльності.

Замість терміна "ефірні олії" запропоновано запровадити родовий термін "есенції". Цей термін однозначно розмежовує зазначений клас хімічних сполук і жири та відповідає усім вимогам, регламентованим ДСТУ 3966-2000: лаконізм, точна відповідність поняттю, яке позначає термін, неомонімічність тощо [19, 26, 27].

Наведену на рис. 2 терміносистему для мастильних матеріалів побудовано на підставі їх класифікації за сукупністю таких функційних характеристик:

– фізичні ознаки (фізичний стан), сукупність яких дає змогу окреслити певну сферу й технологію застосування мастильного матеріалу;

– компонентний склад (вид базової компоненти, загусника тощо), який визначає умови застосування мастильного матеріалу (температура, тиск, хімічний склад речовини, що змащується, навколишнє середовище тощо).

Оскільки фізичний стан мастильного матеріалу є першою похідною його природи й сукупності фізико-хімічних властивостей, то у терміносистемі цей показник прийнято як один з найважливіших чинників, який визначає сферу й технологію застосування матеріалу. Як показано на рис. 2, мастильні матеріали термінологічно розподілено на тверді, пластичні, рідинні та газуваті, а термін "мастило" є синонімом саме "пластичного мастильного матеріалу".

Пластичні (мастила) та рідинні мастильні матеріали – найпоширеніші з усіх видів мастильних матеріалів. Їх виготовляють здебільшого на основі нафтових й синтетичних олів. Останнім часом у зв'язку з підвищенням екологічних вимог, зокрема до продуктів нафтопереробки та нафтохімії, спостерігається світова тенденція виготовляти пластичні й рідинні мастильні матеріали на основі олій, перш за все ріпакової, соєвої, пальмової, генетично модифікованої соняшникової та деяких інших [28].

Подальший розподіл у кожній групі зроблено доповненням групового терміна характерними ознаками, пов'язаними з компонентним складом і природою матеріалів, які цим терміном позначають.

Блок термінів "тверді мастильні матеріали" розподілено на:

– тверді неорганічні мастильні матеріали; цей термін застосовують до таких матеріалів, як графіт, дисульфід молібдену, диселенід молібдену, слюда, тальк, нітрид бору тощо;

– тверді органічні мастильні матеріали; цей термін застосовують до твердих олів, мил, восків, пігментів, сажі та ін.;

– м'які метали – цина (олово), оливо (свинець), цинк, індій, барій;

– полімерні мастильні матеріали – поліетилен, фторопласт, поліамід тощо;

– хімічні та гальванохімічні покриття – сульфідні, фосфатні, оксидні.

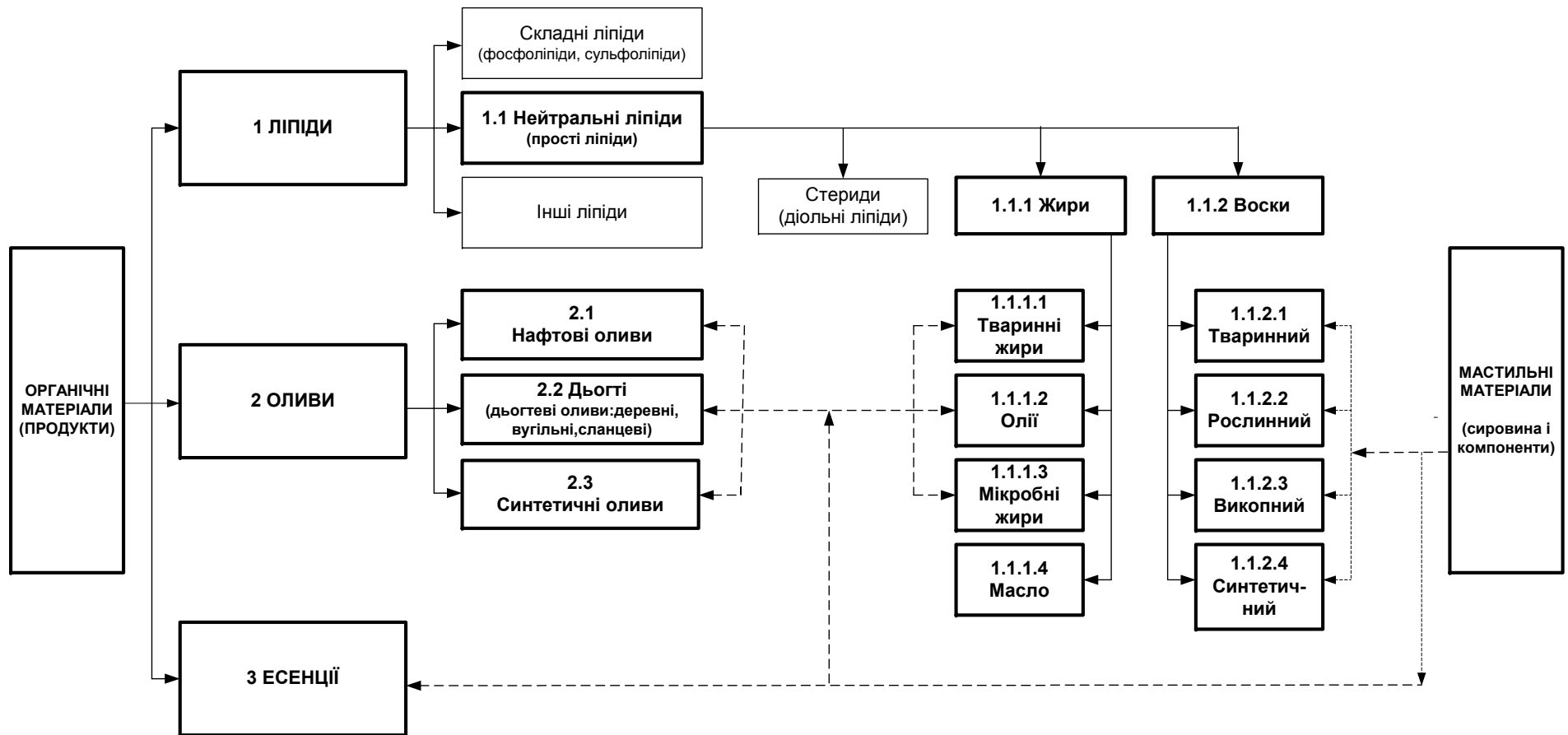


Рис. 1. Терміносистема мастильних матеріалів та їх компонентів у системі термінології органічної хімії



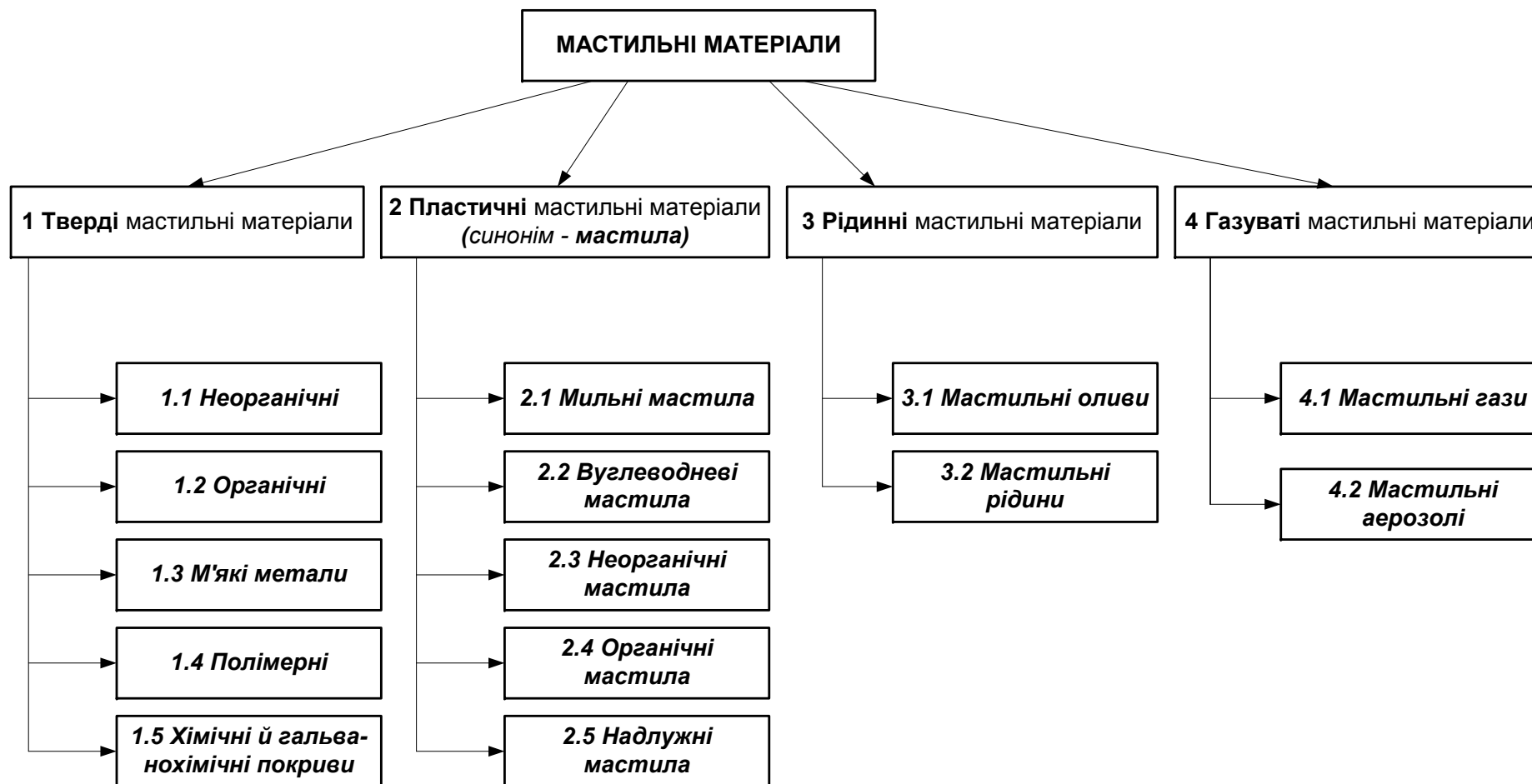


Рис. 2. Класифікація основних термінів мастильних матеріалів

Блок термінів "мастила", або "пластичні мастильні матеріали", розподілено за типом загусника:

- мастила на мильних загусниках (прості та комплексні мила);
- мастила на вуглеводневих загусниках (переважно тверді оливи);
- мастила на неорганічних загусниках (аеросил, модифіковані глини тощо);
- мастила на органічних загусниках (полісечовина, високодисперсний перфторполіетилен, деякі пігменти тощо);
- мастила на надлужних загусниках (колоїдний карбонат кальцію, модифікований сульфонатами та алкілсаліцилатами).

Крім загусників мастила містять також різноманітні функційні добавки та наповнювачі.

Родовидова побудова блоку "мастила" не суперечить сучасним принципам класифікування самих масил, викладеним у роботі [29].

Блок термінів "рідинні мастильні матеріали" поділено на дві термінологічні групи:

- мастильні оливи; цим терміном позначають нафтові і синтетичні оливи та олії, що містять різні функційні добавки;
- мастильні рідини; цим терміном позначають дисперсні системи, переважно емульсії або однорідні рідини на неолівній основі (моно-, ди- і триосновні спирти, естери тощо), що містять різні функційні добавки.

Блок термінів "газуваті мастильні матеріали" поділено також на дві групи:

- мастильні гази; цей термін застосовують до таких газуватих матеріалів, як аргон, пара гасу, газуваті галогеністи та сірчисті сполуки (хлорметан і дихлорметан), суміш сірководню з дисульфідом вуглецю тощо;
- мастильні аерозолі, які за видом розпиленого мастильного матеріалу, в свою чергу, поділяють ще на дві підгрупи – тумани, тобто аерозолі, у яких дисперсною фазою є рідинний мастильний матеріал, і дими, у яких дисперсною фазою є твердий мастильний матеріал.

Запропонована класифікація не виключає можливості подальшого розподілу мастильних матеріалів тієї чи іншої групи за конкретнішою сукупністю експлуатаційних характеристик.

Як видно з наведених у статті термінів і визначень, завдяки застосованому системному статистико-аналітичному підходу запропоновані терміни обох терміносистем однозначно характеризують певні матеріали, не мають вузькоспеціалізованих ознак і, не порушуючи норм українського наукового і ділового стилю, дає змогу встановити чітку кореляцію з іншомовними відповідниками та прийнятою сучасною термінологією [9, 16, 30, 31].

1. ДСТУ 1.5:2003, Національна стандартизація. Правила побудови, викладення, оформлення та вимоги до змісту нормативних документів (ISO/IEC Directives, part 2, 2001, NEQ).

2. ДСТУ 3966-2000, Термінологія. Засади і правила розроблення стандартів на терміни та визначення понять.

3. Українська ділова мова: практичний посібник на щодень, Уклад: М.Д. Гінзбург, І.О. Требульова, С.Д. Левіна, І.М. Корніловська, за ред. М.Д. Гінзбурга, Харків, Торгсінг, 2003.

4. Гінзбург М., Стандартизація, сертифікація, якість, 2004, (2), 26–28.

5. Химическая энциклопедия, В 5-ти т., Гл. ред. И.Л. Кнунянц, Москва, Сов. Энциклопедия, Большая Российская энциклопедия, 1988–1998.

6. Російсько-український словник наукової термінології: Біологія, хімія, медицина, С.П. Вассер, І.О. Дудка, В.І. Єрмоленко та ін., Київ, Наук. думка, 1996.

7. УСЕ: Універсальний словник-енциклопедія, Реда: чл.-кор. НАН України М. Попович (голова), акад. НАН України І. Дзюба та ін., Київ, Ірина, 1999.

8. Головащук С.І., Російсько-український словник сталих словосполучень, Київ, Наук. думка, 2001.

9. ДСТУ 3437-96, Нафтопродукти. Терміни та визначення, Держстандарт України, Київ, 1997.

10. Показчик ключових термінів до 6-ї редакції Міжнародної патентної класифікації, Державне патентне відомство України, Київ, 1997, Т. 1, Т. 2.

11. Міжнародна класифікація товарів і послуг для реєстрації знаків (7-ма редакція), Частина 1, Абетковий перелік товарів і послуг, Державне патентне відомство України, Київ, 1997, Т. 1, Т. 2.

12. ДК 004-2003, Український класифікатор нормативних документів (ICS: 2001, IDT).

13. Російсько-український словник наукової термінології: Математика, фізика, техніка, науки про Землю та Космос, В.В. Гейченко, В.М. Завірюхіна, О.О. Зеленюк та ін., Київ, Наук. думка, 1998.

14. Великий російсько-український політехнічний словник, За ред. О.С. Благовещенського, Київ, Чумац. шлях, 2002.

15. ДСТУ 2823-94, Зносостійкість виробів тертя, зношування та мащення.

16. Лебедев Є.В., Іщук Ю.Л., Братичак М.М., Словник з мастильних матеріалів і техніки мащення, Львів, Львів. політехніка, 2003.

17. Етимологічний словник, Ред. кол. О.С. Мельничук (гол. ред.) та ін., Ін-т мовознавства ім. О.О. Потебні, Київ, Наук. думка, 1989.

18. ДСТУ 3447-96. Системи та пристрої змащувальні. Терміни та визначення.

19. Великий тлумачний словник сучасної української мови/ Уклад. і голов. ред. В.Т. Бусел, Київ, Ірпінь, ВТФ "Перун", 2001.

20. Російсько-український словник, Уклад.: І.О. Анніна, Г.Н. Горюшина, І. С. Гнатюк та ін., За ред. В.В. Жайворонка, Київ, Абрис, 2003.

21. Пономарів О.Д., Культура слова: Мовностилістичні поради: Навч. посібник, Київ, Либідь, 1999.

22. Базелюк І.І., Величко Л.П., Титаренко Н.В., *Довідкові матеріали з хімії*, Київ, Ірпінь, ВТФ "Перун", 1998.

23. ДСТУ 2727-94 (ГОСТ 30144-94), *Олії ефірні та продукти ефіроолійного виробництва. Метод визначення ефірного числа, Держстандарт України*, Київ, 1994.

24. ДСТУ 4152-2003, *Олія ефірна м'ятна. Технічні умови*.

25. *Химический словарь на 6 языках. Англо-немецко-испанско-французко-польско-русский*, Под ред. С. Собоцкой, В. Хоинского и П. Майорок, Warszawa, Wydawn. naukowotechn., 1966.

26. *Толковый словарь по химии и химической технологии: Основные термины*, С.М. Баринев, Б.Е. Восторгов, Л.Я. Герберг и др., Под ред. Ю.А. Лебедева, Москва, Рус. язык, 1987.

27. *Словник ініціомовних слів*, Уклад.: С.М. Морозов, Л.М. Шкарапута, Київ, Наук. думка, 2000.

28. Ю.Л. Ішук, Є.В. Кобилянський, Б.Ф. Кочірко та ін., *Нафт. і газ. пром-сть*, 2004, (1), 57–60.

29. Ю.Л. Ішук, Є.В. Кобилянський, О.Р. Кравченко та ін., *Там же*, (2), 53–55.

30. Ішук Ю., Кобилянський Є., Ярмолюк Б., Вісн. НАН України, 1995, (5/6), 93–94.

31. Ішук Ю., Кобилянський Є., *Українська термінологія і сучасність: Зб. наук. праць, Вип. 4*, / Відп. ред. Л.О. Симоненко, Київ, КНЕУ, 2001.

Надійшла до редакції 20.10.2004 р.

## Смазочные материалы: классификация и терминология

Ю. Ишук<sup>а</sup>, М. Гинзбург<sup>б</sup>, Е. Кобылянский<sup>а</sup>, С. Коваленко<sup>б</sup>, В. Ярмолюк<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",  
Украина, 03680 Киев, просп. Палладина, 46; тел.: (044) 424-02-84

<sup>б</sup>Филиал "Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт автоматизированных систем управления транспортом газа" ОП "Науканефтегаз" "НИПИАСУтрансгаз"  
Украина, 61004 Харьков, ул. Маршала Конева, 16; тел.: (057) 220-57-83

Разработана терминосистема базовых химических терминов. Термины обработаны статистико-аналитическим методом, совмещенным с комплексным анализом физико-химических и потребительских свойств названных материалов. Использование термина "олива" обеспечило терминологическое разграничение пищевых и технических продуктов. Одновременно термин "олива" кроме нефтепродуктов распространен еще на ряд классов природных и синтетических материалов, часть которых сегодня принято относить к другим классам веществ. Предложен термин "эссенций" для душистых веществ растительного происхождения, применяемых в производстве смазочных материалов в качестве ароматизаторов. Усовершенствована терминологическая классификация смазочных материалов, согласующаяся с терминосистемой базовых нефтехимических терминов.

## Lubricating materials: classification & terminological system

Yu. Ishchuk<sup>a</sup>, M. Ginzburg<sup>b</sup>, E. Kobylyansky<sup>a</sup>, S. Kovalenko<sup>b</sup>, V. Yarmolyuk<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ukrainian Scientific-Research Institute of Oil Refining industry "MASMA",  
46, Akad. Palladin prosp., Kyiv, 03680, Ukraine, Tel.: (044) 424-02-84

<sup>b</sup>Office "Scientific-Research and design Institute of gas transportation automatic management system" SE "Naukanaftegaz" "SRDLAMSGastrans",  
16, Marshal Konev Str., Kharkiv, 61004 Ukraine, Tel.: (057) 220-57-83

Terminological system of basic petrochemical terms has been developed. Terms have been processed with the statistical-and-analytical method combined with complex analysis of physico-chemical and consumer properties of the aforesaid materials. Use of the term "olyva" provided terminological differentiation between food and technical grade materials. At the same time the term "olyva" was extended, besides petroleum products, yet further for a number of classes of natural and synthetic origin products the part of which is now used to be attributed to the other classes of substances. Term "esenciya" has been proposed for the aromatic substances of a vegetable origin which are used in lubricants production as odorants. Terminological classification of lubricating materials, which correlates with terminological system of basic petrochemical terms, has been perfected.



## Золі металів у каталізі обриву ланцюгів окиснення органічних сполук

Г.О. Ковтун, В.О. Плужніков, Г.Ф. Пустарнакова

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

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення органічних сполук (циклогексиламін, бензиловий спирт, вазелінова олива) золями металів  $M_n = \text{Co}, \text{Pd}, \text{Mo}, \text{W}$  (середній діаметр частинок 8–25 нм). Виміряно стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення циклогексиламіну  $f \gg 1$  (75 °C).

До переліку актуальних й економічно доцільних проблем сучасної нафтохімії належить проблема створення стабілізаторів окиснення нафтопродуктів [1]. Використання традиційних стабілізаторів окиснення (алкілфенолів, ароматичних амінів, хінонів тощо) малоефективне і перш за все тому, що вони здебільшого функціонують як стехіометричні реагенти в реакціях, які відповідають за стабілізацію окиснення. Ключовою стадією, яка відповідає за цей процес, є стадія обриву ланцюгів за участю пероксильних  $\text{ROO}\cdot$  та алкільних  $R\cdot$  радикалів на молекулах стабілізатора [2].

Систематичне дослідження перетворень вільних радикалів за наявності золів і нанозолів металів  $M_n$  відсутнє, що стримує створення фундаментальних основ ефективних стабілізаторів окиснення [3].

Метою цієї роботи є дослідження виявленого нами явища каталітичного обриву ланцюгів окиснення органічних сполук золями металів  $M_n = \text{Co}, \text{Pd}, \text{Mo}, \text{W}$ .

### Матеріали і методи досліджень

Золі молібдену, кобальту і вольфраму одержано за методикою термічного розщеплення карбонілів металів [4] у дисперсійних середовищах – циклогексиламіні і вазеліновій оливі. Середній діаметр частинок металів становив: молібдену – 8–22, кобальту – 9–15, вольфраму – 12–25 нм (метод растрової електронної спектроскопії [5]; прилад "Мікроскан МС-20"). Золь паладію одержували за умов відновлення його ацетату (марка "ч.д.а") монооксидом карбону, згідно з методикою [6] (50–80 °C, середній діаметр частинок паладію 8–16 нм, рис. 1).

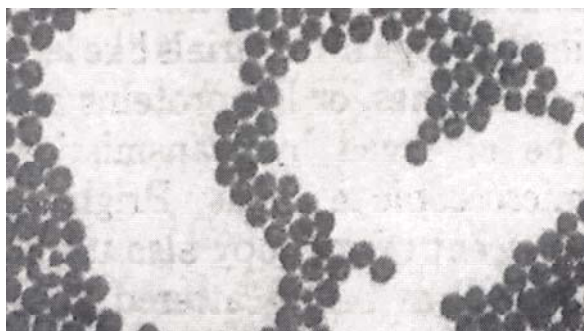
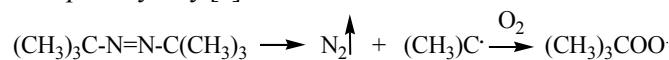


Рис. 1. Золь паладію на поверхні полірованого зразка сталі ШХ-15

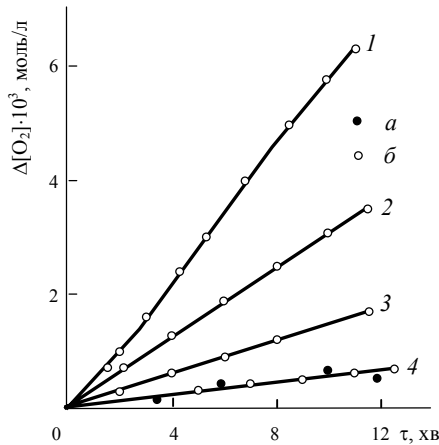
Методику кінетичних вимірів і оброблення експериментальних даних наведено у роботі [2]. Циклогексиламін "ч.д.а", бензиловий спирт ("ч." та вазелінова олива (ГОСТ 3582-84) очищали від можливих домішок антиоксидантів 2-разовим пропусканням через колонку з активованим вугіллям у середовищі аргону з наступною дистиляцією у вакуумі (90 °C) [2]. Як інертний до окиснення розчинник використано бензол ("ч.д.а."), очищений аналогічно. Ініціатором термічного окиснення було використано азо-ізо-бутилонітрил, перекристалізований з етанолу. *Трет*-бутилпероксильні радикали генерували фотолізом ініціатора – 2,2'-азо-ізо-*трет*-бутану [2]:



Гідроперокси, що утворюються під час окиснення органічних субстратів, аналізували методом йодометрії [7]. Інші продукти досліджуваних реакцій (бензальдегід, циклогексилімін, *трет*-бутанол) аналізували методом газорідинної хроматографії: прилад ЛХМ-80, скляна колонка 80 x 0,2 см, заповнена цеолітом-545 з 30 % динонілфталату, газ-носіє – He, 115 °C. Ізобутилен визначено методом газової хроматографії на хроматографі "Хром-5", із скляною колонкою 150 x 0,3 см, заповненою полісорбтом-1, газ-носіє – He, 60 °C. *Трет*-бутилпероксид оцінювали методом інфрачервоної спектроскопії [7, 8]. Константу швидкості ініціювання ланцюгів окиснення азо-ізо-бутилонітрилом  $k_i$  розраховували, згідно з даними праці [2].

### Результати дослідження та їх обговорення

Золі металів спричиняють гальмування окиснення досліджуваних субстратів (рис. 2, 3) і тривалий час зберігають постійну швидкість їх окиснення. Періоди гальмування окиснення  $\tau_z$  у багато разів перевищують час одноразового обриву ланцюгів (теоретичний період індукції  $\tau = f[M_n]_0/W_i$ , де  $W_i$  – швидкість ініціювання ланцюгів окиснення;  $f$  – стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів). Так, у досліді за початкової концентрації золю паладію, рівної  $9,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л, теоретично розрахований період індукції  $\tau$  становив 100 хв (окиснення циклогексиламіну, 75 °C,  $W_i = 9,0 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с)).



**Рис. 2.** Кінетика поглинання кисню циклогексиламіном за відсутності золю паладію (1) і у його наявності: 2 –  $1,9 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $3,9 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $9,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $W_i = 9,0 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с);  $a - P_{O_2} = 0,1$  МПа;  $б - 0,02$  МПа;  $70^\circ\text{C}$

Однак і після 30 год проведення досліду швидкість окиснення вольфраму не змінилася, тобто на одній молекулі  $M_n$  обривалося більше ніж 18 реакційних ланцюгів.

У таблиці наведено оцінку параметра  $f$  (метод трансформації кінетичних кривих [1]) для досліджуваних золів металів.

**Брутто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення циклогексиламіну  $f$  золями металів при  $75^\circ\text{C}$**

Золь металу $M_n$	Паладій	Молибден	Вольфрам
Середній діаметр			
$M_n$ , нм	10–16	8–20	12–25
$f$	>100	$110 \pm 20$	$46 \pm 18$

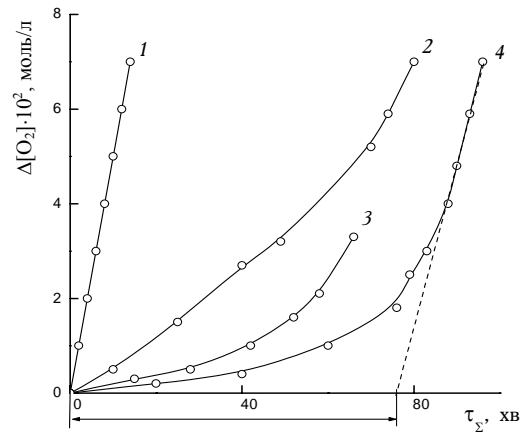
Із цих даних випливає, що параметр  $f \gg 1$ , тобто золі цих металів є гетерогенними каталізаторами обриву ланцюгів окиснення.

Відомо [1, 2], що стаціонарні концентрації носіїв ланцюгів окиснення органічного субстрату  $RH$  пов'язані співвідношенням

$$[ROO] / [R] = k'_p [O_2] / k_p [RH] = P_{O_2} / \text{const.}, \quad (1)$$

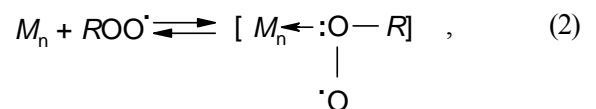
де  $k_p$  і  $k'_p$  – константи швидкості продовження ланцюгів окиснення ( $ROO + RH$ ) і ( $R + O_2$ ) відповідно;  $P_{O_2}$  – парціальний тиск  $O_2$ .

Якби обрив ланцюгів окиснення  $RH$  здійснювали за реакцією алкільних радикалів  $R$  із золь металу, то зі зменшенням парціального тиску кисню  $P_{O_2}$  мала б пропорційно падати швидкість окиснення. Однак експериментальні дані, наведені на рис. 2, засвідчують, що в інтервалі  $P_{O_2} = 0,02-0,1$  МПа швидкість окиснення вольфраму залишається постійною, тобто не залежить від початкової концентрації  $O_2$ . Отже, каталітичний обрив ланцюгів окиснення на золях металів при  $P_{O_2} = 0,02-0,1$  МПа іде за участю лише пероксильних радикалів  $ROO$ .

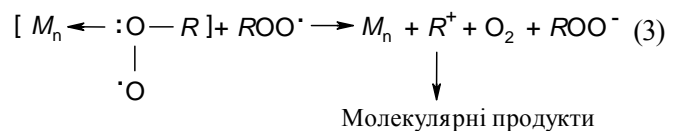


**Рис. 3.** Кінетика поглинання кисню (режим автоокиснення,  $P_{O_2} = 0,2$  МПа) вазеліною оливою при  $160^\circ\text{C}$  за відсутності (1) та наявності 0,4 (2), 0,8 (3) та 1,2 % мас. частки золю молибдену (4)

Вірогідно (за аналогією з молекулярними наноклас-терами паладію [7]), що акту загибелі ланцюга  $ROO$  передуює стадія його координації:

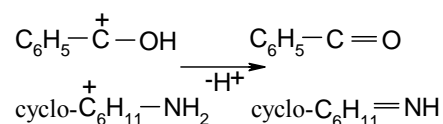


яка підвищує електрофільність носія ланцюга – пероксильного радикала – і полегшує, очевидно, наступну стадію відновлення іншого пероксильного радикала  $ROO$  [7]:

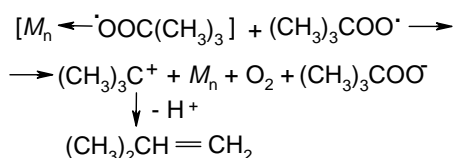


Стадії (2) і (3), які чергуються, можуть складати каталітичний цикл обриву ланцюгів окиснювання ( $f \gg 1$ ), в якому золь металу виконує роль антиоксиданта багаторазової дії.

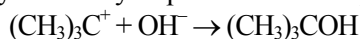
Основним продуктом стабілізованого окиснення бензильного спирту є бензальдегід, а циклогексиламіну – циклогексилімін. Наприклад, у досліді при  $W_i = 3,2 \cdot 10^{-6}$  моль/(л · с) і  $[Pd_n]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6}$  моль/л за 70 хв утворилося близько  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л бензальдегіду. Утворення бензальдегіду та циклогексиліміну можна уявити через інтермедіат – карбокатион:



Прямим підтвердженням перебігу стадії (3) через проміжне утворення карбокатиону є накопичення ізо-бутилену в системі  $\{M_n - (CH_3)_3COO - \text{абсолютний бензол}\}$ :



Наприклад, у досліді за початкової концентрації  $[Pd_n]_0 = 3,9 \cdot 10^{-6}$  моль/л і швидкості фотохімічного генерування радикалів  $(CH_3)_3COO\cdot$ , рівної  $2,6 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с), за 60 хв утворилося  $\approx 8,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л ізобутилену (50 °С). За наявності води ( $\sim 0,1$  моль/л) поряд з ізобутиленом утворюється також трет-бутанол:



Таким чином, отримані результати засвідчують існування нової області перспективного використання золей перехідних металів – як стабілізаторів окиснення органічних сполук.

Дослідження виконано за фінансової підтримки програми НАН України "Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології" (Договір № 106/04-Н).

1. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
2. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
3. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.
4. Белозерский Н.А., *Карбонилы металлов*, Москва, Химия, 1958.
5. *Практическая растровая электронная микроскопия* / Под ред. Д. Гоулдстейна, Х. Яковица, Москва, Мир, 1978.
6. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Гентош О.И. и др., *Докл. АН СССР*, 1977, **237** (3), 645–648.
7. Kovtun G.A., Kameneva T.M., Gladys S.A. et al., *Adv. Synth. and Catal.*, 2002, **344** (9), 957–964.
8. Антоновский В.А., Бузланова М.И., *Аналитическая химия органических пероксидов*, Москва, Наука, 1965.

Надійшла до редакції 17.11.2004 р.

## Золи металлов в катализе обрыва цепей органических соединений

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

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

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления органических соединений (циклогексилламин, бензиловый спирт, вазелиновое масло) золями металлов  $M_n = Co, Pd, Mo, W$  (средний диаметр частиц 8–25 нм). Измерены стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексилламина  $f \gg 1$  (75 °С).

## Catalysis of organic compounds oxidation chains termination by zoles of metals

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

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

The catalysis of organic compounds oxidation chains termination (cyclohexylamine, benzyl alcohol, vaseline oil) by zoles of metals  $M_n = Co, Pd, Mo, W$  (average diameter of particles of 8–25 nm) has been found out. The stoichiometric coefficients of cyclohexylamine oxidation chains termination  $f \gg 1$  (75 °С) have been determined.

## Катализ обрыва цепей окисления бензилового спирта биядерным комплексом



Г.А. Ковтун<sup>а</sup>, Т.М. Каменева<sup>а</sup>, Н.В. Гэрбэлэу<sup>б</sup>, Г.А. Тимко<sup>б</sup>

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

<sup>б</sup>Институт химии АН Республики Молдовы,  
Молдова, 277028 Кишинев, ул. Академическая, 3; тел. (37322) 73-96-90

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления бензилового спирта биядерным пивалатным комплексом кобальта  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$ . Измерена константа скорости взаимодействия бензилпероксильных радикалов с исследуемым комплексом  $k = (2,8 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$  при 50 °С.

Реакции комплексов переходных металлов со свободными радикалами играют важную роль в биологических [1, 2] и во многих технологических процессах [3, 4]. Полиядерные комплексы металлов мало изучены в этих реакциях, хотя наличие в полиядерном каркасе нескольких металлоцентров позволяет предполагать более высокую активность в реакции со свободными радикалами благодаря кооперативному действию нескольких ионов металлов [3–5].

Целью данной работы было исследование антиокислительных свойств биядерного комплекса кобальта  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$  (I) в радикально-цепном окислении бензилового спирта кислотом.

### Материалы и методы исследований

Биядерный комплекс получали согласно методике [6]. Элементный анализ (С, Н, Со) данного соединения соответствовал приведенной на рис. 1 формуле (I). Комплекс термически устойчив при 50–100 °С и сохранял лигандное окружение при растворении в спиртах [6].

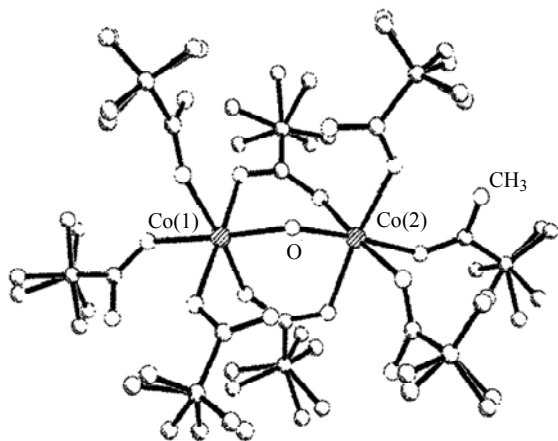


Рис. 1. Кристаллическая структура биядерного комплекса (I)  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$

Методика кинетических измерений и обработка экспериментальных данных приведены в работе [7]. Бензиловый спирт (ROH) очищали от возможных ингибирующих примесей путем 2-кратного пропускания через колонку с активированным оксидом алюминия в среде аргона с последующей дистилляцией в вакууме (90 °С). В качестве инертных к окислению растворителей в работе использовали бензол и хлорбензол, очищенные аналогично. Инициатором окисления был азо-*изо*-бутилонитрил, перекристаллизованный из этанола. *Трет*-бутилпероксильные радикалы генерировали фотолитом 2,2'-азо-*изо*-бутана [7]:

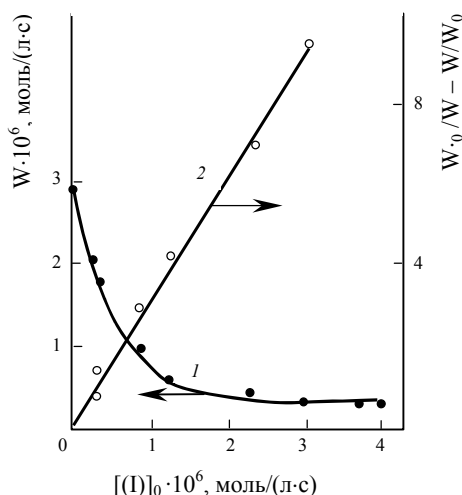


Гидропероксид, образующийся при окислении ROH, анализировали методом иодометрии [7, 8], другие продукты (бензальдегид, *трет*-бутанол) – методом газожидкостной хроматографии: прибор ЛХМ-80, стеклянная колонка размером 80 x 0,2 см, заполненная цеолитом-545 с 30 % диноилфталата, газ-носитель – He, 115 °С. Изобутилен определяли методом газовой хроматографии на хроматографе “Хром-5” со стеклянной колонкой размером 150 x 0,3 см, заполненной полисорбом-1, газ-носитель – He, 60 °С. *Трет*бутилпероксид определяли методом ИК-спектроскопии [8]. Константу скорости иницирования азо-*изо*-бутиронитрилом  $k_i = 1,63 \cdot 10^6 \cdot \text{с}^{-1}$  рассчитывали согласно работе [7].

### Результаты исследований и их обсуждение

Носителями цепей окисления бензилового спирта ROH являются пероксильные  $\text{ROO} \cdot = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OO})\cdot\text{OH}$  и алкильные радикалы  $R \cdot = \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \cdot \text{NOH}$  [9]. Комплекс (I) вызывает торможение окисления ROH (рис. 2) без изменения цвета реакционной смеси на протяжении всего опыта. Наблюдаемые периоды торможения окисления во много раз превышали время однократного





**Рис. 2.** Зависимость скорости окисления  $W$  (1) и параметра  $W_0/W - W/W_0$  (2) от начальной концентрации комплекса (I) при 50 °С и скорости инициирования  $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с)

(стехиометрического) обрыва цепей (теоретический период индукции  $\tau = f[(I)_0] / W_i$ , где  $W_i$  – скорость инициирования цепей окисления,  $f = 2$  – стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления ROH. Так, в опыте при начальной концентрации комплекса, равной  $2,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л, теоретически рассчитанный период индукции  $\tau$  составил 2,6 мин (50 °С,  $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с)). Однако и после 900 мин проведения опыта скорость окисления  $W$  не изменилась, т. е. на одной молекуле комплекса обрывалось более 346 реакционных цепей.

В отличие от комплекса (I), свободные лиганды ( $H_2O$ ,  $(CH_3)_3COOH$ ) при начальных концентрациях  $(1,5-40,0) \cdot 10^{-6}$  моль/л не ингибировали окисление ROH.

Скорость ингибированного окисления ROH ( $W$ ), измеренная по поглощению  $O_2$  при парциальном давлении 0,02 МПа, не зависит от скорости перемешивания реакционной смеси ( $10 \div 50$  встряхиваний реакционного сосуда за 1 мин) и подчиняется кинетическому уравнению (1) (рис. 2–4):

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

Известно [7, 9], что стационарные концентрации носителей цепей окисления бензильового спирта связаны соотношением (2):

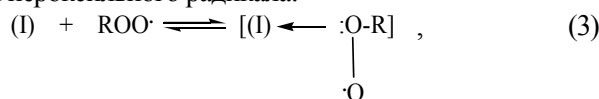
$$[ROO\cdot] / [R] = k'_p [O_2] / k_p [RH] = \text{const} / P_{O_2}, \quad (2)$$

где  $k_p$  и  $k'_p$  – константы скорости продолжения цепей окисления ( $ROO\cdot + ROH$ ) и ( $R + O_2$ ) соответственно.

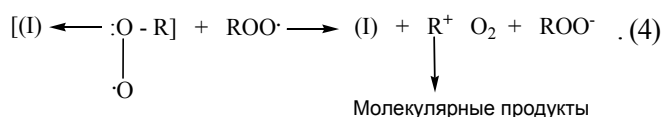
Если бы обрыв цепей окисления осуществлялся при реакции радикалов  $R\cdot$  с комплексом (I), то уменьшение парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  должно было бы приводить к пропорциональному падению скорости окисления. Однако экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что в интервале  $P_{O_2} = 0,02-0,1$  МПа скорость ингибированного окисления ROH остается постоянной, т. е.  $W$  не зависит

от начальной концентрации  $O_2$ . Следовательно, обрыв цепей окисления ROH на комплексе (I) протекает с участием только пероксильных радикалов  $ROO\cdot$ .

При дальнейшем увеличении начальной концентрации (I) скорость окисления стремится к своему предельному значению  $W_\infty = \nu W_i$  (рис. 2). Параметр  $\nu = (W_\infty / W_i) = 8,3 \pm 0,5$  (рис. 2) характеризует длину цепи стабилизированного окисления ROH и свидетельствует о том, что процесс окисления протекает в цепном режиме. Скорость окисления  $W_\infty$  так же, как и  $W$ , описывается уравнением (1), которое является характерным кинетическим тестом [10], указывающим на то, что акту гибели цепи предшествует стадия координации пероксильного радикала:



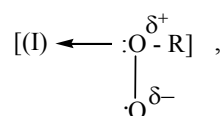
повышающая электрофильность носителя цепи – пероксильного радикала – и облегчающая, по-видимому, последующую стадию восстановления другого пероксильного радикала  $ROO\cdot$ :



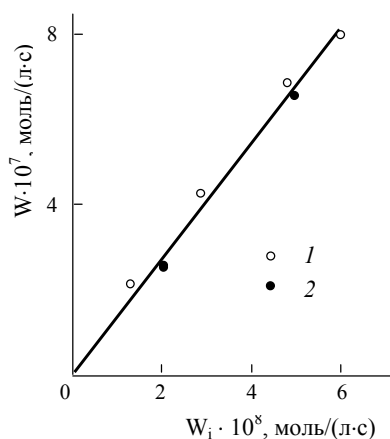
Основным продуктом ингибированного окисления ROH является бензальдегид. Например, в опыте при  $W_i = 3,2 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) и  $[(I)]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6}$  моль/л за 70 мин получали  $\approx 0,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л бензальдегида. Характерно, что образование бензойной кислоты и других кислородсодержащих соединений – продуктов дальнейшего окисления бензальдегида – в условиях проведения эксперимента не наблюдали. Попытка обнаружения гидропероксида  $ROOH$  иодометрически дала отрицательный результат. Это свидетельствует в пользу быстрого распада  $ROOH$  при наличии комплекса (I).

Чередующиеся стадии (3) и (4) составляют каталитический цикл обрыва цепей окисления ( $f \gg 2$ ), в котором комплекс (I) выполняет роль антиоксиданта многократного действия. Лимитирующей стадией в превращениях (3) и (4) является стадия (3), поскольку экспериментально наблюдали  $W \approx W_i$  (рис. 3). В случае лимитирования процесса обрыва цепей стадией (4) должна была бы реализоваться иная зависимость, а именно:  $W \approx W_i^{1/2}$  [7].

В соответствии с предложенной схемой, при координации пероксильного радикала комплексом (I) происходит частичный перенос электронной плотности неспаренного электрона от радикала к комплексу (I):



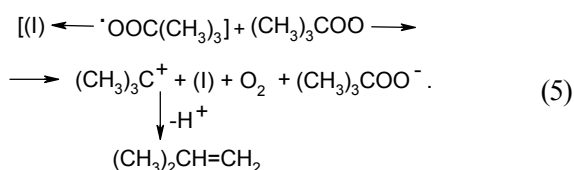
так как координированный пероксильный радикал сохраняет способность участвовать в продолжении цепей окисления ( $W_\infty \gg W_i$ ) (рис. 2). Подчеркнем, что частичный



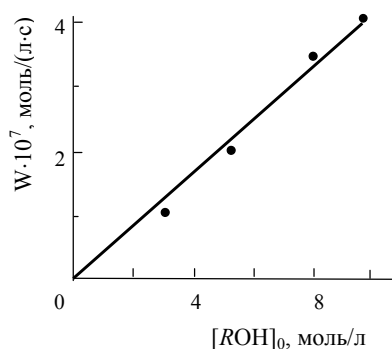
**Рис. 3.** Зависимость скорости окисления бензилового спирта  $W$  от скорости иницирования  $W_i$  при парциальном давлении кислорода 0,02 (1) и 0,1 МПа (2), 50 °С,  $[(I)]_0 = 2,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л

или полный электронный перенос неспаренного электрона в О-центрированных радикалах при их координации ионами металлов – известное явление и в ряде случаев количественно охарактеризовано, например в работе [11].

Подтверждением протекания стадии (4) через промежуточное образование карбокатиона является образование изобутилена в системе  $\{(I) - (CH_3)_3COO^- - \text{абсолютный бензол}\}$ :



Например, в опыте при начальной концентрации  $[(I)]_0 = 3,9 \cdot 10^{-6}$  моль/л и скорости фотохимического генерирования радикалов  $(CH_3)_3COO^\cdot$ , равной  $2,6 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с), за 60 мин образовалось  $\approx 8,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л изобутилена (30 °С). При наличии следов воды ( $\sim 0,08$  моль/л) наряду с изобутиленом образовался также трет-бутанол



**Рис. 4.** Зависимость скорости окисления бензилового спирта  $W$  от его начальной концентрации (растворитель – хлорбензол) при парциальном давлении кислорода 0,02 МПа, 50 °С,  $[(I)]_0 = 2,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с)

Константу скорости взаимодействия пероксильных радикалов бензилового спирта с исследуемым комплексом ( $k$ ) рассчитывали, исходя из уравнения [8]:

$$W_0 / W - W / W_0 = k [(I)]_0 / (W_i k_i)^{1/2},$$

где  $W = W_0$  при  $[(I)]_0 = 0$ .

Из зависимости параметра  $W_0 / W - W / W_0$  от  $[(I)]_0$  и при известных  $k_i = 2,9 \cdot 10^7$  л/(моль·с) [9],  $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с) (рис. 2) была оценена константа скорости каталитического обрыва цепей окисления бензилового спирта  $k = (2,8 \pm 0,4) \cdot 10^6$  л/(моль·с) (50 °С). Отметим, что для известного промышленного акцептора пероксильных радикалов 2,6-ди-*т*-бутил-4-метилфенола (стабилизатор окисления Агидол, Россия [12]) в аналогичных условиях окисления бензилового спирта было получено:

$$k = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ л/(моль·с)}, f = 1,9 \pm 0,1 \text{ (50 °С) [12].}$$

Таким образом, результаты исследования свидетельствуют о существовании новой области перспективного использования биядерных пивалатных комплексов кобальта в качестве стабилизаторов окисления органических соединений.

1. Dizdaroglu M., Jaruga P., Pirincioglu M., Rodriguez H., *Free Radical. Biol. Med.*, 2002, **32** (11), 1102–1120.
2. Urso M.L., Clarkson P.M., *Toxicology*, 2003, **189** (1/2), 41–49.
3. Thompson D., *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **154**, 179–196.
4. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудakov Е.С., Яцимирский В.К., *Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.
5. Kovtun G.A., Kameneva T.M., Gladys S.A. et al., *Adv. Synth. and Catal.*, 2002, **344** (9), 957–964.
6. Aromi G., Batsanov A.S., Christian P. et al., *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 5142–5161.
7. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексы ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993, 224 с.
8. Антоновский В.А., Бузланова М.И., *Аналитическая химия органических пероксидов*, Москва, Наука, 1965, 376 с.
9. Шендрик А.Н., Опейда И.А., *Укр. хим. журн.*, 1978, **44** (8), 855–858.
10. Ковтун Г.А., Беренблюм А.С., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, **7**, 1495–1501.
11. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г., *Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов*, Киев, Наук. думка, 1977.
12. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

Поступила в редакцию 17.11.2004 г.

## Катализ обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту біядерним комплексом $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$

*Г.О. Ковтун<sup>а</sup>, Т.М. Каменєва<sup>а</sup>, Н.В. Гербелеу<sup>б</sup>, Г.А. Тімко<sup>б</sup>*

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

*<sup>б</sup>Інститут хімії АН Республіки Молдови,  
Молдова, 277028 Кишинев, вул. Академічна, 3; тел.: (37322) 73-96-90*

Виявлено катализ обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту біядерним півалатним комплексом кобальту  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$ . Виміряно константу швидкості взаємодії бензилпероксильних радикалів із досліджуваним комплексом  $k=(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^6$  л/(моль·с) при 50 °С.

## Catalysis of benzyl alcohol oxidation chains termination by binuclear complex $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$

*G.O. Kovtun<sup>a</sup>, T.M. Kameneva<sup>a</sup>, N.V. Gerbeleu<sup>b</sup>, G.A. Timko<sup>b</sup>*

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

*<sup>b</sup>Institute of Chemistry of Republic AS of Moldova,  
3, Academic Str., Kichinev, 277028, Moldova, Tel. (37322) 73-96-90*

The catalysis of benzyl alcohol oxidation chains termination by binuclear complex of cobalt–pivalate  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$  has been found out. The rate constant of benzylperoxy radicals interaction with the researched complex  $k=(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^6$  l/mol·s (50 °C) has been determined.

## Коксоутворення у крекінзі кумолу на кислотних цеолітах різних типів

Л.К. Патрисяк, М.В. Охріменко, Р.В. Ліхнівський

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

Вивчено кислотні властивості цеолітів НЦВМ, НМ і HLaCaNaY, свіжих і термопарооброблених у діапазоні температур 200–500 °С, за термопрограмованою десорбцією аміаку. Досліджено динаміку їх дезактивації у крекінзі кумолу мікроімпульсним методом, а також коксоутворення за перші 1–2 с роботи каталізаторів. Встановлено, що маса накопичуваного коксу з підвищенням температури термопарообробки змінюється по-різному: лінійно спадає, носить угнутий чи випуклий характер для серій зразків НЦВМ, НМ і HLaCaNaY відповідно. Знайдено кореляції між еволюцією кислотних спектрів каталізаторів та інтенсивністю коксоутворення.

Карбоній-іонні реакції перетворення вуглеводнів лежать в основі провідних процесів нафтопереробки й нафтохімії. Найуразливішою їхньою стороною є сильне коксоутворення, оскільки крім непродуктивних витрат сировини кокс блокує активні центри, що потребує частих окиснювальних регенерацій каталізаторів. Кокс випалюють за жорстких умов (700–800 °С, середовище водяної пари за парціального тиску до 0,01–0,03 МПа), а тому каталізатор значною мірою втрачає активність. Горіння коксу може спричинити також суттєвий саморозігрів каталізатора, що може призвести до спікання останнього і втрати ним пористої структури.

Оптимізація умов регенерації неможлива без вивчення закономірностей зародження та росту коксу, рівно як і закономірностей його вигорання, через те проблема коксоутворення привертає пильну увагу дослідників [1–3]. Особливо цікавою, але водночас найважчою в експериментальному дослідженні і найменш вивченою є стадія зародження коксу. Її тривалість у процесі каталітичного крекінгу становить від часток секунди до кількох секунд [4, 5], і цим визначається тривалість роботи каталізатора на стадії конверсії сировини. Останнім часом розроблено прецизійну комбіновану крекінгову та коксовипалювальну мікроімпульсну методику, завдяки чому встановлено, що зародження коксу іде за складною закономірністю – має коливальний характер [6, 7]. На цій стадії субстрат ще спроможний ефективно конкурувати з виникаючим на певних активних центрах і плямисто зростаючим навколо них коксом [8, 9]. Вирішальний вплив на інтенсивність коксоутворення для сировини певної природи мають структура та сила кислотності цеолітів.

Метою цієї роботи було вивчення початкової стадії коксоутворення за створеною методикою [7] на цеолітах різних типів залежно від характеру їх кислотних спектрів.

Вихідними матеріалами для одержання каталізаторів

були порошкоподібні цеоліти NaY ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$ ), NaM ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,8$ ) та NaЦВМ (аналог ZSM-5) ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 41$ ) виробництва АТ “Сорбент” (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168-85. В операціях іонного обміну використовували кальцій азотнокислий 4-водний, ч.д.а. (ГОСТ 4142-77), лантан азотнокислий 6-водний, ч.д.а. (ТУ 6-09-4676-78), амоній азотнокислий ч.д.а. (ГОСТ 22867-77).

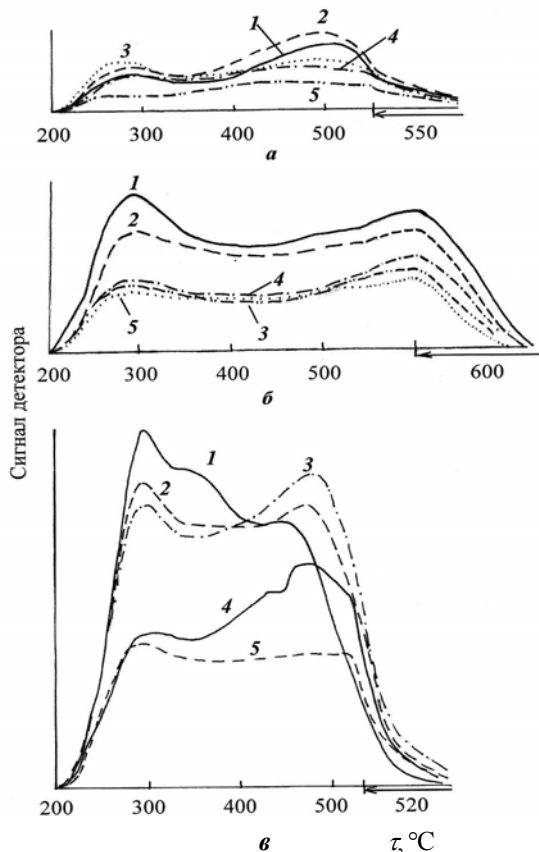
НЦВМ і НМ синтезували чотириразовим іонним обміном натрію вихідних зразків на катіони амонію із 3 М розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  за 80 °С протягом 2 год за співвідношення твердої та рідкої фаз (Т:Р) 1:2. Водневі форми піддавали термопарообробці (ТПО) [10] у середовищі чистої водяної пари протягом 2 год при 200, 300, 400 і 500 °С. У результаті крім свіжих каталізаторів одержано зразки НЦВМ-ТПО-200, НЦВМ-ТПО-300, НЦВМ-ТПО-400, НЦВМ-ТПО-500 та НМ-ТПО-200, НМ-ТПО-300, НМ-ТПО-400, НМ-ТПО-500 відповідно. Для синтезу полікатіонної форми цеоліту Y вихідний NaY піддавали чотириразовому іонному обміну на  $\text{Ca}^{2+}$  із 1,5 М розчину  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (80 °С; 1,5 год; Т:Р = 1:2), дворазовому обміну на  $\text{La}^{3+}$  із 1 М розчину  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  за тих же умов, що і у випадку кальцію, та одноразовому обміну на  $\text{NH}_4^+$ , як у випадку NaЦВМ та NaM. Так одержано зразок  $0,39\text{NH}_4,0,41\text{La},0,20\text{CaNaY}$ , умови термопарообробки якого були дещо м'якшими: 200, 250, 300 і 400 °С.

Фізико-хімічні й каталітичні дослідження проводили з використанням хімічно чистих (х.ч.) газоподібних гелію та аміаку, а також рідкого кумолу (ізопропілбензолу).

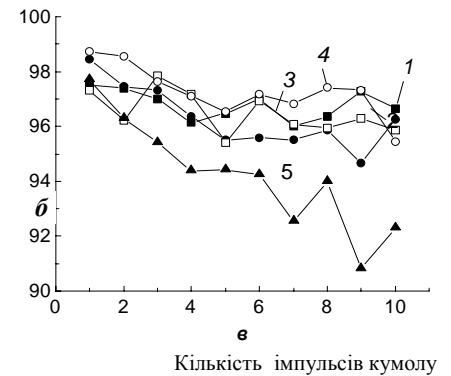
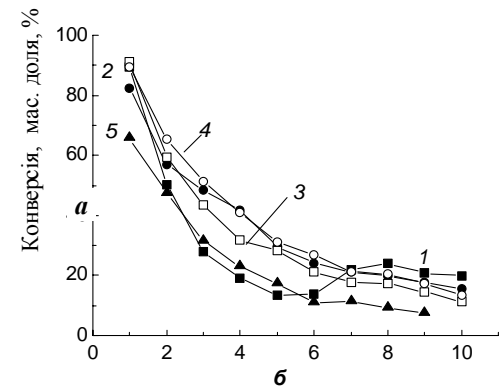
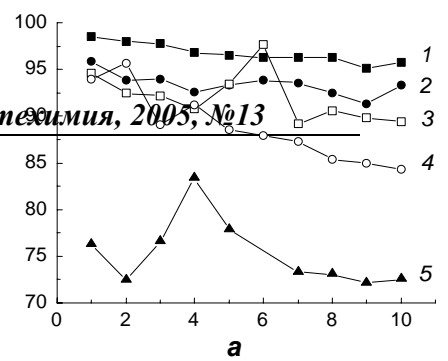
Кислотність синтезованих зразків вивчали за термопрограмованою десорбцією (ТПД) аміаку [10, 11], а їх каталітичну активність – мікроімпульсним методом крекінгу кумолу [12] у десяти послідовних дозах. Каталізатори закоксували трьома дозами кумолу з вра-

кумолу з врахуванням того, що мінімальний ступінь коксоутворення спостерігали саме при 2–3 дозах, що еквівалентно першим 1–2 с роботи каталізатора [7]. Каталізатори (100 мг повітряно-сухого зразка) серій НЦВМ і НМ закоксували при 320 °С, серії HLaCaNaY – при 320 і 500 °С. Кокс на дезактивованих зразках (без їх вивантаження з мікрореактора) випалювали при 500 °С послідовною подачею на них десяти доз кисню по 1 см<sup>3</sup> кожна [7].

Синтезовані зразки суттєво різнилися як за числом кислотних центрів (площі під відповідними спектрами ТПД аміаку), так і за силою (рис. 1). Повністю завершені спектри, коли програма вимикалася після досягнення останнього температурного максимуму, одержано для зразків серії НЦВМ (рис. 1, а) – високотемпературні максимуми спостерігали при 500–510 °С, тобто перед автоматичним вимкненням програми (550 °С). Незавершеними спектрами характеризувалися усі зразки серії НМ (рис. 1, б): ТПД-профілі обривалися вимкненням програми при 600 °С. Спектри зразків серії HLaCaNaY є завершеними (рис. 1, в, спектри 1–3), частково завершеними (рис. 1, в, спектр 4) і незавершеними (рис. 1, в, спектр 5) у момент автоматичного вимкнення програми при 520 °С.



**Рис. 1.** Спектри ТПД аміаку каталізаторів різної цеолітної основи: а – пентасильної (1 – НЦВМ, 2 – НЦВМ-ТПО-200, 3 – НЦВМ-ТПО-300, 4 – НЦВМ-ТПО-400, 5 – НЦВМ-ТПО-500); б – морденітової (1 – НМ, 2 – НМ-ТПО-200; 3 – НМ-ТПО-300, 4 – НМ-ТПО-400, 5 – НМ-ТПО-500); в – фожазитової (1 – HLaCaNaY, 2 – HLaCaNaY-ТПО-200,

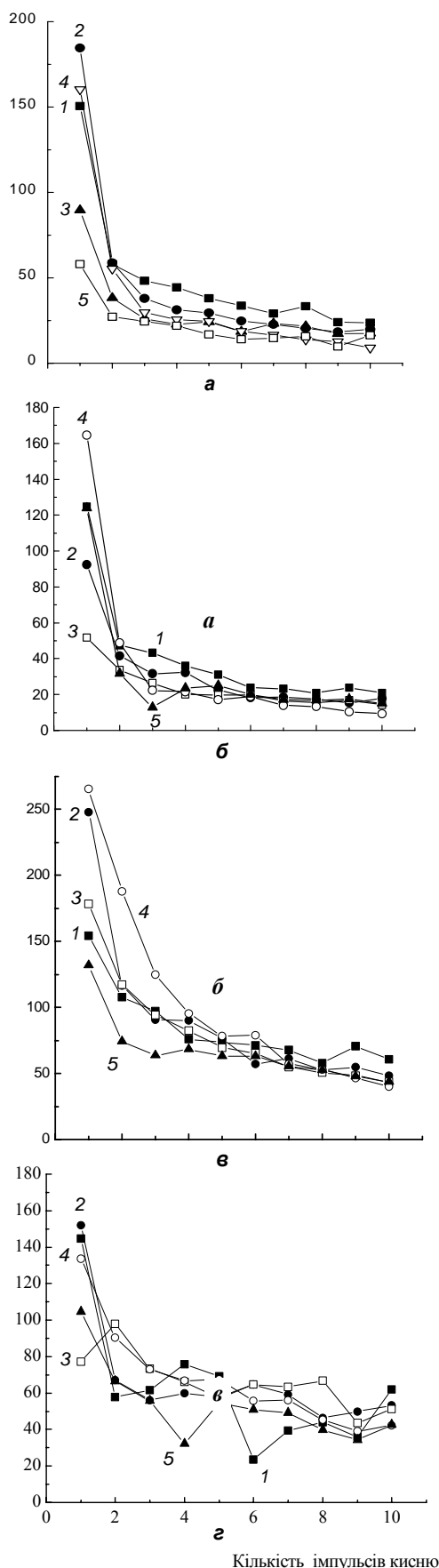


3 – HLaCaNaY-ТПО-250, 4 – HLaCaNaY-ТПО-300, 5 – HLaCaNaY-ТПО-400)

в

**Рис. 2.** Динаміка зміни каталітичної активності зразків різної цеолітної основи у крекінзі кумолу при 320 °С (літерні та цифрові позначення належать до тих же серій і окремих зразків, що і на рис. 1)

Динаміку зміни каталітичної активності зразків при 320 °С для десяти доз кумолу подано на рис. 2. Відносно різко дезактивувалися зразки серії НМ (рис. 2, б), тоді як зразки двох інших серій на фоні помірної



швидкості дезактивації демонстрували навіть сплески активності: вони є значними для НЦВМ-ТПО-300 та НЦВМ-ТПО-500 (рис. 2, а, залежності 3 і 5) та менш значними для серії HLaCaNaY (рис. 2, в). Нерівномірність дезактивації (по суті, її коливальність, яку описано в роботах [8, 9]) пов'язана, вочевидь, саме з коливальністю коксоутворення. Найвищий темп падіння каталітичної активності морденітових зразків (рис. 2, б) спричинений особливостями пористої структури морденіту, яка є системою каналів, що не перетинаються, а тому блокування коксом будь-якого каналу з обох кінців робить недоступними активні центри його ізольованої частини для реагуючих молекул. На відміну від

**Рис. 3.** Динаміка парціального окиснення коксу на зразках НЦВМ-, НМ- і HLaCaNaY-основи, закоксованих при 320 °С (а-в), та зразках HLaCaNaY-основи, закоксованих при 500 °С (г) (цифрові позначення в межах кожної серії належать до тих же зразків, що і на рис. 1 і 2)

цього структура ЦВМ і фожазиту є системою пор, що взаємно перетинаються, завдяки чому вони значно доступніші для вуглеводневих молекул.

На рис. 3 наведено динаміку випалювання коксу на усіх синтезованих зразках після їх закоксування трьома дозами кумолу при 320 (зразки усіх серій) і 500 °С (зразки серії HLaCaNaY). Загалом залежності є однотипними: основна маса коксу вигоряє в результаті подачі першої дози кисню, внесок подальших доз у процес випалювання значно менший і такий, що плавно спадає. Навіть десять доз кисню не забезпечують повноти окиснення коксу. Найвищою вона є для морденітових зразків (рис. 3, а), найнижчою – для фожазитових, закоксованих при 320 °С (рис. 3, в). Окиснення коксу на фожазитових зразках, закоксованих при 500 °С, є помітно нерівномірним (рис. 3, г). Спостережені коливання пов'язані, очевидно, з розкупоркою содалітових комірок і гексагональних призм фожазитової структури, заблокованих коксом за жорсткіших умов його формування.

Кількість коксу, випаленого десятима дозами кисню для усіх зразків, просумовано у вигляді гістограм (рис. 4). Попри деякі коливання висоти одержаних стовпчиків із причини певної невідтворюваності стадії коксоутворення у межах трьох доз кумолу [7], наведені результати становлять безсумнівний інтерес. По-перше, кількість коксу на зразках різних серій є різною: найменшою – для морденітових (рис. 4, б), найбільшою – для фожазитових (рис. 4, в, г) і проміжною (але ближчою до морденітової серії) – для пентасильних (рис. 4, а). Цікавим також є те, що коксоутворення на зразках фожазитової серії при 320 °С є помітно вищим, ніж при 500 °С. По-друге, із зростанням температури ТПО коксоутворення на зразках пентасильного типу лінійно спадає (рис. 4, а), на морденітових зразках носить угнутий характер з мінімумом для НМ-ТПО-300 (рис. 4, б, зразок 3), тоді як на зразках фожазитового типу, навпаки, випуклий (рис. 4, в, г), що особливо наочно видно для каталізаторів, закоксованих при 500 °С (рис. 4, г).

Пояснення такої залежності закоксування від режиму ТПО шукатимемо у зміні профілів ТПД аміаку залежно від температури ТПО. Передусім звернемо увагу на те, що катализатори пентасильної основи не містили сильних кислотних центрів, оскільки центри, що десорбують аміак при 500–510 °С (рис. 1, *a*), можна трактувати швидше як центри середньої сили. Для них функцію Гаммета,  $-H_0$ , знайдено рівною 6,4 [13], тоді як для НУ і НМ вона досягає 11,3 і 13,7 відповідно [14]. Зі зростанням жорсткості ТПО для зразків пентасильної серії число зазначених центрів загалом зменшилося (рис. 1, *a*) (з цієї закономірності дещо випадає лише зразок НМ-ТПО-200). Центри такої сили здатні, очевидно, з рівним успіхом вести як крекінг, так і коксоутворення, але останнє не відбувається інтенсивно лише завдяки невеликим січенням (0,53 x 0,56 нм) пентасильних каналів, що запобігало конденсації молекул ку-

рові позначення належать до тих же серій і окремих зразків, що і на рис. 3)

молу до коксу всередині каналів. Зменшення числа центрів зі зростанням температури ТПО зменшувало коксоутворення.

Морденітові зразки характеризувалися переважанням сильних кислотних центрів (рис. 1, *б*) за помірної кількості центрів, що десорбували аміак у області 500 °С. Зі зростанням температури ТПО число останніх центрів загалом теж зменшувалося. Здавалось би, залежність ступеня коксоутворення від режиму ТПО для морденітових зразків має бути аналогічною розглянутій залежності для зразків пентасильної серії (рис. 1, *a*). Тим не менше вона є не лінійною, а угнутою. Різниця пов'язана з тим, що з підвищенням температури термопарообробки морденітових зразків частка сильних кислотних центрів з температурним максимумом десорбції аміаку вище 600 °С (за винятком НМ-ТПО-500, рис. 1, *б*, залежність 5) зростала. Чим нижча частка кислотних центрів середньої сили і вища частка сильних кислотних центрів, тим слабше коксоутворення й інтенсивніший крекінг, оскільки у разі неолефінової сировини саме кислотні центри середньої сили є відповідальними за коксоутворення [15].

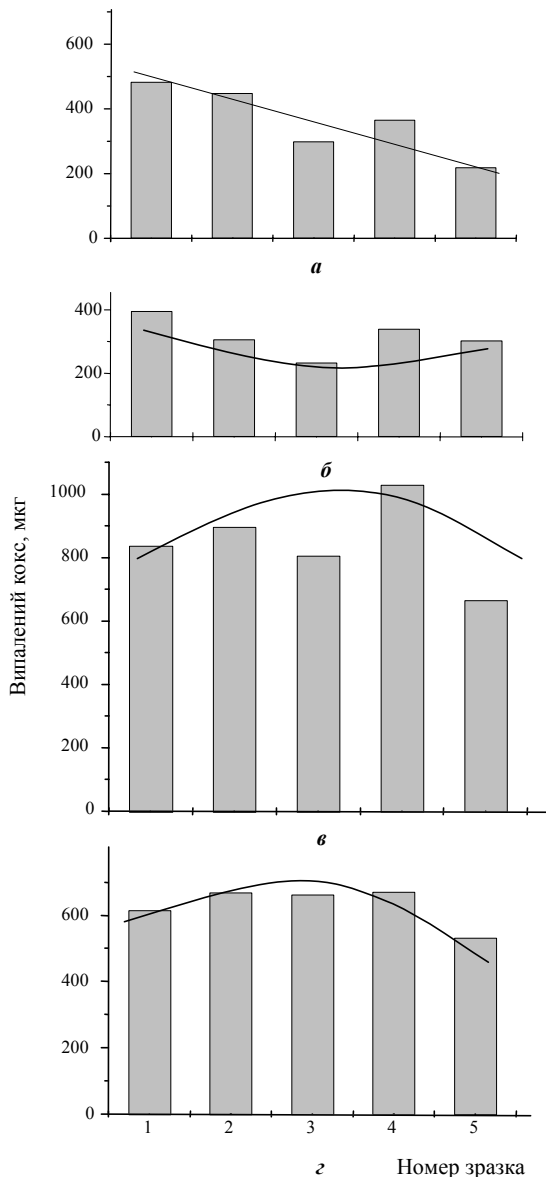


Рис. 4. Маса коксу, випаленого подачею 10 імпульсів кисню, на зразках різної цеолітної основи (літерні та циф-

Під цим кутом зору легко витлумачити випуклий характер залежності інтенсивності коксоутворення від температури ТПО для зразків фожазитової основи (рис. 4, в, з). У свіжому зразку HLaCaNaY переважають слабкі кислотні центри за помірного вмісту кислотних центрів середньої сили (рис. 1, в, зразок 1). Кислотні спектри каталізаторів, термопарооброблених при 200 і 250 °С (рис. 1, в, зразки 2 і 3), суттєво змінились на користь кислотних центрів середньої сили: коксоутворення на них загалом зростало порівняно зі свіжими зразками (рис. 4, в, з, відповідні зразки). Особливо це помітно для зразка, термопарообробленого при 300 °С (рис. 1, в, зразок 4), який виявляє найсильніше коксоутворення. Подальше підвищення температури ТПО до 400 °С призводить до різкого зменшення числа кислотних центрів середньої сили (рис. 1, в, зразок 5), а сам спектр виходить за межі програмованої до 520 °С температури, тобто у зразка з'явилися сильні кислотні центри, завдяки чому падає інтенсивність коксоутворення (рис. 4, в, з, зразок 5). Зменшення інтенсивності коксоутворення на цьому зразку при 500 °С порівняно з інтенсивністю цього процесу при 320 °С пов'язано з тим, що зі збільшенням температури від 320 до 500 °С частина кислотних центрів середньої сили, відповідальних за утворення коксу, переходить у розряд сильних кислотних центрів, інтенсифікуючи реакцію крекінгу. Разом з тим наведені на рис. 4 гістограми можуть вказувати на синусоїдальний характер накопичуваного коксу залежно від режиму термопарообробки зразків, природу чого, можливо, вдасться витлумачити в процесі подальшого дослідження.

Таким чином, новий методичний прийом відслідковування динаміки коксоутворення і горіння коксу на поверхні цеолітних каталізаторів, незважаючи на складність визначення цеолітної кислотності, складність реакції крекінгу і ще більшу складність процесу формування коксу, дав змогу встановити статистично задовільні кореляції між початковою стадією коксоутворення та кислотністю зразків пентасильної, морденітової та фожазитової основ.

1. Bernard J.R., Rivault P., Nevicato D. et al., *Fluid Cracking Catal.*, Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcell Dekker, Inc., 1999, 143–158.

2. Brills A.A., Manos G., *Catal. Let.*, 2003, **91** (3/4), 185.

3. Grams J., Góralski J., Paryjczak T., *XLVI Zjazd Naukowy Polskiego Tow. Chem., Materiały Zjazdowe.*, T. 2., Lublin, 2003, 869.

4. Den Hollander M.A., Makkee M., Moulijn J.A., *Catal. Today.*, 1998, **46** (1), 27.

5. Kissin Y.V., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2001, **43** (1), 85.

6. Ліхнівський Р.В., Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.

7. Патриляк К.І., Охріменко М.В., Патриляк Л.К. та ін., *Каталіз і нефтехімія*, 2003, (11), 13.

8. Патриляк К., Патриляк Л., Тарануха О. *Вісн. держ. ун-ту "Львівська політехніка", сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 2000, (388), 189.

9. Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Тарануха О.М. і др., *Теорет. і експерим. хімія*, 2000, **36** (5), 313.



10. Patrylak L.K., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1999, **17** (2), 115.  
11. Patrylak L., Likhnyovskyi R., Vyuraylenko V. et al., *Ibid*, 2001, **19** (7), 525.  
12. Патриляк Л.К., Лихновський Р.В., Патриляк Л.К та ін., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 19.  
13. Umansky B.S., Hall W.K., *J. Catal.*, 1990, **124**, 97.

14. Haw J.F., Hall M.B., Alvarado-Swaisgood A.E. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7308.  
15. Патриляк Л.К., Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.

Надійшла до редакції 12.08.2004 р.

## Коксообразование в крекинге кумола на кислотных цеолитах различных типов

*Л.К. Патриляк, М.В. Охрименко, Р.В. Лихневский*

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

Изучены кислотные свойства цеолитов H<sub>2</sub>ZSM, HM и HLaCaNaY, свежих и термopарообработанных в интервале температур 200–500 °С, по термопрограммированной десорбции аммиака. Исследована динамика их дезактивации в крекинге кумола микроимпульсным методом, а также коксообразование в первые 1–2 с работы катализаторов. Установлено, что масса накапливаемого кокса с повышением температуры термopарообработки изменяется по-разному: линейно снижается, носит вогнутый или выпуклый характер для серий образцов H<sub>2</sub>ZSM, HM и HLaCaNaY соответственно. Найдены корреляции между эволюцией кислотных спектров катализаторов и интенсивностью коксообразования.

## Coke-forming over the acid zeolites of different types in cumene cracking

*L.K. Patrylak, M.V. Okhrimenko, R.V. Likhnevskyi*

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

Acid properties of HZSM-5, HM and HLaCaNaY zeolites, fresh and steamed in the range of 200–500 °C, have been studied by means of the ammonia temperature programmed desorption. Dynamics of their deactivation in cumene cracking using the micro pulse method as well as the coke-forming for the first 1–2 s of catalyst performance have been investigated. It has been established that the mass of coke formed changes differently with the steaming temperature increase: it descends linearly, has concave or convex character for HZSM-5, HM and HLaCaNaY series of samples, respectively. Correlations between the evolution of catalyst acid spectra and coke-forming intensity have been found.

## Сульфонатні присадки для моторних оливо на основі алкілбензолів цеолітного алкілування

К.І. Патрисяк<sup>а</sup>, В.М. Антонов<sup>б</sup>, В.А. Бортишевський<sup>а</sup>, І.І. Мішуніна<sup>б</sup>

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

<sup>б</sup>Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",  
Україна, 03680 Київ, просп. Академіка Палладіна, 46; факс: (044) 424-32-75

Одержано серію алкілбензолів на основі бензолу, толуолу та диетилбензолу й синтетичних  $\alpha$ -олефінів  $C_{20}$ – $C_{24}$  з використанням цеолітного каталізатора. Знайдено умови, що забезпечують практично кількісні виходи продуктів алкілування бензолу і толуолу, у яких переважають (до 60 %) 2-феніл(толуіл)-заміщені ізомери. Сульфонатні присадки на основі алкілбензолів із сумарним вмістом 87–92 % 2-6-феніл(толуіл)-заміщених ізомерів характеризуються лужністю 361–409 мг КОН/г, високим (28,5–31,3 %) вмістом активної речовини, низькою  $((48-68) \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$  за 100 °С) в'язкістю, низьким (1,1–1,3 %) вмістом водорозчинних сульфонатів і високими (22,9–25,9) співвідношеннями оливо- та водорозчинних сульфонатів. Синтезовані присадки належать до розряду високолуужних світового рівня якості.

У виробництві високоякісних моторних оливо широко застосовують сульфонатні присадки, які належать до класу детергентно-диспергуючих і посідають особливе місце серед усіх присадок завдяки універсальності й ефективності дії. Деякі країни СНД (Росія, Білорусь) виробляють лише середньолужні сульфонати на нафтовій основі, тоді як на світовому ринку наявний широкий асортимент сульфонатних присадок з лужністю у межах від 30 до 400 мг КОН на 1 г, що дає змогу використовувати їх в оливах різного призначення. Для України, промисловість якої орієнтована на споживання сірчистих нафт, особливий інтерес становлять високолуужні присадки, що значною мірою нейтралізують агресивну дію кислотних сірчистих сполук на циліндр-поршневу групу двигунів внутрішнього згорання.

Першою стадією одержання присадок є каталітичне алкілування моноядерних ароматичних вуглеводнів олефінами, проте технології виробництва алкілбензолів на основі нафтової сировини не дають змоги досягти світового рівня якості синтетичних сульфонатів. Каталізаторами алкілування або їх модифікаторами є переважно хлорид алюмінію, фтористий водень та фтор [1–4]. Прикладаються зусилля для переведення цього процесу на тверді каталізатори, серед яких вирізняються цеолітні типу фожазиту та бета [3], а також гетерополікислоти [4]. Найбільш вивчено алкілування бензолу  $\alpha$ -олефінами  $C_8$ – $C_{14}$  з метою одержання найуживаніших миючих речовин побутового та технічного призначення. Алкілування бензолу  $\alpha$ -олефінами з числом атомів вуглецю до  $C_{10}$ – $C_{16}$  на цеолітному каталізаторі вперше, наскільки нам відомо, було реалізовано наприкінці 80-х років минулого століття [5] у проточно-циркуляційній системі з внутрішньою циркуляцією бензолу, що дає змогу створювати практично будь-які співвідношення бензол : олефіни на шарі каталізатора

із забезпеченням 100%-ї селективності за цільовим продуктом. Суттєвим недоліком такої системи є підвищені енергозатрати, які зростають із збільшенням співвідношення бензол : олефіни, оскільки циркуляцію бензолу здійснюють випаровуванням та конденсацією.

Нам невідомі роботи з гетерогенно-каталітичного алкілування ароматичних вуглеводнів олефінами з числом атомів вуглецю понад 16, а тому метою цієї роботи було одержання сульфонатних присадок з використанням як вихідних реагентів бензолу (ГОСТ 9572-77), толуолу (ГОСТ 14710-78), диетилбензолу (побічного продукту алкілування бензолу етиленом із вмістом основного компонента 98,5 %) та суміші  $\alpha$ -олефінів  $C_{20}$ – $C_{24}$  (Чехія, фірма "Сполана"), у якій домішками (у загальній кількості мас. долей 5,5 %) були октадецен, гексакозен і парафіни.

Як каталізатор використовували цеоліт фожазитової структури ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$ ), в якому катіони вихідного натрію було замінено катіонами кальцію, лантану та амонію з водних розчинів відповідних солей за відомими методиками. У результаті термічного розщеплення амонію цеоліт набував кислотності Бренстеда, тоді як катіони лантану забезпечували його льюїсову кислотність. Відповідною модифікацією каталізатора з використанням сполук елементів IV групи вдалося вийти на високу селективність реакції за порівняно низьких (10:1) молярних співвідношень ароматичних та олефінових вуглеводнів у зоні перетворення, що дало змогу перейти від проточно-циркуляційного варіанта реалізації процесу до чисто проточного, в якому відповідним надлишковим тиском (2,0 МПа) сировинну суміш підтримували у рідкому стані.

Об'ємна швидкість подавання реакційної суміші у розрахунку на олефіни становила  $0,25 \text{ год}^{-1}$  в усьому температурному діапазоні (160–200 °С) вивчення реа-

кції. Від одержуваних каталізаторів відганяли надлишкові бензол, толуол чи диетилбензол, а синтезовані алкілбензоли разом із непрореагованими олефінами аналізували хромато-мас-спектрометричним способом.

Синтез, оцінку якості та випробування присадок на основі отриманих алкілбензолів проводили з використанням відповідних спеціальних методів.

У табл. 1 наведено виходи алкілбензолів залежно від природи ароматичного вуглеводня і температури за інших рівних умов. Для бензолу і толуолу досягнуто високих конверсій олефінів, практично кількісних (~99 %) виходів і 100%-ї селективності за моноалкілбензолами. За таких умов продуктивність процесу становила 0,30–0,35 мас. од. алкілату на 1 мас. од. каталізатора за 1 год. Алкілування диетилбензолу вирізнялися низьким (40 %) виходом.

Таблиця 1. Виходи алкілбензолів в реакціях алкілування бензолу, толуолу та диетилбензолу олефінами  $C_{20}$ – $C_{24}$  на модифікованому каталізаторі залежно від температури реакції за об'ємної швидкості подачі олефіну  $0,25 \text{ год}^{-1}$ , тиску  $2,0 \text{ МПа}$  та молярного співвідношення ароматичний вуглеводень:олефін  $10:1$  у зоні конверсії

Ароматичний вуглеводень	Температура проведення реакції, °С	Вихід від теоретичного, мас. доля, %
Бензол	200	98,5
Толуол	160	81,2
–"	180	91,0
–"	200	98,7
Диетилбензол	200	40,0

Таблиця 2. Ізмерний склад алкілтолуолів

Феніл(толуіл)-заміщена позиція	Температура алкілування, °С			
	Бензол		Толуол	
	200	160	180	200
2-	53,7	58,0	57,0	59,0
3-	15,3	15,9	14,5	15,2
4-	7,1	6,5	7,0	7,2
5-	6,4	5,3	5,8	5,9
6-	4,6	4,0	4,2	4,4
Σ2-6-	87,1	89,7	88,5	91,7
7-	3,5	2,9	2,9	2,4
8-	2,8	2,3	2,4	2,1
9-	2,3	1,8	1,9	1,8
10-	1,7	1,5	1,6	1,3
11-	1,4	1,2	1,4	0,4
12-	1,2	0,6	1,3	0,3
	100,0	100,0	100,0	100,0

Разом з тим для бензолу й толуолу одержано суміш ізомерів із різним положенням фенільного (толуільного) радикала у вуглеводневому ланцюжку. Переважала позиція 2, але супровідними позиціями (в порядку зменшення вмісту відповідних ізомерів) були також 3, 4, 5 і т. д. – аж до середини ланцюжка. При цьому на немодифікованому каталізаторі у продуктах алкілування

утворило ~25 % 6-12-феніл(толуіл)-ізомерів, тоді як їх кількість на модифікованому зразку (табл. 2) не перевищувала 13 % (продукти алкілування як бензолу, так і толуолу іменуватимемо узагальнено алкілбензолами).

Отже, ароматичними компонентами практично з однаковими показниками алкілування при  $200 \text{ °С}$  можуть слугувати бензол і толуол, тоді як диетилбензол для цієї мети виявився малопродатним.

У виробництві високоефективних синтетичних сульфонатних присадок в основному використовують алкілбензоли на основі олефінів  $C_{20}$ – $C_{24}$ . Ми обмежились сульфуванням продуктів алкілування бензолу і толуолу, одержаних при  $200 \text{ °С}$ . Для цього застосовували ( $48$ – $50 \text{ °С}$ ) газоподібний сірчаний ангідрид, розбавлений сухим повітрям до концентрації об. долей  $4$ – $5 \%$ , або  $20\%$ -й олеум. Для зменшення в'язкості реакційної суміші алкілбензоли розчиняли в гептані у масовому співвідношенні  $1:1$ .

Оцінювання одержаних сульфокислот проводили за їх структурно-груповим складом, кислотним числом, кількістю кислого гудрону. Їх якість зростала зі збільшенням вмісту оливорозчинних компонентів і зменшенням кількості гудрону.

Сульфування показало, що алкілбензоли немодифікованого каталізатора (табл. 3, зразки 1–3) дають сульфокислоти зі значним вмістом водорозчинних ізомерів. Такі сульфокислоти характеризуються низьким показником  $\sigma$  – співвідношенням оливо- та водорозчинних компонентів. Зі зменшенням частки 6-12-феніл(толуіл)-ізомерів в алкілаті до  $8,3$ – $12,9 \%$  (табл. 2) величина  $\sigma$  суттєво зростає (табл. 3, зразки АБ, АТ-2 і АТ-3).

Присадки на останніх зразках, особливо двох із них – АБ і АТ-3 – вирізняються (табл. 4) своєю якістю: за високої лужності ( $361$  і  $409 \text{ мг КОН/г}$ ) і високого ( $31,3$  і  $28,5 \%$ ) вмісту активної речовини присадка має низьку в'язкість ( $48 \cdot 10^{-6}$  і  $68,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  при  $100 \text{ °С}$ ) і низький ( $1,3$  і  $1,1 \%$ ) вміст водорозчинних сульфонатів, що зумовило дуже високі ( $22,9$  і  $25,9$ ) значення  $\sigma$ . Присадки такої якості знаходяться на рівні кращих світових аналогів.

У подальшому напрацьовано дослідну партію високолужної сульфонатної присадки і на її основі виготовлено зразок оливи М-14Д ДЦІ-30. У складі оливи концентрацію високолужної синтетичної сульфонатної присадки зменшено удвічі порівняно з концентрацією присадки середньолужною типу С-150 ( $6 \%$  замість  $12 \%$  за стандартною технологією).

Оливи досліджено за повним комплексом методів лабораторної оцінки, а також випробувано на окремих стендах. Позитивні результати підтверджено.

Надлужні сульфонатні присадки порівняно з середньолужними мають кращі властивості за цілою низкою показників, а тому їх використання у складі моторних олив вищих груп створить реальні умови для скорочення потреби України в середньолужних сульфонатних присадках майже удвічі.

Таблиця 3. Якість сульфокислот на основі алкілбензолів цеолітного алкілювання та структурно-груповий склад сульфонатів кальцію

Номер (шифр) зразків алкілбензолів	Аналіз кислоти оливи				Груповий склад сульфонатів кальцію				
	З.К.ч., мг КОН/г	К.ч. сульфокислот, мг КОН/г	Вміст кислотогудрону, мас. доля, %	Ступінь перетворення на стадії сульфування, мас. доля, %	Вміст алкілбензолів, %	Склад сульфонатів, %			
						ОР	ВР	ВОР	$\sigma$
<i>На основі алкілбензолів немодифікованого каталізатора</i>									
1	135,7	120,7	3,5	95,6	2,4	79,2	16,4	1,0	4,8
2	125	117,1	3,5	92,0	10,3	60,5	28,1	2,7	2,2
3	129,1	114,4	4,0	89,0	4,5	67,9	25,8	0,7	2,6
<i>На основі алкілбензолів модифікованого каталізатора</i>									
АБ	132	120,0	4,1	90,9	5,6	85,9	4,7	0,4	18,2
АТ-2	128	119,0	3,8	93,0	8,2	81,4	7,5	0,9	10,8
АТ-3	121,3	112,2	3,1	92,5	3,8	86,9	4,8	0,9	18,1

Примітка. З.К.ч. – загальне кислотне число; К.ч. – кислотне число;

ОР – оливоорозчинні, ВР – водорозчинні, ВОР – водооливоорозчинні сульфонати;

$\sigma$  – співвідношення оливо- та водорозчинних сульфонатів. Тут і у табл. 4: АБ – продукти алкілювання бензолу;

АТ, АТ-2, АТ-3 – продукти алкілювання толуолу, отримані при 160, 180 і 200 °С відповідно.

Таблиця 4. Якість сульфонатних присадок на основі алкілбензолів модифікованого каталізатора

Показник якості присадки	АБ	АТ-2	АТ-3	Якість кращих зарубіжних зразків
Загальне лужне число, мг КОН/г	361,0	394	409	150–400
Вміст сульфонату кальцію (активна речовина), мас. доля, %	31,3	27,5	28,5	25–32
В'язкість кінематична при 100 °С, м <sup>2</sup> /с	48,0·10 <sup>-6</sup>	73,9·10 <sup>-6</sup>	68·10 <sup>-6</sup>	(50–100)·10 <sup>-6</sup>
Вміст механічних домішок, мас. доля, %	0,03	0,04	0,05	0,03–0,06
Вміст води, %	0,10	0,12	0,10	0,10–0,30
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	185	182	185	180–190
<i>Структурно-груповий склад присадок</i>				
Склад, мас. доля, %				
олива-розчинник	41,7	39,0	36,7	–
оливорозчинні сульфонати	29,8	27,5	28,5	–
водооливорозчинні сульфонати	0,9	0,9	0,7	–
водорозчинні сульфонати	1,3	1,1	1,1	–
Показник $\sigma$	22,9	25	25,9	17–22
Колоїдна стабільність				
СА <sub>1</sub>	102	95	95	95–110
СА <sub>2</sub>	242	205	240	230–250

Отже, в Україні є можливості для створення екологічно чистої безперервної технології алкілування високомолекулярних олефінів на цеолітному каталізаторі, а також отримання на їх основі високоякісних сульфонатних присадок із різним рівнем лужності, особливо високолуужних.

1. Mériaudeau P., Ben Taarit Y., Thangaraj A. et al., *Catal. Today*, 1997, **38** (2), 243.

2. Da Z., Han Z., Magnoux P. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **219** (1/2), 45.

3. Han M., Xu C., Lin J. et al., *Catal. Lett.*, 2003, **86** (1–3), 81.

4. Wang J., Zhu H.-O., *Ibid.*, 2004, **93** (3/4), 209.

5. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А. *Алкилирование на цеолитах*, Киев, Наук. думка, 1991.

Надійшла до редакції 16.07.2004 р

## Сульфонатные присадки для моторных масел на основе алкилбензолов цеолитного алкилирования

К.И. Патриляк<sup>а</sup>, В.Н. Антонов<sup>б</sup>, В.А. Бортышевский<sup>а</sup>, И.И. Мишунин<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,

Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52;

<sup>б</sup>Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",

Украина, 03680 Киев, просп. Академика Палладина, 46; факс: (044) 424-32-75

Получена серия алкилбензолов на основе бензола, толуола и диэтилбензола, а также синтетических  $\alpha$ -олефинов C<sub>20</sub>–C<sub>24</sub> с использованием цеолитного катализатора. Найдены условия, обеспечивающие практически количественные выходы продуктов алкилирования бензола и толуола, в которых преобладают (до 60 %) 2-фенил(толуил)-замещенные изомеры. Сульфонатные присадки на базе алкилбензолов с суммарным содержанием 87–92 % 2-6-фенил(толуил)-замещенных изомеров характеризуются щелочностью 361–409 мг КОН/г, высоким (28,5–31,3 %) содержанием активного вещества, низкой ((48–68)·10<sup>-6</sup> м<sup>2</sup>/с при 100 °С) вязкостью, низким (1,1–1,3 %) содержанием водорастворимых сульфонатов и высоким (22,9–25,9) соотношением масло- и водорастворимых сульфонатов. Синтезированные присадки относятся к разряду высокощелочных мирового уровня качества.

## Sulfonate additives for lubricating oils based on the alkylbenzenes of zeolite alkylation

*K.I. Patrylak<sup>a</sup>, V.M. Antonov<sup>b</sup>, V.A. Bortyshevskiy<sup>a</sup>, I.I. Mishunina<sup>b</sup>*

*<sup>a</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52;*

*<sup>b</sup>Ukrainian Research Institute of Oil Refining Industry "MASMA",  
46, Acad. Palladin prosp., Kyiv, 03680, Ukraine, Fax: (044) 424-32-75*

Series of alkylbenzenes on the basis of benzene, toluene and diethylbenzene as well as of synthetic  $\alpha$ -olefins C<sub>20</sub>–C<sub>24</sub> using the zeolite catalyst have been obtained. The conditions, providing practically quantitative yields of benzene and toluene alkylation products, with the 2-phenyl(tolyl)-substituted isomers prevailing (up to 60 %) have been determined. Sulfonate additives on the basis of alkylbenzene of 87–92 % of the total 2-6-phenyl(tolyl)-substituted isomer content are characterized by alkalinity of 361–409 mg KOH/g, high (28,5–31,3 %) content of active substance, low  $((48–68) \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  at 100 °C) viscosity, low (1,1–1,3 %) content of water soluble sulfonates as well as by high (22,9–25,9) ratio of oil-to-water soluble sulfonates. The synthesized additives rank as high alkalinity ones of the world level quality.



## Антикоррозионное покрытие для трубопроводов малых диаметров

*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*

На базе оригинального адгезива предложено антикоррозионное двухслойное полиолефиновое покрытие, не требующее высокой степени подготовки поверхности трубы и праймера. Разработаны процессы получения клея-расплава и нанесения покрытия методом кольцевой соэкструзии. Показана высокая эффективность покрытия.

Использование в течение многих десятилетий малоэффективных материалов для антикоррозионной защиты труб малых диаметров привело сети коммунальных трубопроводов в крайне сложное положение. Так, по результатам обследований [1], проведенных "Укргаз" совместно с Институтом проблем прочности НАН Украины, большинство трубопроводов газовых сетей Киева, заизолированных нефтебитумными и ленточными покрытиями, находятся в неудовлетворительном состоянии.

Назрел пересмотр путей антикоррозионной изоляции труб малых диаметров. По нашему мнению, актуален переход к экструдированным многослойным (праймер–адгезив–защитный слой) полиолефиновым покрытиям [2–4]. Они выгодно отличаются высокими эксплуатационными характеристиками, однако процесс их нанесения требует тщательной, многостадийной подготовки поверхности трубы, что обуславливает высокую стоимость изоляционного покрытия и исключает возможность его нанесения в базовых условиях. Прогресс, оптимизация отношения цена–качество при изоляции труб малых диаметров может быть достигнут за счет создания адгезива (клея-расплава), обеспечивающего нормативные показатели покрытия при его нанесении на очищенную в базовых условиях до степени St 2 [5] поверхность трубы без использования праймера.

Целью исследования была разработка двухслойного покрытия, наносимого способом кольцевой соэкструзии клея-расплава и композиции свето-, термостабилизированного полиэтилена на очищенную и разогретую поверхность трубы.

В качестве основы клея-расплава использовали сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) с 12–14%-м содержанием винилацетатных (ВА) групп, обладающий хорошими технологическими, адгезионными и диэлектрическими свойствами. С целью повышения клейкости, растекаемости и стабильности адгезионных свойств в условиях повышенной влажности был введен СЭВА с 28%-м содержанием ВА-групп и компоненты (смолы, модифицированные полимеры, пласти-

фикаторы и наполнители), содержащие адсорбционно-активные функциональные группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ . Для придания композиции эластичности и высокой механической прочности в широком температурном интервале эксплуатации покрытия (от  $-20$  до  $+60$  °С) в клей-расплав был введен эластомер. Помимо хорошей совместимости с СЭВА, высоких адгезионных и диэлектрических свойств он способствует снижению остаточных напряжений, как правило, возникающих не только в результате термической усадки покрытия при его отверждении, а и в процессе его эксплуатации [6].

Используя лабораторный шнековый экструдер для гомогенизации смесей, был оптимизирован состав композиции клея-расплава. Критериями оптимальности служили адгезионная прочность покрытия к стальным образцам (Ст. 3, степень очистки St 2), измеренная через 72 и 1000 ч после пребывания в воде, а также величина площади катодного отслаивания. Удалось достичь значений адгезии  $A$ , равных 6–8 кН/м. После выдержки в воде (20 °С, 1000 ч) адгезия снизилась до значений 4,5–5,0 кН/м, величина площади отслаивания покрытия при катодной поляризации при 20 °С составила  $(4,5\text{--}5,0) \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>. Следует отметить высокую скорость достижения равновесных значений адгезии. Так, сразу после охлаждения покрытия до 20 °С его адгезия к стальной поверхности достигла 1,5–2,0 кН/м.

Клей-расплавы получали на линии грануляции ЛПП-60 с предварительной подготовкой и модификацией его компонентов. Ключевой стадией процесса явилась гомогенизация смеси ингредиентов в дисковом экструдере. Попытка перенесения опыта получения клея-расплава в шнековом экструдере была неудачной, так как процесс отличался крайней неустойчивостью и неуправляемостью, имел место перегрев и, как следствие, – обильное газовыделение и деструкция материала.

Рассматривая слой перерабатываемого материала в зазоре (полый цилиндр, ограниченный радиусами  $R_0$ ,  $r_0$  и образующей  $h$ ) дискового экструдера как непрерывно деформируемую однородную массу со степенью



неньютоновского поведения  $n$ , энергией активации  $E$  и предэкспоненциальным множителем  $m_0$ , было предложено соотношение для оценки мощности  $W$ , выделяемой при получении клея-расплава. При этом исходили из очевидных соотношений:

$$W = \omega M;$$

$$dM = r dF; dF = m(\dot{\gamma})^n dS; dS = 2\pi r dr;$$

$$M = \int_{r_0}^{R_0} \frac{2\pi\omega^n m}{h^n} r^{(2+n)} dr.$$

После преобразований получили:

$$W = \frac{2\pi\omega^{n+1}m}{(3+n)h^n} (R_0^{3+n} - r_0^{3+n}), \quad (1)$$

где  $\omega$  – угловая скорость вращения диска, рад/с;

$M$  – момент силы  $F$ , Н·м;  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига, с<sup>-1</sup>.

Из рис. 1, на котором приведены линии равных тепловыделений ( $n = 0,308$ ,  $m_0 = 0,22 \text{ Па}\cdot\text{с}^{0,308}$ ,  $E = 36 \text{ кДж/моль}$  [7];  $t = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $R_0 = 0,093 \text{ м}$ ;  $r_0 = 0,0175 \text{ м}$ ), рассчитанных по соотношению (1), следует, что имеет место существенное различие чувствительности тепловыделения к величинам  $\omega$  и  $h$ . Особенно велико значение параметрической чувствительности  $dW/dh$  при  $0 < h \leq 0,002 \text{ м}$  – практически незначимое изменение зазора приводит к радикальному изменению тепловыделения. Этим можно объяснить отмеченную выше неустойчивость процесса. В целом процесс наиболее чувствителен к изменению величины зазора  $|dW/dh| = 1,42(\omega/h)^{1,308}$ , менее – к угловой скорости вращения диска  $dW/d\omega = 6,02(\omega/h)^{0,308}$ . Установлено, что область  $12 \leq \omega \leq 20 \text{ рад/с}$ ,  $0,003 \leq h \leq 0,009 \text{ м}$  является наиболее благоприятной для реализации процесса гомогенизации в дисковом экструдере. Рациональными условиями получения клея-расплава является междискковый зазор –  $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $\omega = 13,2 \text{ рад/с}$ , температура корпуса экструдера  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура расплава на выходе из экструдера  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура материала в фильере  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , расход  $25 \text{ кг/ч}$ .

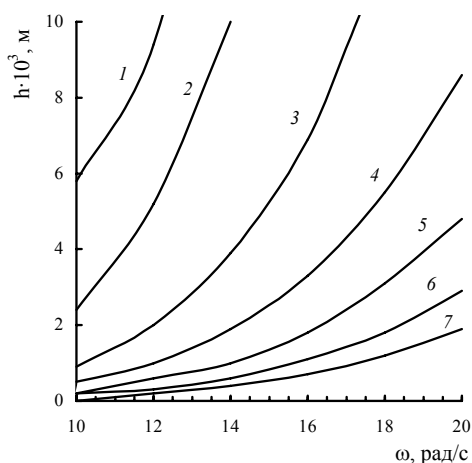


Рис. 1. Линии равных тепловыделений: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 800, 4 – 1000, 5 – 1200, 6 – 1400, 7 – 1600 Вт

Таблица 1. Зависимость потребляемых тока и мощности от величины междисккового зазора

Параметр	Междискковый зазор $h \cdot 10^3, \text{ м}$			
	2,50	5,00	6,67	7,50
$I_{\text{х.х}}, \text{ А}$	5,75	5,75	5,75	5,75
$I_{\text{р.п}}, \text{ А}$	10,85	8,50	8,25	7,75
$W_3, \text{ Вт}$	2726	1470	1336	1070
$W_{\text{расч}}, \text{ Вт}$	1437	1161	1062	1024

Состоятельность предложенного соотношения (1) была оценена сравнением расчетного значения ( $W_{\text{расч}}$ ) выделившейся и экспериментально найденной мощности ( $W_3$ ). Полагая, что вся потребляемая мощность расходуется на деформацию и транспорт материала, получили

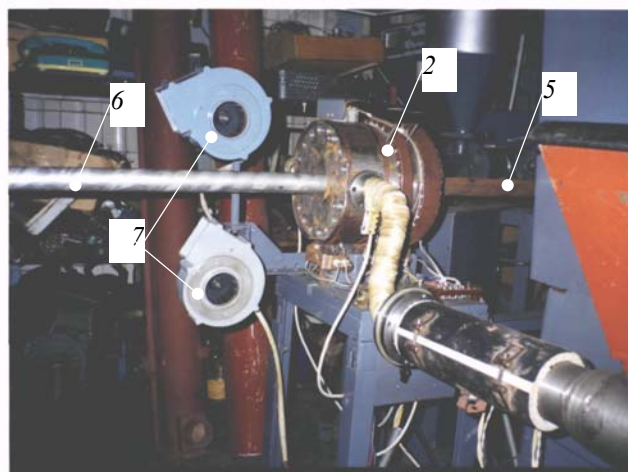
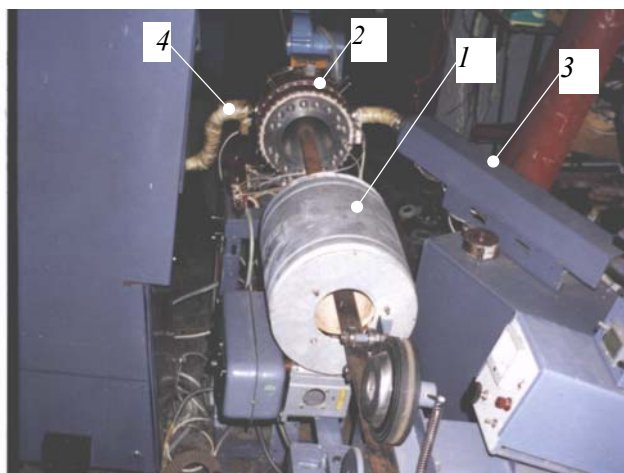
$$W_3 = 3(I_{\text{pn}} - I_{\text{хх}})V \cos \varphi,$$

где  $I_{\text{pn}}$  – ток, потребляемый в ходе переработки, А;  $I_{\text{хх}}$  – ток, потребляемый в режиме холостого хода, А;  $V$  – фазовое напряжение,  $V = 220 \text{ В}$ ;  $\cos \varphi$  – реактивные потери,  $\cos \varphi = 0,81$ .

В табл.1 приведены результаты эксперимента при  $\omega = 19,7 \text{ рад/с}$  и различных значениях междисккового зазора. Из табл. 1 следует, что, несмотря на пренебрежение рядом факторов, соотношение (1) дает достаточно удовлетворительный (погрешность  $\sim 20 \%$ ) прогноз при достаточно "больших" зазорах ( $h \geq 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ).

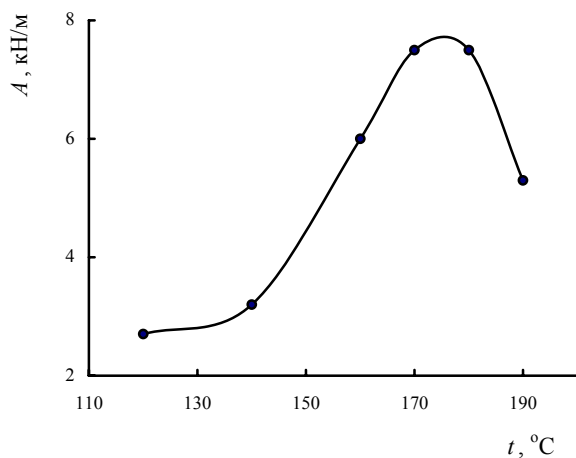
Для отработки технологии нанесения двухслойного экструдированного покрытия и оценки его свойств была использована установка, общий вид которой представлен на рис. 2. Труба, очищенная до степени St 2, по рольгангам подавалась в индукционную печь 1, температура которой контролировалась термодатчиками. Скорость движения трубы подбиралась таким образом, чтобы за время пребывания трубы в печи 1 она нагревалась до заданной температуры. После этого труба поступала в соэкструзионную головку 2, соединенную обогреваемыми продуктопроводами с экструдерами 3 (полиэтилен) и 4 (клей-расплав). Для обеспечения надежного контакта покрытия с поверхностью изолируемой трубы пространство зоны нанесения покрытия вакуумировали. По окончании процесса изоляции готовая труба б с покрытием охлаждалась вентиляторами 7.

Температуру экструзии материалов определяли с учетом термостойкости составляющих их компонентов и композиций в целом. Хотя активная термодеструкция клея-расплава начинается при  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  [8], верхний температурный предел работоспособности данной композиции был ограничен значением  $(160 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ , так как при большей температуре начинает заметно ухудшаться его механическая прочность. Оправдана экструзия композиции полиэтилена при  $(190 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ . Найдено (рис. 3), что наибольшая адгезионная прочность  $A$  покрытия наблюдается при температуре тела трубы  $(170 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Установка по нанесению двухслойного экструдированного покрытия методом кольцевой соэкструзии: 1 – индукционная печь, 2 – соэкструзионная головка, 3 – экструдер подачи композиции полиэтилена, 4 – экструдер подачи клея-расплава, 5 – исходная труба, 6 – заизолированная труба, 7 – вентиляторы

Экспериментально установлено, что адгезионная прочность покрытия (рис. 4, 1) достигает значения 1,5 кН/м практически мгновенно, а максимального значения 7,0–7,5 кН/м – через 50–70 ч и остается достаточно стабильной на протяжении всего времени экспозиции. Это свидетельствует об образовании устойчивых адгезионных связей. Изменение адгезионной прочности при экспозиции покрытия в воде (2) может быть объяснено наличием связей различной прочности. Так, в течение 50–150 ч разрушаются наиболее слабые, а дальнейшая стабилизация адгезии свидетельствует о превалировании связей, которые образовались в результате хемосорбции активных групп на окисленной поверхности металла. Когезионный характер отрыва покрытия по клею-расплаву (90 %), подтверждающий химическую природу связей в системе клей–сталь.



**Рис. 3.** Зависимость адгезионной прочности покрытия от температуры тела трубы

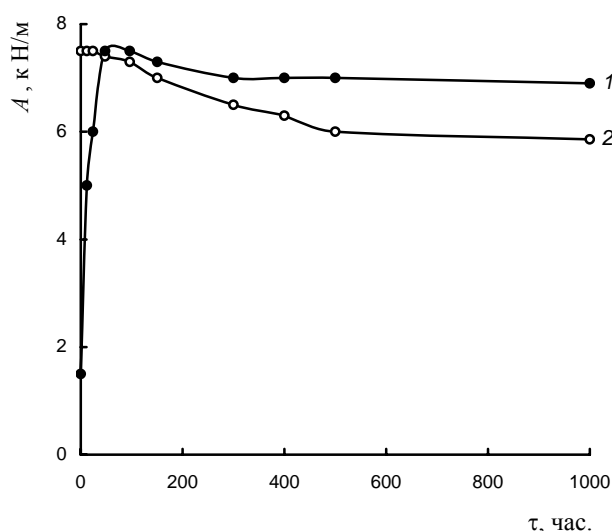
В табл. 2 приведены результаты исследования свойств предложенного экструдированного покрытия. Как видно из табл. 2, покрытие на основе разработанного клея-расплава имеет диэлектрические и механические показатели на уровне требований ГОСТ 9.602.89 [9], а адгезионные показатели – существенно выше.

Проведенные исследования позволили разработать нормативно-технологическую документацию на клей-расплавы и на двухслойное экструдированное покрытие – технические условия [10], технологический регламент на производство клея-расплава и технологическую инструкцию по нанесению покрытия.

**Таблица 2. Физико-механические и защитные свойства двухслойного экструдированного покрытия**

Показатель	Значение показателя	
	Эксперимент	ГОСТ [9]
Толщина покрытия, м, не менее	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Адгезия покрытия к стали методом отслаивания при температуре $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , кН/м	7,5	3,5
Адгезия покрытия к стали при температуре $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ после пребывания образцов в воде в течение 1000 ч, кН/м	5,0	Не реглам.
Прочность при ударе при $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , Дж	12,5	12,5
Диэлектрическая сплошность. Отсутствие пробоя при испытательном электрическом напряжении, В/м толщины покрытия	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$
Площадь отслаивания покрытия при поляризации, $\text{м}^2$ , при температуре $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	Не реглам.

*Примечание.* Не реглам. – не регламентировано.



**Рис. 4.** Зависимость адгезионной прочности покрытия от времени экспозиции на воздухе (кривая 1) и в воде (кривая 2) при 20 °С

Использование предложенного покрытия позволит существенно снизить стоимость изоляции и выйти на качественно новый уровень антикоррозионной защиты труб малых диаметров.

1. Середницький Я.А., Ніронович І.О., *Нафт. і газ. пром-сть*, 1995, (1), 33.

2. Материалы фирмы "Sumitomo Corporation" (Япония), *Изоляционные материалы и покрытия для нефтепроводов и резервуаров*, Москва, ТОО "Журнал ЛКМ", 1998, 123.

3. Низьев С., Семенченко В, *Нефтегазовая Вертикаль*, 2002, (8), 18.

4. ТУ У 322-8-36-96, *Трубы стальные электросварные прямошовные диаметром 920 1020 мм с наружным полиэтиленовым антикоррозионным покрытием*.

5. *Международный стандарт ISO 8501-1:1988*, Подготовка стальной основы перед нанесением красок и подобных покрытий. Доп. 1994 (Р).

6. Фрейдин А.С., *Прочность и долговечность клеевых соединений*, Москва, Химия, 1981.

7. Шкарапута Л.Н., Митрохина Л.Л., Морозова И.П. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 42.

8. Алимova О.В., Шкарапута Л.Н., Митрохина Л.Л. и др., *Там же*, 2003, (12), 36.

9. ГОСТ 9.602-89. *Сооружения подземные*, Общие требования к защите от коррозии.

10. ТУ У 25.2-03563790-111-2003, *Ізоляційне покриття для захисту від корозії підземних трубопроводів малих діаметрів*.

Поступила в редакцию 21.03.2005 г.

## Антикорозійне покриття для трубопроводів малих діаметрів

*Л.М. Шкарапута Л.Л.Митрохіна, І.П.Морозова*

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

На базі оригінального адгезиву запропоновано антикорозійне двошарове поліолефінове покриття, що не потребує високого ступеня підготовки поверхні труби і праймеру. Розроблено процеси отримання клею-розплаву і нанесення покриття методом кільцевої співекструзії. Показано високу ефективність покриття.

## Antitrust coat for pipe lines of small diameters

*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*

On the basis of original adhesive the antitrust two-layer polyolefin coating not requiring thorough tube surface as well as primer pretreatment has been proposed. The processes of obtaining of glue-melt and coating by ring-type co-extrusion method have been developed. Coating high efficiency has been proved.

## Синтетические углеводородные ракетные горючие (пути снижения стоимости синтина)

**А.А. Григорьев**

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

Разработаны методы и технология получения синтетического углеводородного ракетного горючего 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропана (синтина) из нефтехимического сырья. Показана экономическая целесообразность создания единого технологического комплекса, включающего получение синтина и ряда органических соединений, в частности аллилового спирта, глицидола, глицерина, эпихлоргидрина, ацетопропилового спирта, пентанола-2 и других на основе полупродуктов, получаемых в производстве синтина. Рассмотрены возможные варианты создания производства нового углеводородного горючего дициклобутила (боктана) из метиленициклобутана – побочного продукта производства изопрена.

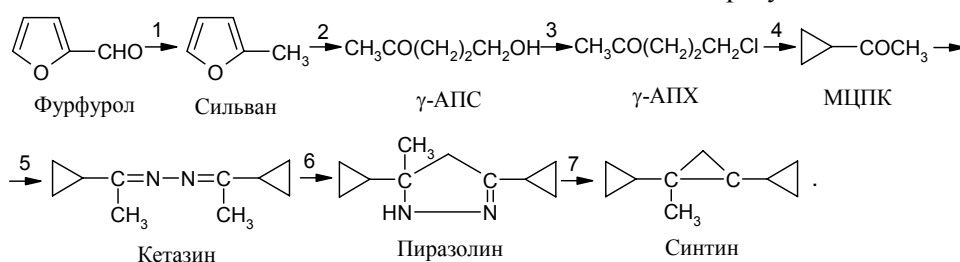
Практический интерес к синтетическим энергоемким углеводородам возник еще в начале 1950-х годов как перспективным компонентам ракетных горючих, которые должны были заменить в ряде случаев широко используемый для этих целей керосин. Среди первых и единственным в то время углеводородом, удовлетворяющий всем тактико-техническим требованиям, предъявляемым к ракетным горючим для космических аппаратов, был 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропан, получивший условное название "синтин".

Данная работа посвящена краткому обзору методов и технологии получения ракетного горючего синтина, а также рассмотрению путей снижения его стоимости.

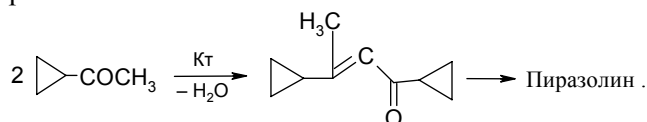
Синтин – индивидуальный углеводород  $C_{10}H_{16}$ , содержащий в молекуле три трехчленных кольца, синтезирован в Институте органической химии АН СССР [1]. Благодаря уникальным физико-химическим и эксплуатационным характеристикам он сразу привлек внимание широкого круга специалистов, связанных с авиационной и космической техникой. Особое внимание к этому углеводороду проявил Главный конструктор космических кораблей С.П. Королев.

В конце 1970-х годов на Салаватском НХК были созданы вначале опытная, затем опытно-промышленная, а в конце 80-х годах промышленная установки по производству синтина.

Первоначально [1] получение синтина базировалось на использовании в качестве исходного сырья фурфурола и состояло из семи технологических стадий:



Позже было предложено из метилциклопропилкетона (МЦПК) получать его димер 1,3-дициклопропилбутен-2-он-1 (бутенон) и последний превращать в пиразолин:



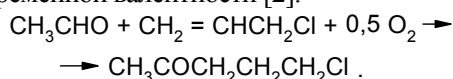
Несмотря на высокую эффективность синтина как ракетного горючего, технология его получения, как видно из приведенных уравнений, состояла из многих стадий, большинство из которых характеризовалось низким выходом промежуточных продуктов, отсутствием эффективных и доступных катализаторов. Принятая технология в ряде случаев затрудняла создание реакционных аппаратов большой единичной мощности и, наконец, самое важное, синтез синтина основывался на использовании дефицитного сырья – фурфуурола. Поэтому, учитывая высокие энергетические свойства синтина, перспективу расширения его производства, во ВНИИ органического синтеза (ВНИИОС, Москва), его филиале и на Опытном заводе по заданию Миннефтехимпрома СССР был проведен комплекс исследований по разработке новых, более совершенных, методов получения синтина из доступного и дешевого нефтехимического сырья, подбору эффективных катализаторов и разработке других мероприятий, направленных на снижение стоимости конечного продукта.

Из приведенной выше схемы видно, что ключевым продуктом в синтезе синтина является МЦПК, поэтому первоначальной задачей было разработка метода его получения.

Анализ литературных данных показал, что высокий выход МЦПК (до 98 %) достигается только при получении его из  $\gamma$ -ацетопропилового спирта ( $\gamma$ -АПХ).

В связи с этим дальнейшие исследования проводили как по поиску новых методов получения  $\gamma$ -АПХ, так и альтернативных методов получения МЦПК. Первоначально было предложено получать  $\gamma$ -АПХ непосредственно из хлористого аллила и ацетальдегида. Оба эти продукта производятся промышленностью в больших количествах.

Было показано, что  $\gamma$ -АПХ может быть получен в одну стадию путем свободно-радикального, иницируемого кислородом, присоединения ацетальдегида к хлористому аллилу, катализируемого солями металлов переменной валентности [2]:

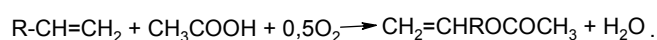


Выход  $\gamma$ -АПХ в оптимальных условиях реакции не превышал 72 % (мольное отношение хлористый аллил : ацетальдегид = 1:10–15, температура 50 °С, давление 0,2–0,4 МПа, количество подаваемого воздуха 25 нл/л реакционной смеси в 1 ч).

Полученный после отгонки непрореагировавших ацетальдегида и хлористого аллила, а также образующейся уксусной кислоты  $\gamma$ -АПХ-сырец направляли на стадию получения МЦПК. Выход товарного кетона при этом достигал 92–95 % теоретического.

Процессы получения  $\gamma$ -АПХ и МЦПК были отработаны на пилотной и опытной установках, при этом были получены необходимые данные для проектирования их крупнотоннажного производства. Кетон, разработанный по этой технологии, использовали для получения синтина. Было показана полная идентичность последнего с синтином, полученным из фурфурола. Содержание основного вещества составляло не менее 99,5 % и соответствовало ТУ.

Однако относительно низкий выход  $\gamma$ -АПХ из хлористого аллила побудил к дальнейшему поиску новых путей синтеза МЦПК. Так, в частности, было предложено получать его из аллилацетата и ацетальдегида. Такому выбору способствовало то обстоятельство, что к этому времени уже была открыта И.И. Моисеевым и соавт. [3] реакция прямого окислительного ацетоксилирования олефиновых углеводородов карбоновыми кислотами в присутствии солей палладия и щелочного металла, а последовавшая за этим разработка гетерогенных каталитических систем сделали этот процесс возможным для реализации в промышленных масштабах. Особое место среди этих процессов занимает получение винил- и аллилацетата непосредственно из этилена, соответственно, пропилена и уксусной кислоты



Во ВНИИОС под руководством профессора Х.Е. Хчяна была разработана промышленная технология синтеза аллилацетата из пропилена и уксусной кислоты в газовой фазе и осуществлен пуск первой опытно-промышленной установки. Для получения

данных, необходимых для создания промышленной технологии, были проведены широкие исследования по выбору катализатора, способу его приготовления и регенерации, определению оптимальных условий синтеза аллилацетата и решению других технологических вопросов [4–6].

Технологическая схема получения аллилацетата из пропилена и уксусной кислоты включает узлы синтеза аллилацетата, разделения продуктов реакции и выделения товарного аллилацетата. Более подробно это описано в работе [5]. Синтез осуществляли в кожухотрубном реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора (Pd–Bi–K).

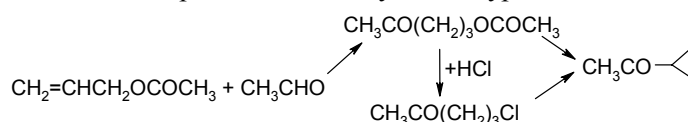
В результате отработки процесса на опытной и опытно-промышленной установках был предложен следующий режим: давление 8 кг/см<sup>2</sup>, температура 190–210 °С, объемная скорость парогазовой смеси около 4000 ч<sup>-1</sup>, время контакта 4 с, мольное соотношение пропилен : уксусная кислота : кислород = (4–5) : 1 : (0,55–0,6). В этих условиях съём аллилацетата за прогон катализатора 1500–1700 ч составлял 300–400 г/(л·ч). Полученный товарный аллилацетат содержит 98–99 % основного вещества. Дополнительная очистка аллилацетата осуществляется путем ректификации.

Разработан метод регенерации катализатора, причем регенерированный катализатор по активности и сроку службы не отличается от свежеприготовленного.

Благодаря доступности аллилацетата стало возможным использовать его для производства многих крупнотоннажных продуктов.

Преимущество аллилацетата перед хлористым аллилом в синтезе синтина состоит не только в том, что выход  $\gamma$ -ацетопропилацетата ( $\gamma$ -АПА), получаемого по вышеописанной реакции, достигает 85–90 %, а также и в том, что получаемые при этом аллилацетат и на его основе  $\gamma$ -АПА могут рассматриваться как исходные соединения для синтеза многих органических веществ. Получаемые при этом продукты экологически безопасны, не содержат хлор и могут использоваться во всех случаях без ограничений.

Получение МЦПК из аллилацетата через  $\gamma$ -АПА может быть представлено следующими уравнениями:



Получение  $\gamma$ -АПА из аллилацетата и ацетальдегида проходит в аналогичных условиях что и получение  $\gamma$ -АПХ из хлористого аллила и ацетальдегида.

Для осуществления циклизации  $\gamma$ -АПА в МЦПК было разработано и испытано несколько оригинальных катализаторов, из которых для опытно-промышленной проверки был выбран контакт, состоящий из металлического железа и диатомита, пропитанных щелочью и модифицированных различными



добавками. При температуре 350–420 °С катализатор обеспечивает 92–97%-ю конверсию  $\gamma$ -АПА и выход МЦПК более 80 %. Альтернативный, безкатализаторный путь превращения  $\gamma$ -АПА в МЦПК включает получение  $\gamma$ -АПХ из  $\gamma$ -АПА и соляной кислоты (выход 92-95 %) и далее описанным выше способом  $\gamma$ -АПХ превращают в кетон. Полученный по этой технологии МЦПК содержал не менее 98,5 % основного вещества. Результаты исследований по получению МЦПК из аллилацетата в двух вариантах реализованы на опытно-промышленной и промышленной установках, в результате чего этот продукт стал доступным для широкого применения.

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны два способа получения МЦПК: из хлористого аллила и ацетальдегида через  $\gamma$ -АПХ и из аллилацетата и ацетальдегида через  $\gamma$ -АПА и альтернативный последнему через  $\gamma$ -АПА→ $\gamma$ -АПХ. Оба эти метода проверены в опытно-промышленном масштабах. При этом было показано, что качество МЦПК мало зависит от метода получения, хотя его получение из  $\gamma$ -АПХ является предпочтительным.

В рамках этих исследований был разработан и предложен новый высокоселективный катализатор для альдольно-кетоновой конденсации МЦПК в димер и разработана методика его регенерации, позволяющая увеличить общий срок службы до 1500 ч и более.

Существенное изменение претерпела последняя стадия – разложения пиразолина. Для ее осуществления была предложена новая каталитическая система и соответствующее этому реакционное устройство, что позволило не только существенно уменьшить количество реакционных аппаратов в виде насадочных колонн, заполненных гетерогенным катализатором, на один аппарат, но и увеличить выход целевого продукта до 98,5 % в непрерывном режиме.

Появление аллилацетата из пропилена и уксусной кислоты, создание крупнотоннажных его производств сделало этот мономер широкодоступным для использования в качестве исходного сырья в целях получения таких многотоннажных продуктов, как аллиловый спирт, глицидол, эпихлоргидрин и глицерин, мировое производство которых осуществляется на основе хлористого аллила, акролеина или оксидапропилена.

В СССР указанные выше продукты получали главным образом омылением хлористого аллила. Это производство характеризуется рядом недостатков технологического, экономического и экологического характера.

Поскольку ВНИИОС являлся головной научно-исследовательской организацией в СССР по разработке бесхлорных методов получения синтетического глицерина и его производных, практический интерес представляло получение аллилового спирта из аллил-

ацетата и на его основе – глицидола, глицерина и других соединений.

Нами было исследовано получение аллилового спирта из аллилацетата омылением, кислотным гидролизом и алкоголизом. В последнем случае наряду с аллиловым спиртом получали эфиры уксусной кислоты, которые могут быть использованы как растворители (например, бутилацетат). На Салаватском НХК, где производят бутиловые спирты, совместное получение аллилового спирта и эфира может быть наиболее целесообразным. Более подробно об этих и других синтезах на основе аллилацетата изложено в работах [7,8].

Аллиловый спирт является одним из ключевых продуктов промышленной органической химии и нефтехимии. Он используется для получения глицидола, глицерина, аллиловых, глицидиловых и некоторых других эфиров, которые применяют в производстве синтетических волокон, лакокрасочных материалов, герметиков, формованных изделий, армированных стеклопластиков, полимеров, а также при приготовлении пищевых продуктов, медикаментов, парфюмерной продукции и др. Основное количество получаемого аллилового спирта высокой степени очистки расходуется на производство глицидола и глицерина.

Глицидол (2,3-эпоксипропанол) представляет интерес как полупродукт для синтеза различных соединений, нашедших применение в производстве каучуков, лаков, терморезистивных смол, пластмасс, поверхностно-активных веществ, красителей, фото и фармацевтических препаратов, пестицидов и др.

Наиболее детально исследован и широко используется в мировой практике метод получения глицидола эпоксидированием аллилового спирта главным образом 30 %-м раствором перекиси водорода в присутствии катализатора вольфрамовой кислоты или ее солей [8].

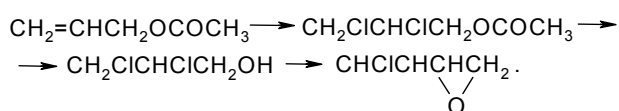
Для реализации описываемого процесса получения глицидола нами был разработан гетерогенный гранулированный катализатор на основе шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ), а также реакционное устройство для осуществления непрерывного процесса эпоксидирования.

Получение глицидола по разработанной технологии осуществляли на опытно-промышленной установке опытного завода ВНИИОС (г. Новокуйбышевск) в течение 25 лет. Товарный глицидол содержал не менее 98 % основного вещества, до 0,1 % влаги и до 0,2 % глицерина. Испытания показали, что глицидол такого качества пригоден для применения во всех областях органического синтеза. Поскольку продукт не содержит хлор, что его выгодно отличает от полученного хлорным или полухлорным методом, он рекомендуется для использования также в пищевой и парфюмерной промышленности и косметике.

Гидролиз глицидола в глицерин в присутствии кислого катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) протекает с количественным выходом.

Эфиры глицерина могут быть получены двумя путями из глицидола и аллилового спирта, а также из глицерина и аллилового спирта. В последнем случае целевым продуктом может быть как моноаллиловый эфир глицерина (МАЭГ), так и диаллиловый эфир, соотношение между которыми регулируются в широких пределах условиями реакции. Получение МАЭГ из глицидола было освоено в опытно-промышленном масштабе, что позволило обеспечивать заинтересованных потребителей в этом продукте в течение многих лет.

Самым перспективным направлением использования аллилацетата является получение из него одного из многотоннажных продуктов – эпихлоргидрина. Процесс состоит из стадий аддитивного каталитического хлорирования аллилацетата свободным хлором, кислотного гидролиза или алкоголиза алифатическими спиртами  $C_1-C_4$  образующейся смеси изомеров 1,2- и 1,3-дихлорацетоксипропана (ДХАП) в соответствующие изомеры дихлоргидрина глицерина (ДХГГ) с последующим дегидрохлорированием их известным методом в эпихлоргидрин [9, 10].



В этом процессе алкоголиз ДХАП также является предпочтительным, поскольку наряду с целевым продуктом позволяет получать соответствующий эфир. Выбор между гидролизом и алкоголизом, как и в случае аллилацетата, определяется потребностью в эфире.

Предлагаемый метод синтеза эпихлоргидрина и глицерина из аллилацетата имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с традиционным, хлорным методом получения их из хлористого аллила. В нашем случае резко уменьшается общий расход хлора (в 2,5 раза), существенно снижается количество сточных вод, содержащих хлористый кальций и хлорорганические примеси, требующие утилизации, уменьшается металлоемкость оборудования, так как на всех стадиях процесса используют концентрированные растворы. Кроме того, существенно улучшается экологическая обстановка, а получаемые эфиры уксусной кислоты могут быть использованы как растворители.

$\gamma$ -АПА и  $\gamma$ -АПС приобрели исключительно важное значение в медицинской промышленности для синтеза витамина  $B_1$ , акрихина и ряда лекарственных препаратов, а также в промышленности синтетического каучука для получения инициатора полимеризации – азопентанола-Ц – в производстве жидких каучуков. Под жидкими каучуками обычно понимают низкомолекулярные линейные полимеры (молекулярная масса 500–10000 кД), имеющие консистенцию вязких жидкостей и перерабатываемые методом растворения в органических жидкостях. Наиболее перспективно получение жидких каучуков с функциональными группами на концах полимерной цепи. На их основе можно получать полимерные материалы с

широким диапазоном свойств – от эластомеров до эластичных пластиков. Другим существенным фактором, определяющим бурное развитие химии и технологии жидких каучуков, явилась открывающаяся возможность коренного усовершенствования технологии получения резиновых технических изделий.

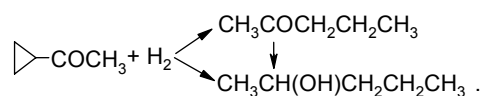
Ранее эти два соединения ( $\gamma$ -АПС и  $\gamma$ -АПА) получали в промышленности в небольших количествах, исходя из фурфурола, по схеме, приведенной выше. Полученный  $\gamma$ -АПС далее с уксусным ангидридом превращали в  $\gamma$ -АПА. С освоением промышленностью нового метода производства аллилацетата стало возможным получать  $\gamma$ -АПА непосредственно из аллилацетата и ацетальдегида. На промышленной установке, сооруженной на Салаватском НХК, предусмотрены дополнительные мощности по производству  $\gamma$ -АПА для удовлетворения потребности медицинской промышленности в этом продукте. Превращение  $\gamma$ -АПА в  $\gamma$ -АПС протекает аналогично описанным выше методами путем гидролиза или алкоголиза [8].

1,2,4-Бутантриол представляет исключительный интерес для производства твердых топлив и порохов. В результате исследований, выполненных по заданию заказчика, была разработана технология получения бутантриола на основе аллилацетата. Технология этого процесса проверена на опытной установке и может быть реализована в более крупных масштабах.

МЦПК является одним из наиболее ценных продуктов на основе аллилацетата. Содержащий в молекуле циклопропановое кольцо и высокореакционную карбонильную группу, МЦПК открывает широкие синтетические возможности для синтеза не только энергоемких углеводородов, содержащих трехчленные циклы, но и различных органических соединений с широким спектром полезных свойств, в частности биологически-активных [11].

Доступность и относительно низкая стоимость МЦПК из аллилацетата стали решающими факторами при выборе промышленного метода получения пентанола-2 и метилпропилкетона для удовлетворения потребности медицинской промышленности. Пентанол-2 используется в синтезе психотропного препарата – этаминала натрия и наркотического – тиопентала натрия, а также является хорошим растворителем широкого круга материалов. Важное значение для медицинской промышленности имеет и метилпропилкетон.

Нами было найдено, что в присутствии палладиевого катализатора и при определенных условиях из МЦПК образуются оба эти продукта, при этом соотношение между ними в широких пределах можно регулировать с помощью температуры, мольного соотношения реагирующих компонентов и времени контакта:





Процесс получения пентанола-2 был отработан в опытно-промышленном масштабе. Полученные опытные партии продукта с чистотой 99,5–99,8 % были испытаны у потребителя с положительными результатами. Пентанол-2 по качеству значительно превосходит импортные образцы.

Наличие в МЦПК и его димере – бутеноне – трехчленных углеводородных циклов, что характерно и для многих органических соединений, выполняющих важные функции в растениях, бактериях, грибах и живых организмах, явилось основанием для использования их в синтезе новых органических соединений, представляющих практическую ценность. Среди производных циклопропана в литературе описаны эффективные биологически-активные вещества, в частности бактерициды, гербициды, антиспазмолитики, анальгетики, антидепрессанты и вещества для лечения приобретенного иммунодефицита человека. Используя МЦПК и бутенон, нами были синтезированы различные классы соединений, содержащие один или два циклопропановых фрагмента. Среди полученных соединений выявлен ряд высокоэффективных препаратов в борьбе с различными болезнями [12, 13].

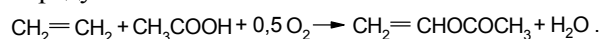
Приведенными здесь соединениями не исчерпываются синтетические возможности аллилацетата. Мы остановились только на тех, которые востребованы уже сегодня промышленностью и различными отраслями народного хозяйства. Исследования в этой области перспективны и, несомненно, будут развиваться.

Технико-экономические расчеты, выполненные во ВНИИОС в 1980-х годах показали, что использование только аллилацетата и  $\gamma$ -АПА в качестве исходных для производства глицидола, глицерина, эпихлоргидрина и  $\gamma$ -АПС в едином комплексе с установкой производства синтина позволяет снизить стоимость последнего в 3–4 раза за счет уменьшения накладных расходов, рационального комбинирования технологических потоков, использования энергии и объектов общезаводского хозяйства.

Известно, что одним из факторов, влияющих на эффективность производства, и в конечном итоге на стоимость выпускаемой продукции, делающую ее конкурентоспособной, является комбинирование производств по сырьевому и технологическому принципу. Рассматривая ситуацию, сложившуюся на Салаватском НХК, где уже имеется промышленное производство синтина из аллилацетата и избыток этилена, для дальнейшего снижения стоимости синтина можно рекомендовать сооружение комплекса установок для производства вышеуказанных продуктов на основе аллил-и ацетопропилацетата, а также получение винилацетата с максимальным использованием оборудования установки аллилацетата (см. схему).

Винилацетат, как и аллилацетат, получение которого стало экономически более выгодным из этилена (вместо ацетиленового) реакцией окислительного ацеток-

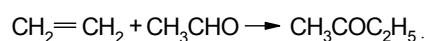
силирования, занимает особое место в качестве исходного мономера в промышленности основного органического синтеза. Процесс осуществляют как в жидкой, так и в паровой фазах на твердом катализаторе, при этом паровая фаза является предпочтительной, так как он характеризуется меньшим выходом побочных продуктов:



Этот метод нашел широкое применение в мировой практике. Наиболее высокий уровень производства винилацетата достигнут в США и Японии. В этих странах из этилена вырабатывается около 75 % винилацетата. Основное количество производимого винилацетата используется для получения полимерных материалов, среди которых наиболее применение нашли поливинилацетат, поливиниловый спирт и поливинилацеталь. Кроме того, широко применяют его сополимеры с винилхлоридом, этиленом, эфирами акриловой кислоты, стиролом и др.

Технологическая схема парового процесса получения винилацетата полностью идентична схеме получения аллилацетата, поэтому все оборудование (кроме компрессорного), имеющееся на установке получения аллилацетата, может быть использовано и для получения винилацетата в случае неполной загрузки установки [14].

Альтернативным вариантом решения проблемы использования избыточного количества этилена имеющегося на Салаватском НХК, и оборудования установки производства  $\gamma$ -АПА, может быть получение метилэтилкетона (МЭК) реакцией свободнорадикального присоединения ацетальдегида к этилену, катализируемой солями металлов переменной валентности и иницируемой кислородом аналогично синтезу  $\gamma$ -АПА:



В качестве второго продукта этой реакции образуется уксусная кислота в зависимости от условий в количестве до 1 т на 1 т целевого продукта.

МЭК – высокоэффективный растворитель и экстрагент, широко применяется в нефтеперерабатывающей и лакокрасочной промышленности.

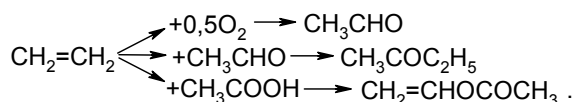
Процесс получения МЭК из этилена и ацетальдегида разработан в Новокуйбышевском филиале ВНИИОС [15]. Были определены оптимальные условия процесса синтеза и разделения продуктов реакции. Показано, что наряду с МЭК образуются алканы-2 ( $\text{C}_6$  и  $\text{C}_8$ ). Получение МЭК протекает при давлении этилена 1,2–2,4 МПа, температуре 60 °С, концентрации катализатора  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В этих условиях конверсия этилена составляет 18–20 %, селективность по МЭК – 85 %, по метилбутилкетону – 12–14 %, по метилгексилкетону – около 1 %, сьем МЭК – около 100–110 г/(л·ч). Образующиеся при этом алканы-2  $\text{C}_6$  и  $\text{C}_8$  являются ценными продуктами и могут найти

применение как растворители для получения вторичных спиртов и для других целей.

Кроме того, наибольшее количество вырабатываемого на Салаватском НХК этилена может быть использовано для производства ацетальдегида.

В 1980-х годах на комбинате планировали строительство промышленной установки получения ацетальдегида жидкофазным окислением этилена солями палладия и меди по технологии, разработанной во ВНИИОС. Был выполнен проект установки на 180 тыс. т в год и изготовлено оборудование, однако по различным причинам производство не было осуществлено. В то же время создание производства ацетальдегида на комбинате могло бы существенно и благотворно повлиять на стоимость многих продуктов, в получении которых используется ацетальдегид.

Создание новых многотоннажных этиленпотребляющих процессов, таких, как ацетальдегид и МЭК, сделает предлагаемый комплекс самодостаточным по сырью. Таким образом, все производства, входящие в комплекс, будут базироваться на собственном сырье, в основе которого находится этилен и пропилен, поступающие из установки ЭП-300, что положительно отразится на стоимости промежуточных и конечных продуктов. Создание установки производства ацетальдегида может послужить основанием для получения уксусной кислоты с целью полного удовлетворения потребности в этом продукте всего создаваемого комплекса:



Создание многотоннажных производств винил- и аллилацетата из этилена и соответственно пропилена с указанным в схеме комплексом технологий на их основе позволит не только существенно расширить ассортимент отечественной химической продукции, но и сделает ее конкурентоспособной не только на внутреннем, но и на зарубежном рынках.

Большое достоинство процессов этого типа состоит в том, что установку можно легко переключить с производства одного продукта на производство другого в соответствии со складывающимися в данный момент экономическими условиями.

Эффективность и технико-экономические показатели такого комплекса будут существенно выше, поскольку многопрофильность позволит работать ему в оптимальных нагрузках, и даже остановка одного из элементов комплекса не сможет существенно отразиться на общих экономических показателях.

Поскольку все технологические операции на установках, входящих в комплекс, осуществляются в непрерывном режиме, это позволяет их полностью механизировать и автоматизировать, что создает прочную основу для ритмичного выпуска продукции, и в наибольшей степени может обеспечить ее однородность и высокое качество.

Весь комплекс научно-исследовательских и технологических работ, результаты которых изложенные выше, выполнены во ВНИИОС и его филиале (г. Новокуйбышевск) и проверены на опытных и опытно-промышленных установках. Синтез новых биологически-активных соединений на основе МЦПК и бутена проводили в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины (Киев) под руководством автора.

В заключение следует отметить, что применение синтина в качестве горючего для жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) и жидкого кислорода в качестве окислителя позволяет получить большую плотность ракетного топлива по сравнению с углеводородными топливами на основе керосина и дициклобутила, а также более высокий прирост удельного импульса (таблица).

#### Сравнительная характеристика эффективности ракетных горючих.

Углеводородное горючее	Плотность горючего, Кг/м <sup>3</sup>	Прирост удельного импульса, кгс/кгс	Прирост массы полезного груза, кг
Керосин (Т-1с)	810	0	0
Дициклобутил	828	4,8	1430
1-Метил-1,2-дициклопропилциклопропан	851	5,5	1629

В результате этого возможен значительный прирост массы выводимого полезного груза. Например, для ракеты-носителя среднего класса этот прирост составляет более 200 кг.

Использование синтина для ЖРД не требует конструктивных переделок существующих жидкостных ракетных установок, работающих в настоящее время на топливе керосиновой основы [16].

Синтин используется в ракетно-космической технике с 1975 г. Он принят на вооружение Министерством обороны России в качестве штатного горючего и то, что он состоялся как горючее, заслуга в первую очередь Николая Петровича Мещерякова, синтезировавшего впервые в мире углеводород с тремя трехчленными циклами, Сергея Павловича Королева, оценившего его как перспективное ракетное горючее для космических аппаратов и Михаила Федоровича Сисина – генерального директора Салаватского НХК, взявшего на себя смелость создать его опытно-промышленное производство.

Об уникальности синтина как ракетного горючего свидетельствует тот факт, что из множества синтезированных соединений ни одно из них не превзошло синтин по комплексу показателей, а многостадийность его производства – неоспоримое достоинство, так как промежуточные продукты каждой стадии являются исходными для получения многих химиче-

ских соединений, нашедших широкое применение в различных отраслях промышленности.

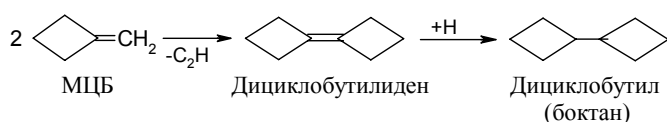
Следует, однако, отметить, что определенный практический интерес из синтезированных в последние годы углеводородов для ракетной техники представляет дициклобутил (боктан) [16, 17], исходным сырьем для производства которого является метиленициклобутан (МЦБ) – побочный продукт производства изопрена, получаемого каталитическим разложением диметилдиоксана.

Выполненные расчеты показали, что потенциальные ресурсы МЦБ в масштабе отрасли составляют несколько тысяч тонн (по данным 1986 г.). Это позволяло рассматривать его в перспективе в качестве доступного мономера как для мало-, так и многотоннажных синтезов.

Учитывая ценность МЦБ не только для синтеза энергоемких углеводородов, но и других органических соединений, нами была разработана технология выделения его из кубовых остатков [18].

Технологию выделения МЦБ, разработанную во ВНИИОС, проверили на опытном заводе. Была наработана партия продукта, которую использовали для синтеза энергоемких углеводородов и для других целей. Кроме МЦБ и изопрена, из кубовых остатков был выделен триметилэтилен (ТМЭ) чистотой 95,5 %.

Все вышеизложенное послужило основой для проведения исследований по разработке технологии получения боктана. Эти работы выполнялись совместно ВНИИОС, его филиалом и Институтом нефтехимического синтеза АН СССР [19–22]. Для получения дициклобутилена использовали реакцию метатезиса, катализируемую  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  [20]:



Однако первоначальная перспектива использования МЦБ для производства боктана, который мог рассматриваться в некоторых случаях как альтернатива синтина, была омрачена тем обстоятельством, что на установках, производящих изопрен, заменили катализатор, в результате чего выход МЦБ сократился на порядок, что сделало выделение его экономически невыгодным.

Учитывая, что боктан и сегодня представляет определенный практический интерес, проблема его промышленного производства может быть решена либо путем возврата на прежний катализатор, либо, что более предпочтительно, создать новый высокоселективный по МЦБ катализатор. Следует отметить, что МЦБ является ценным мономером. Его широко используют в органическом синтезе для получения многих биологически-активных соединений [23].

Таким образом, в настоящее время только один синтин является доступным синтетическим углеводо-

родным ракетным горючим, промышленное производство которого освоено на Салаватском НХК. Для снижения его стоимости предлагается создать единый технологический комплекс с использованием в качестве сырья полупродуктов, получаемых при производстве синтина, в частности аллилацетат,  $\gamma$ -АПА, МЦПК, бутенон и др. Все это будет способствовать не только снижению стоимости синтина, но и существенному расширению ассортимента нефтехимической продукции, необходимой для развития многих отраслей народного хозяйства.

1. Мещеряков Н.П., Глуховцев В.Г., Петров А.Д., *Докл. АН СССР*, 1960, **130** (4), 799.

2. Виноградов М.Г., Кереселидзе Р.В., Никишин Г.И., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1970, 1056.

3. Моисеев И.И., Сыркин Я.К., Варгафтик М.Н., *А.с. СССР 154537, Бюл. изобр.*, 1963, (10).

4. Хчяян Х.Е., Федорова Н.М., Самтер Л.Н. и др., *Хим. пром-сть*, 1978, (4), 266.

5. Хчяян Х.Е., Федорова Н.М., Дармоньян П.М. и др., *Там же*, 1980, (5), 275.

6. Федорова Н.М., Иоффе А.Э., Дармоньян П.М. и др., *Там же*, 1983, (3), 133.

7. Долгий И.Е., Григорьев А.А., Кацман Е.А. и др., *Там же*, 1993, (5), 47.

8. Григорьев А.А., Кацман Е.А., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 27.

9. Григорьев А.А., Кацман Е.А., Хчяян Х.Е. и др., *Хим. пром-сть*, 1982, (6), 8.

10. Бобров А.Ф., Хчяян Х.Е., Григорьев А.А. и др., *Там же*, 1981, (5), 277; 1982, (1), 13.

11. Ческис Е.А., Моисеев А.М., Нефедов О.М. и др., *Успехи химии*, 1993, **62** (4), 365.

12. Сташкевич А.Н., *Дис... канд. хим. наук*, ИБОНХ НАН Украины, Киев, 1992.

13. Хринюк Н.М., *Дис... канд. хим. наук*, ИБОНХ НАН Украины, Киев, 1994.

14. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., *Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза*, Москва, Химия, 2003.

15. Виноградов М.Г., Грингольц М., Хчяян Х.Е. и др., *Науч. тр. ВНИИОС*, Москва, ЦНИИТЭНефтехим, 1983, Вып. 14, 11.

16. Семенов Ю.П., Соколов Б.А., Григорьев А.А. и др., *Пат. 2233385, Россия, опубл. 27.07.2004, бюл. № 21*.

17. Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Черных С.П. и др., *Пат. 2146334, 10.03.2000; 2175312. 19.06.2001. Россия*.

18. Вострикова В.Н., Моисеева Т.П., Григорьев А.А. и др., *Пром-сть СК*, Москва, 1979, (6), 11.

19. Финкельштейн Е.Ш., Вдовин В.М., Наметкин Н.С., *XI менделеев. съезд по общ. и прикл. химии*, Москва, Наука, 1974, (2), 316.

20. Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Вдовин В.М. и др., *Нефтехимия*, 1975, (15), 667.

21. Стрельчик Б.С., Фінкельштейн Е.Ш., Вдовин В.М. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1976, 579.

22. Стрельчик Б.С., Фінкельштейн Е.Ш., Портных Е.Б. и др., *Хим. пром-сть*, 1993, (5), 63.

23. Григорьев А.А., Флид В.Р., Белов А.П., *Каталіз и нефтехімія*, 2001, (8), 26.

Поступила в редакцію 22.11.2004 г.

## Синтетичні вуглеводневі ракетні палива (шляхи зниження вартості синтину)

**А.О. Григор'єв**

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

Розроблено методи і технологія одержання синтетичного вуглеводневого ракетного палива синтину із нафтохімічної сировини. Показана економічна доцільність створення єдиного технологічного комплексу, що включає одержання синтину і ряд органічних сполук на основі напівпродуктів у виробництві синтину. Розглянуті варіанти створення промислового виробництва нового ефективного вуглеводневого палива боктану з метилен циклобутану – побічного продукту виробництва ізопрену.

## Synthetic hydrocarbon rocket fuel (ways of synthine price decreasing)

**A.O. Grigoriev**

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

Methods and technology of synthetic hydrocarbon rocket fuel synthine obtaining from petrochemical raw material have been developed. Economic expediency of the unified technological complex creation that involves obtaining of synthine and a group of organic compounds on the basis of semi-products in synthine production has been revealed. Ways of industrial production of the new effective carbohydrate fuel-boktane from methylene-cyclobutane-isoprene production by product have been considered.

## Методика дослідження каталітичної активності кислотних мембранних каталізаторів

*В.А. Бортишевський, В.О. Євдокименко, С.Л. Мельникова*

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

Розроблено оригінальну методику дослідження активності кислотних мембранних каталізаторів, основою якої є створення реакційного пристрою, що містить різнополярні електроди та дві протонопровідні мембрани, крізь які проходить протонний струм. У створеному реакційному пристрої мембрани здатні виконувати функції каталізаторів, а також виступати як засіб тонкого дозування води в реакційну зону або видалення її із зони реакції з метою досягнення часткової дегідратації поверхні каталізатора. Розроблену методику випробувано у процесі гідратації пропену.

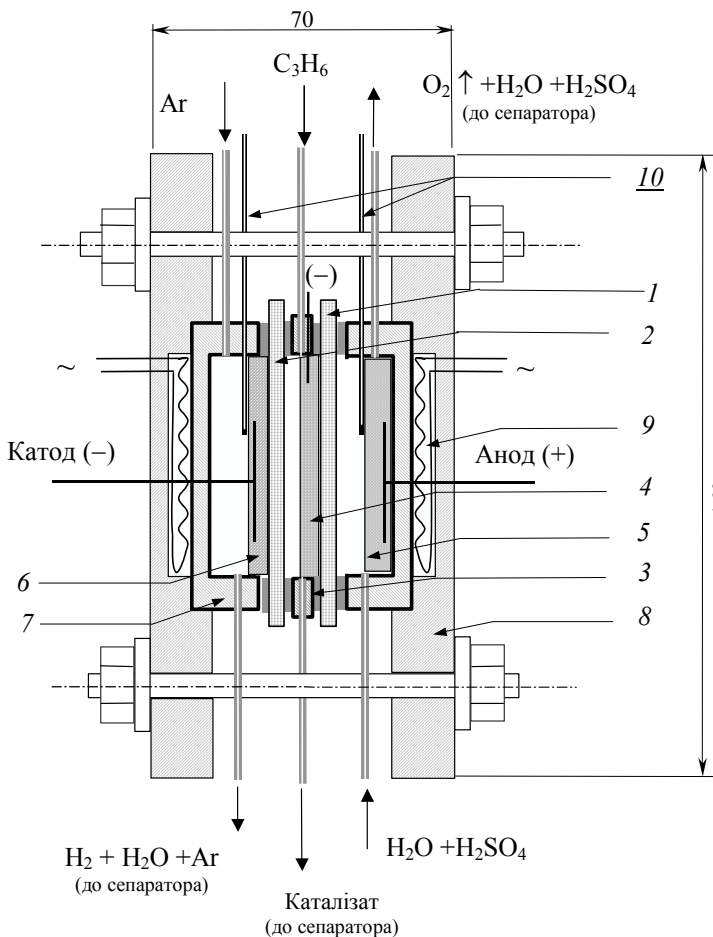
Мембранний катализ – нова галузь хімічної технології, перспективність якої визначається вищою селективністю, активністю і стабільністю мембранних каталізаторів порівняно з традиційними [1–3]. Специфіка мембранного каталізу полягає у тому, що, крім стадій сорбції, транспорту та каталітичного перетворення реагентів, особлива роль належить селективному розділенню продуктів реакції. Для дослідження каталітичної активності мембранних каталізаторів непридатні ні проточні реактори градієнтного типу, ні проточно-циркуляційні безградієнтні реактори, широко використовувалися для вивчення властивостей гранульованих каталізаторів [4]. Найбільші проблеми під час дослідження мембранних каталізаторів виникають у тих випадках, коли вихідні реагенти подають з різних боків мембрани, а масоперенос здійснюється внаслідок різниці концентрацій, температур і тисків. Методики, розроблені для таких умов, наприклад вивчення каталітичної активності протонопровідних мембран і випробування їх у реакції гідратації олефінів, нам невідомі. Мета роботи полягала у створенні такої методики. Модельною реакцією обрано реакцію гідратації пропену.

Каталізаторами слугували термостійкі перфторсульфоновані полімерні мембрани МФ-4-СК, люб'язно надані нам С.В. Тимофєєвим (АТ "Пластполімер", Санкт-Петербург, Росія). Робоча площа однієї мембрани становила 50 см<sup>2</sup>, товщина – 0,2 мм, повна обмінна ємність – 0,83 мг-екв/г. Дослідження виконували на каталітичній лабораторній установці для вивчення реакції гідратації олефінів і дегідратації спиртів [5], в якій проточний реактор було замінено на реакційний пристрій для вивчення каталітичної активності мембранних каталізаторів (рис. 1). Досліджувані протонопровідні мембрани 1 і 2, розділені кільцем-вставкою 3, утворюють реакційну зону – мембранний мішок, всередині якого розташовується катод 4, а за межами – анод 5. Простір між мембраною 1 і анодом 5 утворює анодну

зону, яку заповнюють електролітом. Простір між мембраною 2 і катодом 4 утворює реакційно-катодну зону, поза якою впритул до мембрани 2 розташовано катод 6, а простір між катодом 6 і корпусом 7 утворює катодну зону. Катоди 4 і 6 виконані в формі дисків із нержавіючої сітки, вкритої шаром паладієвої черні завтовшки 10–20 мкм. Анод 5 виготовлено з графіту. З метою створення герметичності електроди 4–6 закривали циліндричними стаканами з нержавіючої сталі, які стягували фланцями 8. До стаканів приєднували електронагрівачі 9, за допомогою яких температура в реакційному просторі підтримувалась в діапазоні 40–200 °С з точністю до 0,5 °С. Контроль температури здійснювали за допомогою термопар 10.

На виході з анодної, реакційно-катодної і катодної зон було встановлено відповідні сепаратори для відокремлення газової фази від рідкої. Для запобігання руйнуванню мембран у системі підтримували необхідний постійний тиск за допомогою пружинних пропорційних регуляторів тиску, розташованих на кожній лінії.

Підвищений тиск у системі створювали з використанням зневодненого і очищеного від кисню стиснутого аргону. Розчин електроліту – сірчаної кислоти концентрацією 0,3 г-екв/дм<sup>3</sup> – зі швидкістю 10–15 г/год прокачували крізь анодну зону плунжерним насосом, після чого між електродами 4 і 5 від джерела постійної напруги типу БП-44 накладали задану різницю потенціалів. Утворені під час електролітичної дисоціації розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> гідроксили на аноді 5 окиснювалися до вільного кисню, який відпрацьованим електролітом виносився з анодної зони до анодного сепаратора. Гідратовані протони крізь протонопровідну мембрану 1 спрямовували до катода 4, де протони відновлювалися, рекомбінувалися і у вигляді молекулярного водню надходили до катодного сепаратора. Вода, що становила гідратну оболонку протона під час його транспорту, вивільнялася і в подальшому виступала як гідратуєчий агент. Кількісну оцінку транспортованої до реак-



**Рис. 1.** Схема мембранного реактора для дослідження каталізаторів: 1, 2 – каталітичні протонопровідні мембрани; 3 – кільце-вставка; 4, 6 – катод; 5 – анод; 7 – корпус реактора; 8 – фіксуючі діелектричні фланці; 9 – електронагрівачі; 10 – термопари

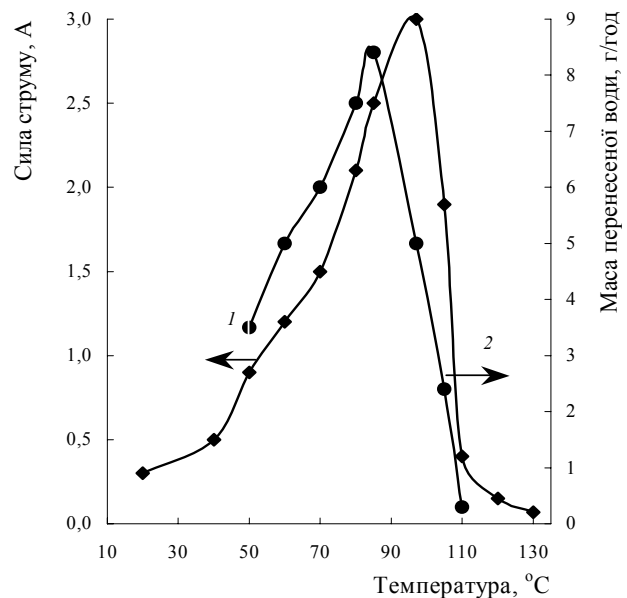
ційно-катодної зони води здійснювали прямим ваговим методом – визначенням її маси, перенесеної до моменту подачі олефіну за одиницю часу крізь мембрану 1 з анодної зони за заданих значень швидкості прокачування електроліту та напруги, накладеної на електроди. Потік протонів крізь мембрану контролювали за показниками амперметра у зовнішньому колі, який фіксував найменші зміни сили протонного струму, та за результатами газохроматографічного аналізу водню у газовій фазі, що надходила до катодного сепаратора [6]. Одержані дані дали змогу встановити градувальні залежності швидкості подачі води в реакційну зону від сили протонного струму, створеного накладанням зовнішньої напруги між катодом 4 і анодом 5 за умов перебігу реакції гідратації.

Під час дослідження реакції гідратації пропену воду у вигляді протонізованого аквакомплексу дозували в реакційний простір крізь мембрану 1 зі швидкістю 3,7–6 г/год, а пропен чистотою 98,8 % подавали з нижньої частини реакційної зони за допомогою плунжерного насоса зі швидкістю 3–4,5 г/год. Реакцію вели протягом 8–10 год із щогодинним газохроматографічним контролем продуктів реакції [7].

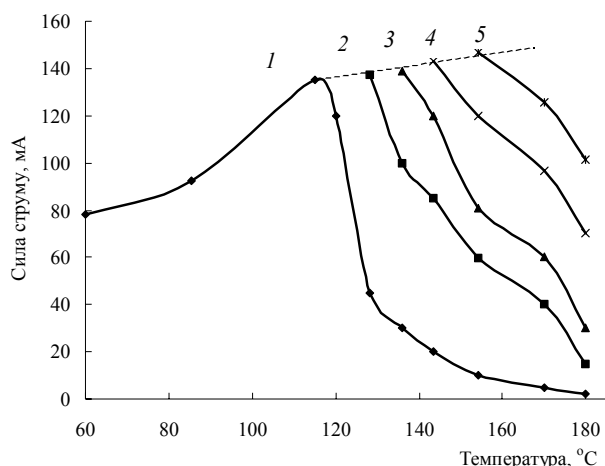
Маса води, що може бути перенесена у вигляді гідратної оболонки протонів крізь мембрану, залежить від декількох факторів:

- хімічної будови, структури і ступеня сульфатування матеріалу мембрани;
- температури, тиску і відповідно вологості мембрани;
- накладеної зовнішньої напруги.

На рис. 2 наведено силу протонного струму (крива 1) і швидкість перенесення води крізь мембрану (крива 2) залежно від температури за атмосферного тиску і фіксованої напруги на електродах. Зміна протонної провідності мембрани з температурою має складний характер: відрізки лінійного монотонного зростання параметрів чергуються з ділянками різкого підйому і зміни кута нахилу залежності. Закономірності, що спостерігали, відповідають відомому рівнянню Онзагера–Фуоса [8]. Залежність кількості перенесеної протонним струмом крізь мембрану води в інтервалі температур 50–85 °С (крива 2) дуже добре корелює з відповідною температурною залежністю протонного струму (крива 1). Вище температури кипіння води спостерігали різке падіння сили протонного струму, яка при 110–130 °С стає зникло малою, що зумовлено зневодненням мембрани і, як наслідок, порушенням процесу перенесення протонів [9]. Відновлення протонопровідних властивостей мембран за температур, що перевищують 100 °С, є можливим лише за умов збільшення їх вологості. Останнє досягається підвищенням загального тиску в системі [10].

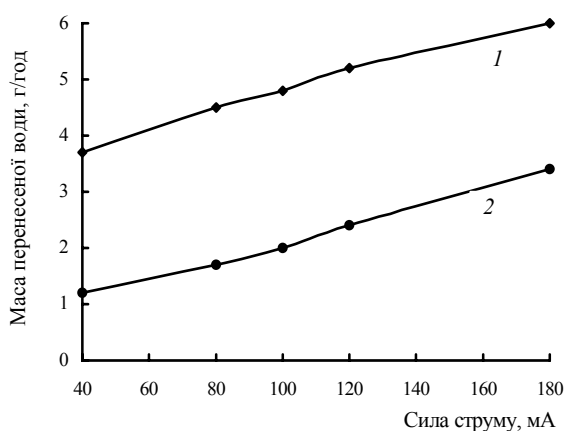


**Рис. 2.** Залежність сили протонного струму (крива 1) та маси перенесеної води (крива 2) крізь мембрану МФ-4-СК від температури за атмосферного тиску

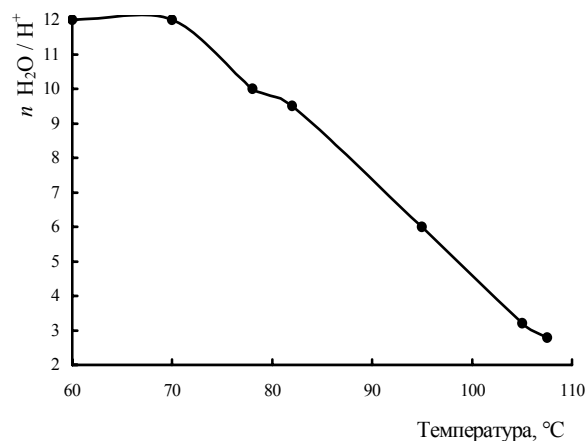


**Рис. 3.** Залежність сили протонного струму крізь мембрану МФ-4-СК від температури за різних значень тиску в системі: 1 – 0,09; 2 – 0,14; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 0,6 МПа

Вплив підвищення тиску до 0,6 МПа на протонну провідність мембрани за різних температур ілюструють залежності, наведені на рис. 3. Як засвідчують отримані результати, за умов насичення транспортних пор мембрани молекулами води сила протонного струму за постійної зовнішньої напруги майже не залежить від температури (рис. 3, див. пунктир). Таку закономірність спостерігали лише тоді, коли за заданої температури тиск дорівнював або перевищував тиск насичених парів води. За цих умов мембрана характеризувалася 100%-ю вологоємністю, що забезпечувало максимально можливу протонну провідність досліджуваного матеріалу. Саму мембрану можна розглядати як постачальника води із зони з високою концентрацією (анодної) до зони з низькою концентрацією (реакційно-катодної). Ми показали, що маса води, яка транспортується за одиницю часу крізь мембрану у складі гідратної сфери протону, за сталих умов стабільна.



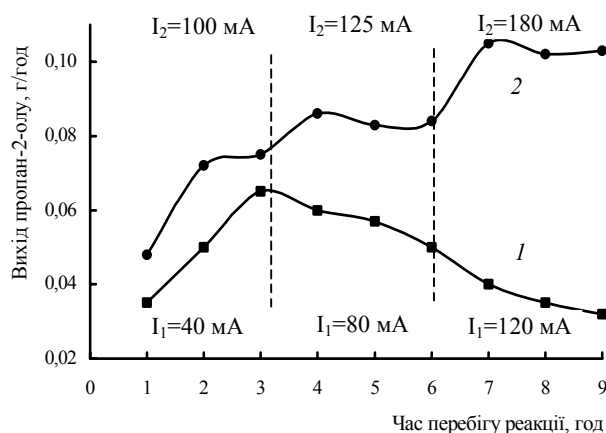
**Рис. 4.** Залежність маси перенесеної води крізь мембрану 1 (крива 1) та мембрану 2 (крива 2) від сили протонного струму за температури 160 °C і тиску 2,0 МПа



**Рис. 5.** Зміна розміру гідратної сфери транспортованого протона під час проходження крізь мембрану МФ-4-СК від температури

Зміна умов експерименту – температури за постійного тиску (рис. 2), тиску за постійної температури (рис. 3) – або зовнішньої напруги за постійних температури і тиску (рис. 4) – супроводжувалося виникненням функціональної залежності маси перенесеної крізь мембрану води від сили струму. Детальне вивчення таких закономірностей може бути передумовою створення на базі мембран тонкого дозувального пристрою для подачі води в реакційний простір або відведення надлишкової води із зони реакції.

На особливу увагу заслуговує залежність зміни маси води, перенесеної крізь мембрану 1 і 2, від сили протонного струму за температури 160 °C та тиску 2,0 МПа (рис. 4). Варіювання силою струму крізь мембрану здійснювали зміною накладеної на електроди 4 і 5 й 6 і 5 напруги від 1,5 до 12 В. Хоча закономірності транспортування води крізь мембрану 1 і 2 збігаються, проте за однакових експериментальних умов (темпера-



**Рис. 6.** Залежність виходу пропан-2-олу у часі в реакції гідратації пропену від сили протонного струму: крива 1 – крізь мембрану 1 за відсутності напруги на мембрані 2; крива 2 – за фіксованої сили струму (40 мА) крізь мембрану 1

тура, тиск, сила протонного струму) крізь мембрану 2 за 1 год транспортовано в 3 рази менше води, ніж крізь мембрану 1 (рис. 4, криві 1 і 2). Вода крізь протонопровідні мембрани здатна переноситись лише у складі гідратної оболонки протона, тому зниження транспорту води крізь мембрану 2 можна пояснити лише зменшенням кількості її молекул у гідратній сфері протонів, що проходять крізь мембрану. Останнє цілком вірогідно, оскільки, по-перше, вологоємність мембрани 2, розташованої на межі реакційно-катодної і безводної катодної зони, є значно нижчою за вологоємність мембрани 1, що контактує з водним розчином електроліту; по-друге, зміна складу протонного аквакомплексу можлива на шляху перетинання протонами реакційно-катодної зони, що постійно продувається пропенем у суміші з сухим аргоном.

Аналогічне зменшення маси води, перенесеної у складі протонного аквакомплексу, спостережено під час дослідження впливу температури на розмір гідратної сфери протона за атмосферного тиску (рис. 5). Як засвідчують наведені дані, триразового зменшення маси води, перенесеної крізь мембрану у складі протонного комплексу за атмосферного тиску, можна досягти підвищенням температури у системі на 50–55 °С. За умов підвищеного тиску (2,0 МПа) для досягнення того ж ступеня висушування мембрани 2 потрібно було б, ймовірно, підвищити температуру суттєвіше, що є неможливим для полімерних сульфокатіонітних мембран. Таким чином, на прикладі функціонування мембрани 2 за заданих умов ми експериментально довели, що потік протонів крізь протонопровідний матеріал здатний діяти як водовіднімальний агент.

Розглядаючи протонопровідну мембрану МФ-4-СК як кислотний каталізатор, слід зазначити, що на зневодненій поверхні мембрани змінюватиметься структура активного центру і підвищуватиметься його кислотність. Це припущення стосується лише оберненої до реакційно-катодної зони поверхні мембрани 2, тобто внутрішні поверхні двох ідентичних мембран, що обмежують реакційно-катодну зону, матимуть, на наш погляд, різну каталітичну активність.

З метою підтвердження зробленого припущення створений нами реакційний пристрій (рис. 1), що містить дві однакові мембрани МФ-4-СК, був випробуваний в реакції гідратації пропену за умов протікання протонного струму лише крізь мембрану 1 або обидві мембрани. Температура реакції становила 160 °С, тиск – 2,0 МПа, масова швидкість подачі пропену – від 3,0 до 4,5 г/год. Пропен подавали плунжерним насосом, а вода у зону реакції надходила крізь мембрану 1 під дією протонного струму.

Одержані результати наведено на рис. 6. Крива 1 відповідає виходу пропан-2-олу у часі залежно від сили протонного струму  $I_1$  крізь мембрану 1, коли на мембрану 2 напругу не накладали. За умови значення протонного струму 40 мА, згідно з градуальною залеж-

ністю (рис. 4, крива 1), швидкість подачі води крізь мембрану 1 в реакційно-катодну зону становила 3,7 г/год, і вихід пропан-2-олу досягав 0,06 г/год (рис. 6, крива 1). З підвищенням сили протонного струму крізь мембрану 1 до 80 мА і далі до 120 мА, відповідно до градуальної залежності (рис. 4), швидкість подачі води монотонно зростала і становила 5,2 г/год при  $I_1 = 120$  мА. Ступінь зволоження поверхонь мембран, розташованих усередині “мембранного мішка”, відповідно зростає, а каталітична активність мембран в реакції гідратації прогнозовано падала (рис. 6, крива 1). Крива 2 на рис. 6 відбиває вихід спирту за умов, коли при збереженні постійним значення сили протонного струму крізь мембрану 1 ( $I_1 = 40$  мА) здійснювалось варіювання силою струму  $I_2$  крізь мембрану 2 від 100 до 180 мА. Як засвідчують наведені результати (крива 2), зі зростанням  $I_2$  вихід пропан-2-олу зростає і досягає значення 0,11 г/год при  $I_2 = 180$  мА, що майже удвічі перевищує результат, одержаний в умовах протікання протонного струму силою 40 мА лише крізь мембрану 1. Одержаний позитивний результат зумовлений вилученням надлишку води із зони реакції сильним протонним струмом. Це пояснюється як підвищенням ступеня кислотності внутрішньої поверхні мембрани 2, так і поліпшенням розчинності пропену в реакційній суміші через збільшення концентрації в ній пропан-2-олу.

Отже, в результаті проведених досліджень модельної реакції гідратації пропену на фторсульфованій полімерній мембрані МФ-4-СК створено оригінальну методику дослідження каталітичних властивостей протонопровідних мембран у широкому діапазоні температур і тисків. Особливістю розробленої методики є можливість тонкого дозування води в реакційну зону та вилучення надлишків її у потоці гідратованих протонів. Досягнуте збільшення ефективності реакції гідратації у запропонованому “мембранному мішку” можна пояснити створенням сприятливих умов для підвищення кислотності каталізатора та поліпшенням макрокінетичних параметрів перебігу реакції, встановлення взаємного впливу яких потребує подальших досліджень.

1. Saracco G., Specchia V., *Catal. Rev.*, 1994, **36** (2), 305–384.
2. Багоцкий В.С., *Проблемы электрокатализа*, Москва, Наука, 1980, 8–22.
3. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., *Успехи химии*, 2003, **72** (5), 436–470.
4. Андерсон Р., *Экспериментальные методы исследования катализа*, Москва, Мир, 1972.
5. Корж Р.В., Бортишевский В.А., Мельникова С.Л. та ін., *Укр. хім. журн.*, 2004, **70** (6), 91–95.
6. Ткаченко Т.В., Бортишевский В.А., Моторный В.Г., *Каталіз и нефтехимия*, 2003, (12), 84–88.



7. Гольдберг К.А., Вигдергауз М.С., *Введение в газовую хроматографию*, Москва, Химия, 1990., 237–238.

8. Антропов Л.И., *Теоретична електрохімія*, Київ, Либідь, 1993, 101–155.

9. Дюплесси Р., Эскоубе М., Родмак Б. и др., *Вода в полимерах*, Под ред. С. Роуланда, Москва, Мир, 1984, 443–456.

10. Alberti G., Casciola M., *Solid State Ionics*, 2001, 145, 3–16.

Надійшла до редакції 16.07.2004 р.

## Методика исследования каталитической активности кислотных мембранных катализаторов

*В.А. Бортышевский, В.А. Евдокименко, С.Л. Мельникова*

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

Разработана оригинальная методика исследования активности кислотных мембранных катализаторов, в основе которой лежит создание реакционного устройства, включающего разнополярные электроды и две протонпроводящие мембраны, сквозь которые протекает протонный ток. В созданном реакционном устройстве мембраны способны не только выполнять функции катализаторов, но и выступать как средство тонкого дозирования воды либо удаления ее избытка из зоны реакции с целью обеспечения частичной дегидратации поверхности катализатора. Разработанная методика испытана в реакции гидратации пропилена.

## The method of investigating the catalytic activity of acid membrane catalyst

*V.A. Bortyshevsky, V.A. Yevdokymenko, S.L. Melnykova*

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

Original investigation method of acid membrane catalyst activity using reaction device with different polarity electrodes and two proton conducting active membranes has been developed. Membranes may be used as the catalysts as well as the means of dosing for water supply to the reaction zone or water removal from the reactor for the purpose of catalyst surface dehydration. The developed method has been tested in propylene hydration reaction.

## Об аддитивной схеме расчета кинетики пиролиза смесей углеводородов газового бензина

С.С. Левуш, О.Е. Федевич, Ю.В. Кит

Национальный университет "Львовская политехника",  
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (380-032) 74-41-43

В интервале температур 850–1100 °С при атмосферном давлении в проточных условиях изучена кинетика пиролиза *n*-пентана и изопентана, а также их смеси в среде азота. Определены основные продукты пиролиза. Рассчитаны кинетические параметры реакций превращения исходных углеводородов и образования этана, этилена, пропилена и ацетиленов. Показано, что при высоких температурах взаимовлияние протекающих реакций незначительно и кинетику пиролиза смесей углеводородов с достаточной для практических целей точностью можно рассчитать по аддитивной схеме.

Для получения в промышленном масштабе низкомолекулярных ненасыщенных углеводородов, в частности этилена, пропилена и ацетиленов, широко применяются процессы высокотемпературной переработки нефтяного сырья. Одним из видов сырья для пиролиза является малоценный газовый бензин, состоящий преимущественно (мас. доля 60–70 %) из *n*-пентана и изопентана.

При расчете реакторных устройств обычно принимают, что распад каждого углеводорода в смеси протекает независимо от наличия других компонентов. Между тем из литературы известен эффект взаимного влияния различных углеводородов при совместном пиролизе. Так, добавляемый в исходную смесь пропилен ингибирующе влияет на пиролиз алканов [1]. Действие данного процесса увеличивается с ростом пропиленов в смеси и зависит от природы алкана [2, 3]. Например, при содержании в исходной смеси равных количеств этана и пропиленов скорость распада  $C_2H_6$  в 7–8 раз ниже, чем чистого этана. Для аналогичной смеси пропана и пропиленов уменьшение скорости в сопоставимых условиях происходит только в 1,5–2,0 раза. Иницирующее действие этана на пиролиз пропиленов существенно сказывается лишь при высоких концентрациях  $C_2H_6$  в смеси. В эквимолекулярной смеси с этаном скорость превращения  $C_3H_6$  такая же, как и при отсутствии  $C_2H_6$ .

На пиролиз этиленов не влияют ни иницирующие, ни ингибирующие добавки [4, 5]. Кинетика пиролиза чистого  $C_2H_4$  и в смеси пиролизуемого этана совпадает. Этилен не влияет также на превращение ацетиленов [2]. С повышением температуры взаимовлияние углеводородов уменьшается.

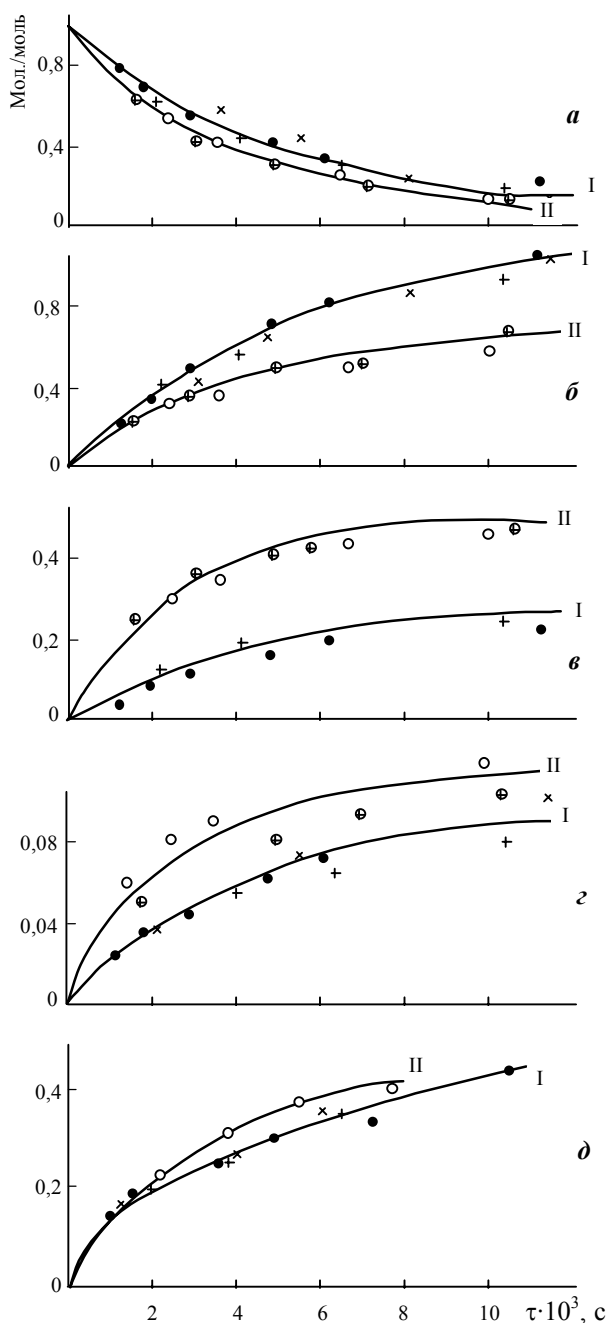
Учитывая изложенное выше, можно заключить, что при оценке кинетики пиролиза смесей углеводородов следует весьма осторожно пользоваться кинетическими данными, полученными для индивидуальных углеводородов.

В настоящей работе изучена кинетика пиролиза *n*-пентана, изопентана, а также их смесей. Полученные данные о кинетике превращения индивидуальных углеводородов и образования продуктов реакции использованы для расчета кинетики пиролиза смесей. Результаты расчета по аддитивной схеме сопоставлены с экспериментальными данными.

### Материал и методы исследования

Опыты проводили в интервале температур 850–1100 °С при атмосферном давлении на лабораторной установке проточного типа. Для расчетов кинетических параметров реакций использовали модель идеального вытеснения. Для этого необходимо было выполнение следующих условий: градиент концентрации по поперечному сечению реактора должен быть минимальным, чтобы обеспечить пробковый режим течения; изменение концентрации по длине реактора за счет продольной диффузии должно быть намного меньше, чем за счет протекания реакции; нагрев исходных веществ до температуры реакции и охлаждение продуктов должны осуществляться за время существенно меньшее времени реакции.

Реактор представляет собой двухканальную фарфоровую трубку с диаметром каналов 0,75 мм, помещенную в электропечь с намоткой из платиновой проволоки. Для стабилизации температуры применяли электронную схему, датчиком которой служила платино-платинородиевая термопара. Колебание температуры не превышало  $\pm 3$  °С. Исходную смесь пропускали через один из каналов двухканальной фарфоровой трубки. В другом канале помещалась подвижная платино-платинородиевая термопара. Рабочие смеси углеводородов с азотом готовили в газгольдере объемом 160 л. Концентрация *n*-пентана в смесях составляла (об. доля, %): 1,17 (смесь I) и 3,44 (смесь II); изопентана 1,75 (смесь Ia) и 3,84 (смесь II a). При пиролизе смесей *n*-пентан + изопентан концентрации углеводородов равнялись соответственно об. долей 0,67 и 0,47 %.



**Рис. 1.** Кинетические кривые превращения (а) *n*-пентана (I), изопентана (II) и выходов этилена (б), пропилена (в), этана (z), и ацетилена (д) при температуре 900 °C (для ацетилена – 1100 °C) (кривые – расчетные данные, точки – экспериментальные): концентрация исходных углеводородов, об. доля, %: × – 0,34; • – 1,17; + – 3,44; ○ – 1,75; ⊕ – 3,84

Анализ исходных углеводородов и продуктов реакции проводили хроматографически. Основными газообразными продуктами пиролиза *n*-пентана и изопентана были этилен, пропилен, этан, метан, ацетилен, водород, а при низких температурах в небольших количествах возникали также бутен-1, дивинил, аллен, метилацетилен, пропан, винилацетилен, диацетилен. Баланс по водороду и углероду, по данным хроматографического анализа газообразных продуктов пиролиза, сводился до 88–97 %.

На рис.1 приведены кинетические кривые термического превращения *n*-пентана и изопентана, а также выход основных продуктов пиролиза при температуре 900 °C (выход ацетилена приведен при температуре 1100 °C, поскольку при 900 °C он был весьма незначительным).

Сравнивая результаты, полученные при пиролизе *n*-пентана и изопентана, можно видеть, что распределение продуктов распада различное. Так, при пиролизе изопентана выход этилена в ~ 1,4 раза ниже, чем при пиролизе *n*-пентана, выход пропилена и этана, наоборот, выше в ~ 1,8 и ~ 1,2 раза соответственно.

Степень превращения исходных углеводородов не зависела от их начальной концентрации в смеси. Это свидетельствует о том, что скорость реакций суммарного превращения углеводородов описывается уравнением кинетики реакций первого порядка. По экспериментальным данным были вычислены константы скорости суммарного превращения *n*-пентана и изопентана. Из температурной зависимости констант скорости в координатах Аррениуса были определены значения энергии активации суммарного превращения *n*-пентана и изопентана, которые равны соответственно 62,5 и 58,0 ккал/моль. Аналитические выражения для констант скорости имеют такой вид:

$$K_1 = 7,87 \cdot 10^{13} \exp(-62500 / RT), \quad (1)$$

$$K_2 = 1,57 \cdot 10^{13} \exp(-58000 / RT) \quad (2)$$

Независимость выходов  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$  от исходной концентрации углеводородов указывает на первый порядок реакций их образования. По кинетическим кривым образование этих продуктов с использованием персонального компьютера были рассчитаны константы скорости реакций их образования, учитывалась кинетика распада продуктов. При исследовании пиролиза этилена было показано [6], что его превращение при высоких температурах происходит в основном по реакции первого порядка с образованием ацетилена. В условиях проведения опытов образующийся этан превращается преимущественно в этилен. По данным работы [7], селективность реакции образования этилена из этана при 1000 °C составляет 93 %. При более высоких температурах селективность реакции дегидрирования этана возрастает [7]. В расчетах нами принято, что константа скорости образования этилена из этана равна константе суммарного превращения этана.

При исследовании пиролиза пропилена показано [8], что кинетика его превращения следует закону реакции первого порядка. Основным продуктом реакции является этилен, а при высоких температурах – и ацетилен.

Система дифференциальных уравнений, описывающая кинетику превращения исходного углеводорода и накопления этана, пропилена, этилена и ацетилена с учетом вторичных реакций превращения этих продуктов, имеет вид:

$$\frac{dRH}{d\tau} = K_1 RH, \quad (3)$$

$$\frac{dC_2H_6}{d\phi} = K_2 RH - K_6 C_2H_6, \quad (4)$$

$$\frac{dC_3H_6}{d\phi} = K_3 RH - K_7 C_3H_6, \quad (5)$$

$$\frac{dC_2H_4}{d\tau} = K_4 RH + K_6 C_2H_6 + K_8 C_2H_6 - K_{10} C_2H_4, \quad (6)$$

$$\frac{dC_2H_2}{d\tau} = K_5 RH + K_9 C_3H_6 + K_{11} C_2H_4 + K_{12} C_2H_2, \quad (7)$$

где  $K_1$  – константа скорости суммарного превращения исходного углеводорода, определяемая по уравнениям (1) или (2);  $K_2$  –  $K_5$  – константы скорости образования из исходного углеводорода соответственно этана, пропилена, этилена и ацетилена;  $K_6$  – константа скорости распада (дегидрирования) этана [7];  $K_7$ ,  $K_8$ ,  $K_9$  – константы скорости суммарного распада пропилена и образования из него этилена и ацетилена соответственно [8];  $K_{10}$  – константа скорости суммарного расходования этилена [6];  $K_{11}$  – константа скорости образования ацетилена при пиролизе этилена [6];  $K_{12}$  – константа скорости суммарной реакции превращения ацетилена [9].

Константы скорости образования этана, пропилена, этилена и ацетилена непосредственно из исходных углеводородов  $K_2$  –  $K_5$  проводили решением на персональном компьютере системы дифференциальных уравнений с учетом кинетики вторичных реакций, известных из литературы [6–9].

Из температурной зависимости констант скорости образования продуктов в координатах Аррениуса определены энергии активации реакций их образования. Аналитические выражения констант ( $c^{-1}$ ) образования этана, пропилена, этилена и ацетилена имеют такой вид (для изопентана константы со штрихом):

$$K_2 = 2,2 \cdot 10^{15} \exp(-75000/RT),$$

$$K'_2 = 5,4 \cdot 10^{15} \exp(-74300/RT),$$

$$K_3 = 2,3 \cdot 10^{12} \exp(-56800/RT),$$

$$K'_3 = 1,2 \cdot 10^{13} \exp(-58500/RT),$$

$$K_4 = 2,24 \cdot 10^{14} \exp(-64500/RT),$$

$$K'_4 = 5,4 \cdot 10^{13} \exp(-62300/RT),$$

$$K_5 = 2,8 \cdot 10^{18} \exp(-97800/RT),$$

$$K'_5 = 4,1 \cdot 10^{18} \exp(-96500/RT).$$

Проведены опыты по пиролизу смеси *n*-пентана и изопентана при 900 и 1100 °С. Исходные концентрации углеводородов были равны (об. доля, %): *n*-пентана – 0,67 изопентана – 0,47. На основании приведенных выше кинетических данных по аддитивной схеме были рассчитаны кинетические кривые образования этилена, пропилена, ацетилена. Сравнение расчетных данных (рис.2, кривые) с экспериментальными результатами (точки) свидетельствует, что их совпадение вполне удовлетворительное.

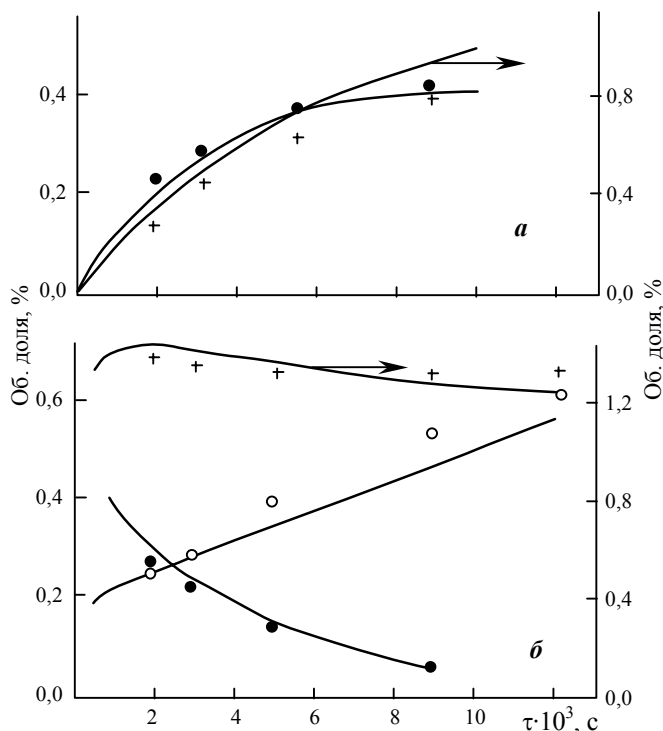


Рис. 2. Кинетические кривые образования этилена – (+), пропилена – (•) и ацетилена – (o), при пиролизе смеси *n*-пентан + изопентан, температура (а) 900 °С, (б) 1100 °С (кривые – расчетные данные по правилу аддитивности, точки – экспериментальные)

Таким образом, располагая данными об углеводородном составе исходного сырья и кинетическими параметрами превращения каждого из исходных компонентов, а также кинетикой превращения продуктов реакции можно рассчитать состав газа пиролиза при различных условиях, что является определяющим фактором оптимизации технологического процесса.

1. Динцес А.И., Фрост А.В., *Журн. общ. химии*, 1933, (3), 747.
2. Nowak S., Bach G., Schoeder J., *Zeitschr. Phys. Chem.*, 1969, (5) 241, (6) 249.
3. Калинин Р.А., Щевелькова Л.В., Лавровский К.П. и др., *Нефтехимия*, 1968, 8 (2), 209.
4. Toulor H.A., Van Hook A., *J. Phys. Chem*, 1935, 39, 811.
5. Towell G.D., Martin J.J., A.I., *Ch. Eng. J.*, 1961, 8, 693.
6. Левуш С.С., Абаджев С.С., Шевчук В.У., *Кинетика и катализ*, 1969, 10, вып. 4, 710–716.
7. Zdonik S.B., Green E.J., Halle L.P., *Oil and Gas J.*, 1967, 65 (37), 98.
8. Левуш С.С., Абаджев С.С., Шевчук В.У., *Кинетика и катализ*, 1969, 10, вып. 3, 394–399.
9. Абаджев С.С., Шевчук В.У., *Газ. пром-сть*, 1965, (8), 33.

## Про адитивну схему розрахунку кінетики піролізу сумішей вуглеводнів газового бензину

*С.С. Левуш, О.Є. Федевич, Ю.В. Кіт*

*Національний університет "Львівська політехніка",  
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380-032) 74-41-43*

В інтервалі температур 850–1100 °С за атмосферного тиску в проточних умовах вивчена кінетика піролізу *n*-пентану та ізопентану, а також їхніх сумішей у середовищі азоту. Визначені основні продукти піролізу. Розраховані кінетичні параметри реакцій перетворення вихідних вуглеводнів і утворення етану, етилену, пропілену і ацетилену. Показано, що за високих температур взаємний вплив реакцій, які протікають, є незначним, а отже і кінетику піролізу сумішей вуглеводнів із достатньою для практичних цілей точністю можна розрахувати за адитивною схемою.

## On the additive scheme of calculating the kinetics of the pyrolysis of gas gasoline hydrocarbon mixtures

*S.S. Lewush, O.E. Fedevych., Yu.V. Kit*

*National University "Lvivska Polytechnika",  
12, S. Bandera Str., L'viv, 79013, Ukraine, Fax: (380-032) 74-41-43*

The kinetics of the *n*-pentane and isopentane pyrolysis as well as their mixtures has been studied in the nitrogen medium at 850–1100 °C and under atmospheric pressure using flow system. Main pyrolysis products have been determined. Kinetic parameters of the reactions of the initial hydrocarbons as well as those of ethane, ethylene, propylene and acetylene formation have been calculated. It has been shown that the mutual influence of the current reactions at high temperatures is negligible, and thus pyrolysis kinetics of hydrocarbon mixtures with precision required for practical purpose can be calculated according to additive scheme.

## Синтез мезопористого глинозему на основі ізопропілату алюмінію

Г.І. Жуков<sup>а</sup>, Р. Лебода<sup>б</sup>, Я. Скубішевська-Земба<sup>б</sup>, В.В. Брей<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,

Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; факс: 380 (044) 452-93-27

<sup>б</sup>Університет імені Марії Кюрі-Склодовської, хімічний факультет, Польща, Люблін

Досліджено особливості темплатного і безтемплатного синтезів мезопористого оксиду алюмінію. Показано, що на основі ізопропілату алюмінію без застосування темплатів можна одержувати зразки аморфного  $Al_2O_3$  з діаметром пор 7–20 нм, питомою поверхнею 350–400  $m^2/g$  і питомим об'ємом пор до 2  $cm^3/g$ .

Оксид алюмінію у різних його модифікаціях знаходить широке застосування у практичному каталізі [1]. Так, його  $\alpha$ -модифікація – корунд – відзначається високою хімічною і термічною стійкістю і використовується як носій каталізаторів парової конверсії метану. Хлорований  $\gamma-Al_2O_3$  з високою питомою поверхнею застосовують як низькотемпературний каталізатор ізомеризації  $C_5-C_6$  парафінів. За останні роки значну увагу приділяють синтезу мезопористих оксидних матеріалів, зокрема глинозему, оскільки діаметр пор в інтервалі 2–50 нм забезпечує ефективне проникнення до активних центрів молекул практично усіх речовин багатотонного хімічного синтезу [2].

Запропоновані у праці [3] нейтральні темплати на основі поліефірів відкрили новий напрям синтезу мезопористих оксидних матеріалів із високими однорідністю і впорядкованістю мезопор. При цьому, зокрема, значно полегшується процес видалення або регенерації темплатів після синтезу. Найрозвиненішу поверхню ( $>1000 m^2/g$ ) мають одержані цим методом мезопористі кремнезему і багатокомпонентні оксиди на основі  $SiO_2$  [4, 5]. У праці [6] повідомляється про синтез мезопористого оксиду алюмінію типу МСМ-41 з питомою поверхнею 420–535  $m^2/g$ , об'ємом і розмірами мезопор 0,21–0,68  $cm^3/g$  і 2,4–4,7 нм відповідно. При цьому як темплати застосовували поліетиленоксиди з алкіл ( $C_{11}-C_{15}$ ) і алкілариловими кінцевими групами (торговельні марки "Tergitol", "Igepol" і "Triton") та блок-співполімер поліетиленоксиду з поліпропіленоксидом (Pluonіc 64L). Повідомлялось [7] про синтез зразків оксиду алюмінію з високою питомою поверхнею (200–500  $m^2/g$ ) з використанням темплатів біологічного походження. Актуальним залишаються пошук більш доступних темплатів, а також розробка безтемплатних методів синтезу мезопористого оксиду алюмінію.

З цією метою нами було здійснено синтез мезопористого оксиду алюмінію, виходячи з ізопропілату алюмінію, із застосуванням тетраетиленгліколю, лапролу і 1,4-бутандіолу. Порівняно з вищезазначеними поліалкіленоксидами ці сполуки зберігають до

них певну структурну подібність і є доступнішими і дешевшими. Були синтезовані також зразки глинозему з октанолом-1 і гексадеканолом-1 як темплатами (контроль).

### Матеріал і методи дослідження

Як вихідний був використаний ізопропілат алюмінію (ІПА), синтезований нами за відомими методиками [8], а також препарат фірми "Aldrich" (98 %). ІПА як основний продукт був перегнаний в межах  $t_{кип} = 148 \div 152$  °С за 11 мм рт. ст. Пропанол-2 марки "х.ч." ( $t_{кип} = 81,5-82,0$  °С) висушували над свіжекальцинованими молекулярними ситами СаА і переганяли. 1,4-Бутандіол марки "х.ч." очищували і висушували перегонкою у вакуумі (123 °С за 11 мм рт. ст.). Бензол марки "ч.д.а." висушували над металічним натрієм, після чого кип'ятили зі зворотним холодильником над натрієм з невеликою кількістю бензофенону до утворення синього розчину дифенілкетіл-натрію і переганяли ( $t_{кип} = 80,0$  °С). Зберігали над металічним натрієм. Тетраетиленгліколь (препарат фірми "Aldrich", 99 %), лапрол (поліпропіленгліколь молекулярною масою 1000 Да), октанол-1 і гексадеканол-1 марки "ч." застосовували без додаткової очистки.

Методика синтезу була аналогічна описаній у праці [6] і полягала у гідролізі ІПА в ізопропанолі з контролем рН за наявності органічного темплата або без нього. Реакційну суміш витримували протягом певного часу для дозрівання утвореного алюмогелю, відокремлення, промивання пропанолом-2 і висушування за 100–120 °С до сталої маси останнього з подальшим прожарюванням у певному термічному режимі в середовищі аргону, а для зразків з темплатом – також з подальшим випалюванням у кисні до видалення залишків вуглецю.

ІПА, навіть свіжеперегнаний у рідкому стані, знаходиться у вигляді три- і тетрамерів за рахунок утворення донорно-акцепторних зв'язків між атомами алюмінію і кисню [9, 10]. З часом процес полімеризації іде далі з утворенням пента-, гекса- і складніших олігомерів, що

Таблиця 1. Умови синтезу зразків оксиду алюмінію

Номер зразка	Al(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , г	Темплат		H <sub>2</sub> O, мл	Ізо-пропанол, мл	τ <sub>1</sub> , год	τ <sub>2</sub> , год	Прожарювання			Випалювання	
		Найменування	Кількість, г (мл)					v, °C/хв	τ <sub>3</sub> , год	t <sub>1</sub> , °C	τ <sub>4</sub> , год	t <sub>2</sub> , °C
1	10,07 <sup>б</sup>		–	10	90	3	70	1,88	4	450	–	–
2	10,84 <sup>і</sup>		–	20	560	3	16	1,88	4	450	–	–
3	10,43 <sup>б</sup>		–	20	500	3	16	1,88	4	450	–	–
4	20,04 <sup>і</sup>		–	3,6	450	1	16	1,88	4	450	4	550
5	5,11	Тетра-	4,94	1,35	160	3	16	2,5	3	450	4+4	500
6	5,15 <sup>а</sup>	етилен-	4,94	1,35	160	3	16	2,5	3	450	4+4	500
7	5,25 <sup>а</sup>	гліколь	(4,36)	1,39	160	1	16	2,5	3	450	4+4	500
8	5,16 <sup>а</sup>		4,92	1,37	160	1	16	2,5	3	450	4+4	500
9	25,03 <sup>а</sup>		24,98	7,0	300	2	4	2,5	3,33	500	10+3	600
10	10,13	1,4-	(13,2)		50	1	16	2,5	3,33	500	4	500
11	25,11 <sup>а</sup>	бутандол	(66,0)		125	1	35	1,67	5+10	500	3+1	600
12	15,07		(19,6)	4,0	125	1	75	1,19	7	500	2+1	600
13	10,06	Лапрол	10,01	26,6	550	1	16	2,5	3,33	500	3+3	500
14	10,43	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	(0,807)	1,84	300	1	16	2,78	3	500	–	–
15	15,59	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	1,85	2,75	325	1	16	2,78	3	500	–	–

*Примітка.* τ<sub>1</sub> – час перемішування реакційної суміші; τ<sub>2</sub> – час дозрівання алюмогелю; τ<sub>3</sub> – час прожарювання в інертному середовищі; τ<sub>4</sub> – час випалювання у середовищі повітря і кисню; v – швидкість підвищення температури (°C/хв); t<sub>1</sub> – максимальна температура прожарювання; t<sub>2</sub> – температура випалювання; <sup>а</sup> – препарат фірми “Aldrich”; <sup>б</sup> – попереднє кип’ятіння розчинів Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> в бензолі протягом 1 год; <sup>і</sup> – попереднє кип’ятіння розчинів Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> в ізопропанолі (1 г).

призводить до кристалізації препарату. Цей процес поглиблюється під час кип’ятіння розчинів ПА у спиртах і навпаки, кип’ятіння його розчинів у ароматичних вуглеводнях “омолоджує” препарат, спричинює його дисоціацію до низькомолекулярних форм [10]. Тому з метою з’ясування впливу ступеня олігомеризації вихідного ПА на пористу структуру глинозему у разі його безтемпературного синтезу, застосовували попереднє кип’ятіння розчинів Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> в ізопропанолі і бензолі. У цьому разі варіювали також вміст води і темплату. В табл. 1 наведено умови безтемпературного і темплатного синтезів зразків оксиду алюмінію.

Ізотерми адсорбції азоту на одержаних зразках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> були зняті з використанням установки ASAP 2010 (“Micromeritics Instrument Corporation”), їх питому поверхню також визначали за термодесорбцією аргону. Ізотерми адсорбції метанолу одержані за 23 °C на гравіметричній установці. Дериватограми синтезованих зразків знімали на дериватографі Q-1500 (Угорщина), а їх рентгенограми – на дифрактометрі ДРОН-УМ1.

### Результати дослідження та їх обговорення

На рисунку (а–е) наведено ізотерми адсорбції азоту і метанолу та розподілення пор за розмірами для деяких синтезованих зразків глинозему. Розподіл пор за діаметрами з десорбційних гілок ізотерм адсорбції азоту було розраховано за методом Баррета–Джойнера–Халенди [11]. З десорбційних гілок ізотерм адсорбції метанолу за формулою Кельвіна було оцінено розподілення кор за їх радіусами (табл. 2). У табл. 2 також на-

ведено величини середніх діаметрів пор за азотом і метанолом, які розраховано за формулою  $D = 4V/S$ , та подано найімовірніші розміри пор, що відповідають максимумам на кривих розподілення.

Як видно з табл. 2, отримані зразки глинозему відзначаються досить високими значеннями питомої поверхні (300–450 м<sup>2</sup>/г) та об’єму пор (0,6–2,5 см<sup>3</sup>/г), що залишаються на цьому рівні після кальцинування за 500–600 °C протягом 4 год і більше. Найімовірніші та середні діаметри пор зразків (3,0–24,4 нм) знаходилися у загально визнаному для мезопор діапазоні. З даних табл. 2 видно, що застосування гліколів і спиртів як темплатів істотно не впливає на питому поверхню, об’єм і діаметр пор. Для зразків 1, 3, 4, 9, 10 і 13–15 встановлено наявність мікропористості, у зразків 2, 7, 11, 12 вона відсутня.

Для безтемпературних зразків 1 і 3, одержаних з попереднім кип’ятінням Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> в бензолі, кількість води, взятої для реакції гідролізу, мало впливала на об’єм пор одержаних зразків Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також на розподілення їхніх пор за розмірами (табл. 1, 2). Ізотерми адсорбції азоту для зразків 1 і 3 майже подібні, як і криві розподілу пор за діаметром, що охоплюють весь інтервал мезопор з максимумами відповідно при 24,5 і 21,2 нм і невеликими плечами при 41 нм. Розбавлення реакційної суміші збільшує питому поверхню і сумарний об’єм пор. Зразки 2 і 4, синтезовані з попереднім кип’ятінням Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> в ізопропанолі, відзначаються меншими величинами питомої поверхні і сумарного об’єму пор.

Таблиця 2. Питома поверхня ( $S$ ), об'єм ( $V$ ), найімовірніший ( $D_m$ ) та середній діаметри пор ( $D_a$ ) синтезованих зразків  $Al_2O_3$  після кальцинування за таких температур:

Номер	Тем-плат	$t, ^\circ C$	$S, m^2/g$		$V, cm^3/g$		$D_m(D_a), nm$	
			за Ar	за $N_2$ (БЕТ)	за $N_2$	за $CH_3OH$	за $N_2$	за $CH_3OH$
1.	–	450	375	360	2,02	–	(22,4)	–
2.	–	450	300	305	0,94	0,80	7,2	6,4
3.	–	450	425	420	2,48	–	21,5	–
4.	–	550	300	315	1,28	–	9,8	–
							(16,2)	
5.	Тетраетиленгліколь	500	280	–	–	0,78	–	7,6
6.		500	380	–	–	0,91	–	4,4
7.		500	376	315	0,67	0,70	4,9	5,6
8.		500	425	–	–	0,64	–	4,0
9.		600	376	430	0,90	–	6,2	–
							(8,4)	
10.	1,4-бутандіол	500	440	380	0,91	0,95	6,8	13,0
11.		600	267	375	0,60	–	4,6	–
12.		600	350	365	0,62	–	4,8	–
							(6,8)	
13.	Лапрол	500	343	375	2,29	1,10	11,8	6,6
							(24,4)	(10,3)
14.	$C_8H_{17}OH$	500	240	295	1,18	–	10,6	–
							(15,4)	
15.	$C_{16}H_{33}OH$	500	290	375	1,19	–	8,8	–
							(12,7)	

Розподілення їхніх пор за розмірами сильно залежить від кількості взятої для гідролізу води, а також від умов синтезу. На кривій розподілення пор зразка 2, для синтезу якого вода була взята у великому надлишку, крім вузького піка при 6,6 нм, що відповідає найімовірнішому діаметру пор, спостерігали ще два менших і широкі піки при 16,5 і 34,1 нм. Для зразка 4, співвідношення  $Al(OC_3H_7)_3 : H_2O$  у якому становило 1:2 (недостача за стехіометрією), розподілення пор за розмірами вужче, унімодальне, з максимумом, що відповідає найімовірнішому діаметру пор 9,8 нм; об'єм пор значно більший, ніж для зразка 2, а питома поверхня практично однакові. При порівнянні результатів, одержаних з ізотерм адсорбції азоту і метанолу для зразка 2, зазначено практичний збіг величин питомої поверхні між собою, але значну різницю у величинах питомого об'єму пор. Це може бути пояснено різницею розмірів і полярностей молекул  $N_2$  і  $CH_3OH$ .

Синтез зразків 5–9 із застосуванням тетраетиленгліколю проводили за стехіометричного співвідношення  $Al(OC_3H_7)_3 : ТЕГ : H_2O = 1:1:3$ , варіювали концентрацію розчинів ПА, його загальну кількість, а також

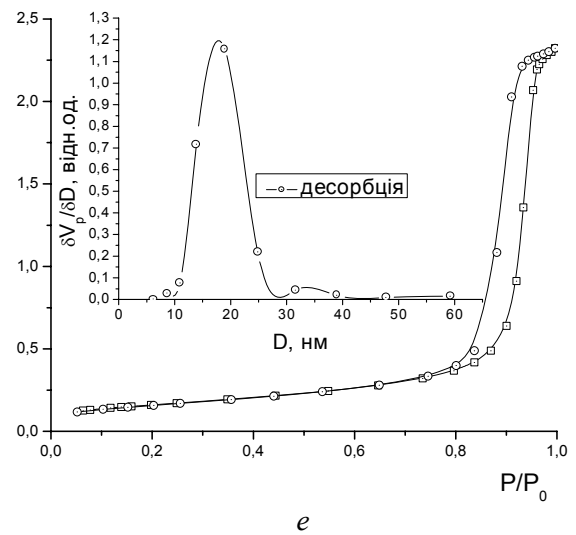
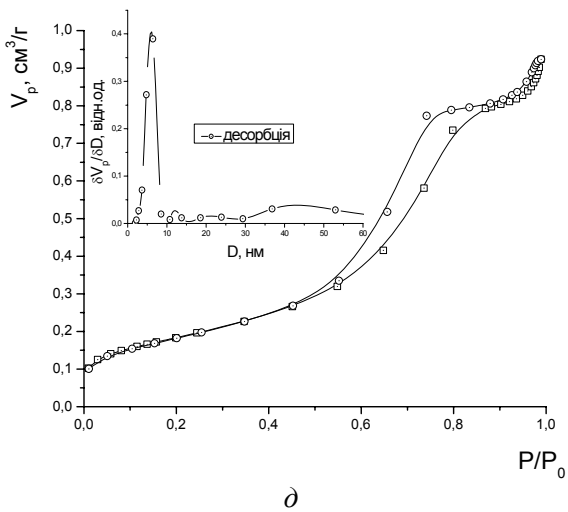
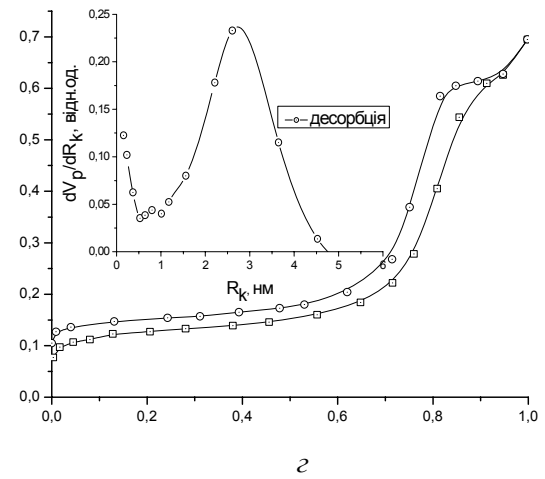
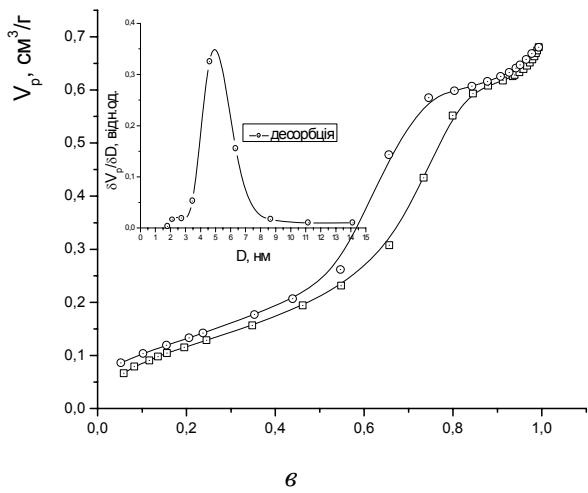
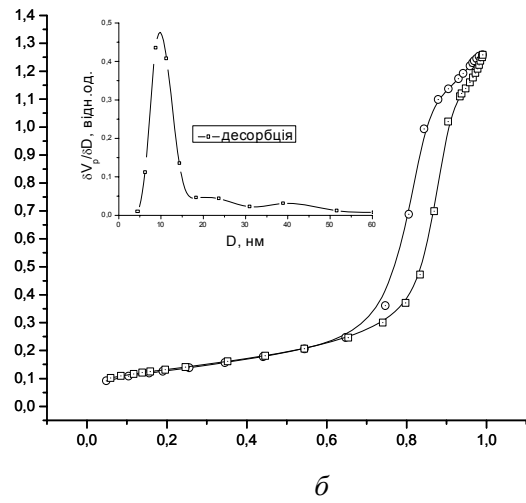
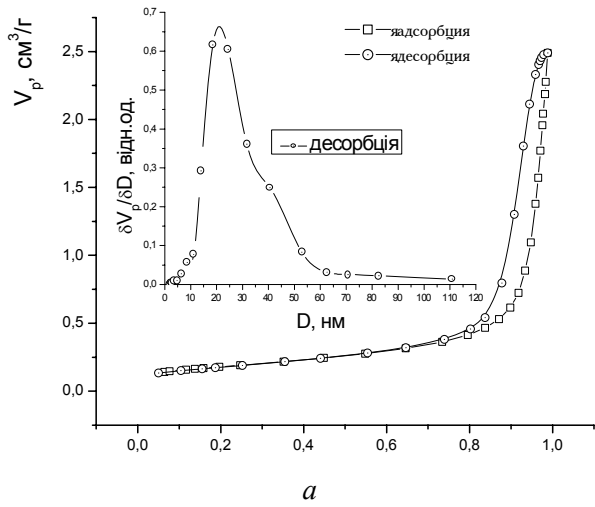
режим термічної обробки. Зразок 5 одержано з синтезованого нами препарату, всі інші – з препарату фірми “Aldrich”. Зразки 5–9 характеризувалися досить вузьким розподіленням пор за радіусами. Питомі об'єми пор цих зразків знаходилися в межах 0,6–0,9  $cm^3/g$ . Зразок 9 відзначався високими питомою поверхнею (430  $m^2/g$  за азотом) і термічною стійкістю (600  $^\circ C$ ). Слід відзначити різницю у розмірах пор, одержаних з ізотерм адсорбції азоту і метанолу для зразка 7 (рис. 1, в, з): найімовірніший діаметр пор за азотом (4,9 нм) виходить навіть меншим за найімовірніший діаметр пор за метанолом (5,4 нм), за однакового характеру розподілу за азотом і метанолом, що засвідчує здатність менших за розміром молекул азоту проникати у вужчі пори, куди не можуть проникнути молекули метанолу. Цікавою є також наявність гістерезису в області низьких тисків на ізотермі адсорбції азоту для цього зразка, що характерно в основному для полярних сорбтивів [11] і спостерігалось на ізотермах адсорбції метанолу всіх одержаних зразків.

Для синтезу з 1,4-бутандіолом (як темплат) (зразки 10–12) характерним є випадіння малорозчинного у пропанолі-2 комплексу ПА з 1,4-бутандіолом на першій стадії реакції у стехіометричному співвідношенні 1:3. Це підтверджується даними термогравиметрії. У разі зразків 10 і 11 гідроліз не проводили спеціально, а продукт гідролізували у процесі його промивання і висушування на повітрі. Для зразка 12 гідроліз проводили стехіометричною кількістю води. Після випалювання у струмені кисню при 500  $^\circ C$  протягом 4 год зразка 10 одержано матеріал з високими значеннями питомої поверхні (440  $m^2/g$ ) і об'єму пор (0,98  $cm^3/g$ ) (табл. 2). Підвищення температури термічної обробки до 600  $^\circ C$  (зразки 11–12) значно зменшило питому поверхню (до 360  $m^2/g$ ) і об'єм пор (до 0,6  $cm^3/g$ ). Максимуми на кривих розподілення пор за діаметрами для зразків 10–12 відповідають 6,6; 4,2 і 4,6 нм (за азотом).

Синтез із лапролом (як темплатом) проводили з десятиразовим надлишком води. Гарячий розчин ПА з лапролом з розрахунку 3–4 функціональних групи (ефірних і спиртових) на 1 атом алюмінію приливали до спиртового розчину води. Після випалювання у струмені кисню при 500  $^\circ C$  протягом 4 год зразка 13 отримано матеріал з досить великими питомою поверхнею (375  $m^2/g$ ) і об'ємом пор (2,39  $cm^3/g$ ).

Як зазначалося, синтез з вищими жирними спиртами (як темплатами) проводили як контрольний, де контрольованим параметром була довжина алкільного ланцюга, при стехіометричному співвідношенні  $Al(OC_3H_7)_3 : ROH : H_2O = 1 : 0,1 : 2$ . Синтезовані зразки 14 і 15 мали досить високі питома поверхні й об'єми пор (табл. 2). Максимуми на кривих розподілення пор за діаметрами для цих зразків відповідають 11,5 і 8,8 нм (за азотом), що зовсім не корелює з довжиною алкільного ланцюга темплатів. Це може засвідчувати, що міцелюутворення в умовах синтезу не відбулося.





Ізотерми адсорбції азоту на зразках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: а–3; б–4; в–7; д–9; е–13. з – метанолу на зразку 7

Рентгенограми усіх синтезованих глиноземів не виявляли чіткої кристалічної структури після прожарювання зразків при 500–550 °С. Відсутність рефлексів на малих кутах засвідчує неупорядкованість і неоднорідність мезопор.

Термічний розклад висушених до сталої маси при 110 °С алюмогелів було досліджено термогравіметрично для зразків 3, 7, 12 і 13 в інтервалі температур 25–1000 °С за швидкості нагрівання 10 °С/хв. Для безтемплатного зразка 3 на кривій *DTG* спостерігали два максимуми при 100 і 430 °С, яким відповідали ендотермічні піки на кривій *DTA*, що узгоджується з втратою 1,0 і 2,5 молів (сумарно) води на 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Остаточна вода поступово видалялася під час нагрівання до 1000 °С.

Отже, розроблена безтемплатна методика синтезу глинозему на основі ПА та ізопропілового спирту дає змогу одержувати аморфні мезопористі зразки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з діаметром пор в інтервалі 7–20 нм і об'ємом пор до 2,0  $\text{см}^3/\text{г}$ .

Робота виконана в рамках українсько-польського проекту за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України.

1. Tanabe K., Holderich W.F., *Appl. Catal. A.: General*, 1999, **181**, 399.
2. Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S., *Ibid*, 2001, **222**, 299.
3. Attard G.S., Jglyde. C., Goltner C.G., *Nature*, 1995, **378**, 366.
4. Tanev P.T., Pinnavaia T.J., *Science*, 1995, **267**, 865.
5. Pinnavaia T.J., Bagshaw S.A., *Unit. States Patent* 5, 622, 684.
6. Bagshaw S.A., Pinnavaia T.J., *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1102.
7. Muller U., Ruetz R., *Unit. States Patent* 5, 911, 966.
8. Органикум, Москва, Мир, 1979, Т.2.
9. Пенкось Р., *Успехи химии*, 1968, **37**, 647.
10. Турова Н.Я., Козунов В.А., Яновский А.И., *Координац. химия*, 1978, **4**, 1517.
11. Грег С., Синг К., *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*, Москва, Мир, 1984.

Надійшла до редакції 07.09.2004 р.

## Синтез мезопористого глинозема на основі ізопропілата алюмінія

Г.И. Жуков<sup>а</sup>, Р. Лебода<sup>б</sup>, Я. Скубишевська-Земба<sup>б</sup>, В.В. Брей<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Інститут сорбції и проблем ендоекології НАН України,

Україна, 03164 Київ, ул. Генерала Наумова, 13; факс: 380 (044) 452-93-27

<sup>б</sup>Університет імені Марії Кюрі-Склодовської, хімічний факультет, Польща, Люблін

Изучены особенности темплатного и безтемплатного синтезов мезопористого оксида алюминия. Показано, что на основе изопропилата алюминия без применения темплатов можно получать образцы аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с диаметром пор 7–20 нм, удельной поверхностью 350–400  $\text{м}^2/\text{г}$  и удельным объемом пор до 2  $\text{см}^3/\text{г}$ .

## Mesoporous alumina synthesis on the basis of aluminium isopropylate

G.I. Zhukov<sup>a</sup>, R. Leboda<sup>b</sup>, J. Skubiszewska-Zemba<sup>b</sup>, V.V. Brei<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,

Ukraine, 03164, Kyiv-164, General Naumov Str., 13, Fax: 380 (044) 452-93-27

<sup>b</sup>Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland

The peculiarities of template and non-template syntheses of mesoporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  have been studied. The possibility of preparing the samples of amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with pore diameters of 7–20 nm, specific surface of 350–400  $\text{m}^2/\text{g}$  as well as specific pore volumes up to 2  $\text{cm}^3/\text{g}$  on the basis of aluminum isopropylate without using the templates has been shown.

## Полімер-темплатний синтез мезопористого глинозему

Г.І. Жуков<sup>а</sup>, Р. Лебода<sup>б</sup>, Я. Скубішевська-Земба<sup>б</sup>, В.В. Брей<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,

Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; факс: 380 (044) 452-93-27

<sup>б</sup>Університет імені Марії Кюрі-Склодовської, хімічний факультет, Польща, Люблін

Методом полімер-темплатного синтезу одержано зразки мезопористого глинозему діаметром пор 4,3–8,7 нм, питомою поверхнею 250–380 м<sup>2</sup>/г і питомим об'ємом пор 0,3–0,7 см<sup>3</sup>/г. Досліджено вплив співвідношення нітрату алюмінію : полівінілового спирту на структурування як полімер-алюмогелів, так і цільового оксиду алюмінію.

Системи органічний полімер-неорганічний металоксидний прекурсор нині досить широко використовують для синтезу мезопористих оксидних матеріалів, зокрема глинозему [1]. В огляді [2] проаналізовано взаємодії, що виникають між полімером й іонами металів у водному розчині та процеси подальшого піролізу утворених полімер-неорганічних композитів. При цьому відзначається роль комплексоутворення іонів металів із функціональними групами полімерів у формуванні структур як полімер-неорганічних гелів, так і кінцевих матеріалів. Полівініловий спирт (ПВС) є зручним полімерним темплатом з огляду на його доступність, розчинність у воді й наявність здатних до координації гідроксильних груп [3]. Зокрема, цей полімер застосовували для синтезу мезопористого вольфрамат-вмісного діоксиду цирконію [4]. У цій праці наведено результати синтезу мезопористого оксиду алюмінію з використанням ПВС, як темплату, і обговорюється вплив співвідношення Al:ПВС на структурні властивості одержаного глинозему.

### Матеріал і методи дослідження

Нітрат алюмінію використовували у вигляді ~1 М водного розчину. Алюміній азотнокислий 9-водний марки "ч." (ГОСТ 3757-75) розчиняли в мінімальній кількості дистильованої води, розчин фільтрували і розводили дистильованою водою до концентрації ~1 М. Остаточний вміст алюмінію у розчині (1,032 М) визначали трилонометрично за відомою методикою [5]. ПВС (сорт "вищий", виробництва Северодонецького ВО "Азот") і карбамід марки "ч.д.а." (ГОСТ 6691-77, вміст основної речовини не менше 99,8 %) застосовували без додаткової очистки.

Методика синтезу у водному середовищі з використанням ПВС полягала у приготуванні двох серій гарячих його розчинів різної концентрації, до яких додавали однакову кількість (100,0 мл) розчину нітрату алюмінію за інтенсивного перемішування. Розчини першої серії витримували протягом 1 год за температури 95 °С, потім додавали розчин аміаку в незначному надлишку до досягнення рН реакційної суміші 7–8 і охолоджували. Одержані гелі відокремлювали,

промивали, висушували і наступною термічною обробкою видаляли темплат. До розчинів другої серії додавали карбамід у 10 % надлишку від кількості, потрібної для повного гідролізу нітрату алюмінію, витримували протягом 50 год за температури 95 °С та періодичного перемішування, відтак приливали розчин аміаку до досягнення рН 7–8 і охолоджували. Подальші процедури були аналогічними описаним для зразків першої серії. Термічна обробка полягала у поступовому нагріванні ксерогелів зі швидкістю 2,5 °С/хв до 500 °С в інертному середовищі (Ar) і витримуванні за цієї температури до припинення виділення продуктів піролізу ПВС. Видалення утвореного при цьому вуглецю досягали прожарюванням зразків за температури 600 °С у середовищі кисню протягом 4 год.

Ізотерми адсорбції азоту на синтезованих зразках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> після їх попереднього вакуумування за 10<sup>-5</sup> Па і температури 100 °С було знято з використанням установки ASAP 2010 (фірми "Micromeritics Instrument Corporation"). З ізотерм визначали питому поверхню (БЕТ), питомий об'єм пор, їх середній розмір і розподіл за розмірами (ВН). Порошкові рентгенограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 (CuK<sub>α</sub>).

### Результати досліджень та їх обговорення

Ізотерми адсорбції азоту на одержаних зразках і розподіл пор за діаметром наведено на рис. 1. Мікропористості у них не встановлено.

У цій роботі змінювали співвідношення Al : ПВС і умови синтезу (спосіб гідролізу, температура і час старіння гелевої композиції). Готували дві серії зразків із співвідношеннями Al : ПВС = 1:1, 1:3 і 1:5, де під ПВС розуміли кількість функціональних груп (мономерних ланок ПВС) на 1 атом алюмінію. Зразки першої серії (рис. 1, 1–3) гідролізували додаванням розчину аміаку відразу після змішування розчинів ПВС і нітрату алюмінію й витримували 120 год для дозрівання за кімнатної температури. Зразки другої серії (4–6) гідролізували додаванням карбаміду і витримували за температури 95 °С протягом 50 год, потім приливали розчин аміаку і витримували за кімнатної температури упродовж 50 год.

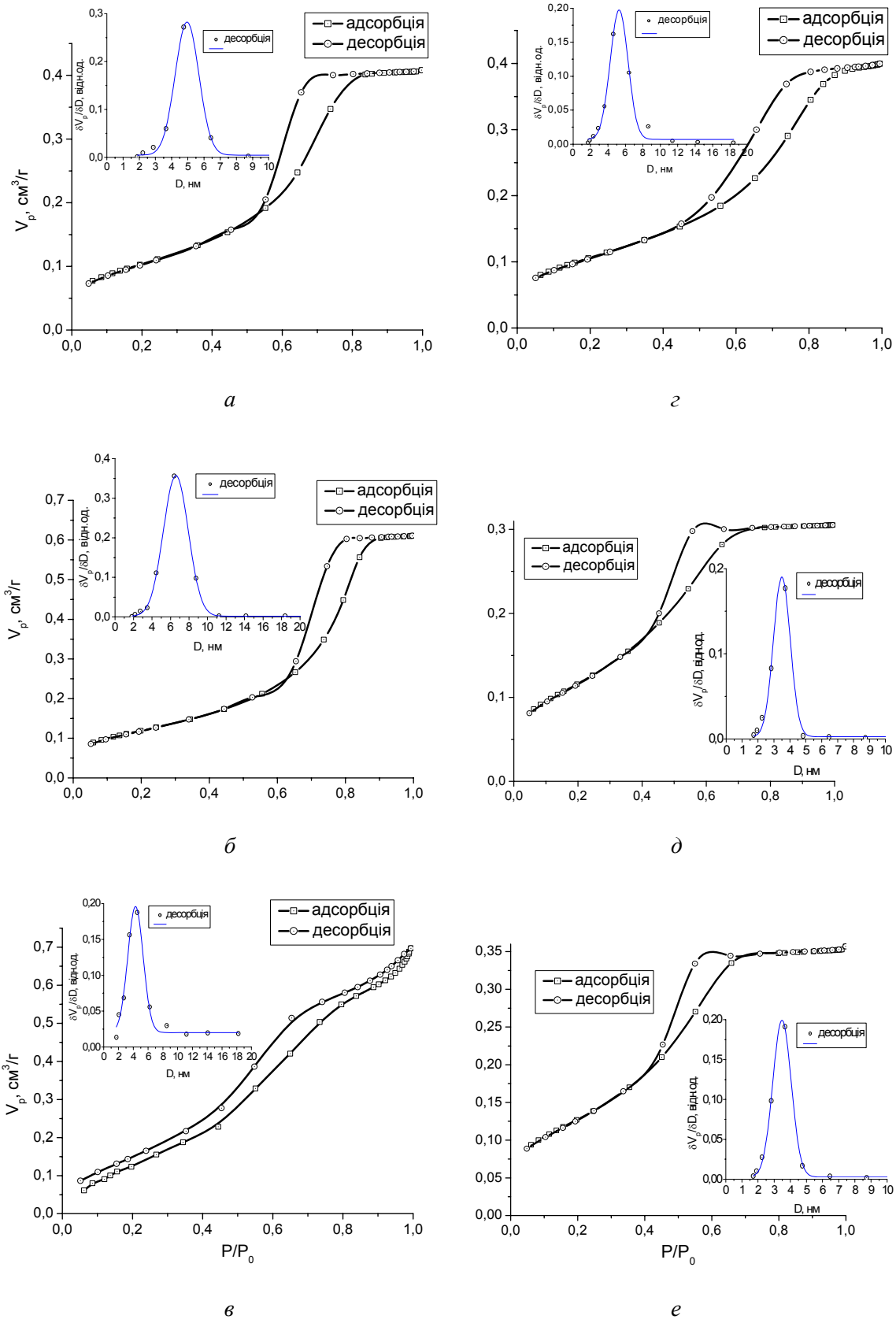


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту і розподіл пор за діаметрами для зразків:  
*a* – 1; *б* – 2; *в* – 3; *г* – 4; *д* – 5; *е* – 6

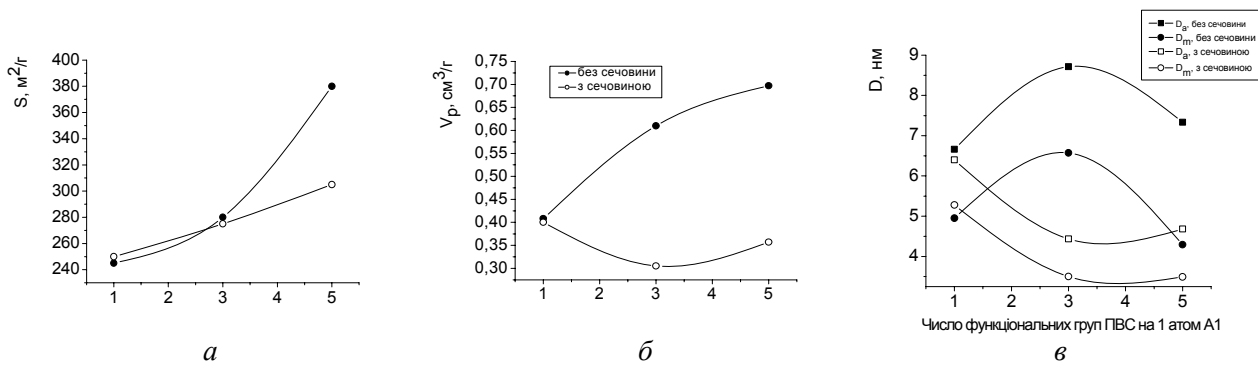


Рис. 2. Залежність питомої поверхні (а), питомого об'єму пор (б), діаметрів (середнього  $D_a$  – квадрат і найвірогіднішого  $D_m$  – круг) пор (в) від кількості функціональних груп ПВС, що припадають на 1 атом алюмінію для зразків 1–6: закриті символи – синтез без карбаміду (зразки 1–3), відкриті символи – синтез із карбамідом (зразки 4–6)

На рис. 2 наведено залежності розрахованих із ізотерм адсорбції величин питомої поверхні (а), питомого об'єму пор (б), середнього і найвірогіднішого (в) їх діаметрів від співвідношення Al : ПВС для цих зразків.

Як видно з рис. 1 і 2, усі вищезазначені характеристики зразків залежать як від співвідношення Al : ПВС, так і від умов синтезу, причому для кожної серії ці залежності є різними. Для першої серії збільшення кількості темплату спричинило різко прискорене збільшення питомої поверхні й сповільнене зростання питомого об'єму пор, що має наслідком екстремальну залежність для середнього і найвірогіднішого діаметрів пор з максимумами для Al : ПВС = 1:3. Для другої серії збільшення питомої поверхні залежно від кількості темплату було майже лінійне, питомий об'єм пор зменшився, що спостерігали також для середнього і найвірогіднішого діаметрів пор. Середній діаметр пор розраховували з величин питомого об'єму пор і питомої поверхні у припущенні циліндричної моделі за формулою  $D = 4V/S$ , тому його залежність від числа функціональних груп ПВС, що припадають на 1 атом алюмінію, для обох серій впливає з відповідних залежностей цих величин, від яких найвірогідніший діаметр пор в принципі не залежить. Симбатність залежностей середнього і найвірогіднішого діаметрів пор для обох серій засвідчує, що пористість усіх зразків визначається мезопорами з дуже вузьким розподілом за розмірами. Разом з тим, значно більші їх середні розміри порівняно з найвірогіднішими засвідчують відмінність реальної форми мезопор від циліндричної моделі. Слід зазначити, що за співвідношення Al : ПВС = 1:1 умови синтезу майже не впливали на питому поверхню, питомий об'єм пор і їх розмір. Поява гістерезису в області низьких тисків на ізотермі адсорбції азоту для зразка 3 і наближення її за виглядом до ізотерм II типу (рис. 1, в) може засвідчити пластинчасто-шарову структуру цього зразка [6].

Як видно з рис. 1 і 2, карбамід у цій системі відіграє роль не лише гідролізуючого, а й структуруючого агента. Його вплив є незначним за співвідношення

Al : ПВС = 1:1 і проявляється у більш похилому ході десорбційної гілки ізотерми (рис. 1, а, з). За співвідношення Al : ПВС 1:3 і 1:5 вплив карбаміду дедалі зростає, що особливо проявилось у зменшенні питомого об'єму пор і їх розміру порівняно зі зразками, синтезованими без додавання карбаміду (рис. 2, б, в). На ізотермах адсорбції азоту на цих зразках спостерігали зміщення петель гістерезису в область нижчих відносних тисків (рис. 1, б, в, д, е, відповідно). Відсутність петель гістерезису за відносних тисків вище 0,8 вказує на суттєво структурну (а не текстурну, міжчастинкову) мезопористість зразків [6]. За співвідношення Al : ПВС = 1:5 слід зазначити стабілізуючу роль карбаміду на кінцеву структуру оксидного матеріалу (рис. 1, в–е).

Визначальним у формуванні структури як полімер-алюмогелів, так і кінцевих матеріалів є процес комплексоутворення іонів  $Al^{3+}$  з полівініловим спиртом. Про утворення розчинних комплексів Al з ПВС у слабколуужному ам'ячному середовищі засвідчує той факт, що сухий залишок після випаровування промивних вод під час подальшого нагрівання розкладався з утворенням об'ємистої вуглецевої маси, з випалюванням якої за температури 600 °C у середовищі кисню залишався високодисперсний оксид алюмінію.

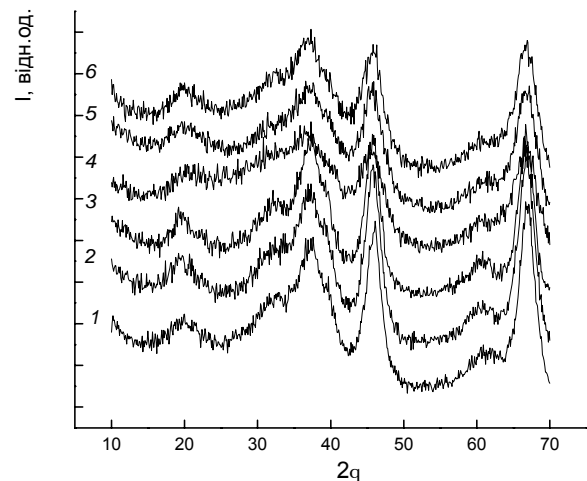


Рис. 3. Порошкові дифрактограми зразків ( $CuK\alpha$ )

На порошкових дифрактограмах (рис. 3) усіх синтезованих глиноземів виявлено слабкі й широкі піки  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що засвідчує зародження цієї кристалічної структури після прожарювання зразків за температури 600 °С. Як видно з рис. 3, кристалічність зразків із карбамідом виражена слабше. Відсутність рефлексів на малих кутах засвідчує неупорядкованість і неоднорідність мезопор.

Таким чином, методом полімер-темплатного синтезу із застосуванням ПВС одержано зразки мезопористого глинозему, що характеризуються досить розвиненими питомими поверхнями (250–380 м<sup>2</sup>/г) і значними питомими об'ємами пор (0,3–0,7 см<sup>3</sup>/г), середній діаметр яких знаходиться в межах 4,3–8,7 нм, відсутністю мікропористості і структурної впорядкованості мезопор. Показано, що збільшення кількості ПВС відносно алюмінію призводить до зростання питомої поверхні й питомого об'єму пор і дає екстремальну залежність для середнього і найвірогіднішого розмірів пор з максимумами, що відповідають співвідношенню  $\text{Al} : \text{ПВС} = 1:3$  у розрахунку кількості функціональних груп ПВС на 1 атом алюмінію. Витримання реакційної суміші протягом 50 год за температури 95 °С з надлишком карбаміду має наслідком зростання питомої поверхні, а також зменшення питомого об'єму і розмірів пор. Вияв-

лено утворення розчинних комплексів  $\text{Al}$  з ПВС в слабколужному аміачному середовищі, що дає підстави вважати комплексоутворення  $\text{Al}$  з ПВС первинним і визначальним у формуванні структури як полімер-алюмогелів, так і цільових оксидних матеріалів.

*Робота виконана в рамках спільного українсько-польського проекту (Міністерство освіти і науки України).*

1. Bagshaw S.A., Pinnavaia T.J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1102.
2. Остроушко А.А., *Рос. Журн. ЖВХО им. Д.И. Менделеева*, 1998, **42**, (1/2), 123–133.
3. Ушаков С.Н., *Поливиниловый спирт и его производные*, Москва; Ленинград, изд-во АН СССР, 1960, т. 1.
4. Melezhyk O.V., Prudius S.V., Brei V.V., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2001, **40**, 39–44.
5. Шарло Г., *Методы аналитической химии*, Москва, Химия, 1965.
6. Грег С., Синг К., *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*, Москва, Мир, 1984.

*Надійшла до редакції 07.09.2004 р.*

## Полимер-темплатный синтез мезопористого глинозёма

*Г.И. Жуков<sup>а</sup>, Р. Лебода<sup>б</sup>, Я. Скубишевска-Земба<sup>б</sup>, В.В. Брей<sup>а</sup>*

*<sup>а</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,*

*Украина, 03164 Киев, вул. Генерала Наумова, 13; факс: 380 (044) 452-93-27*

*<sup>б</sup>Университет имени Марии Кюри-Склодовской, химический факультет, Польша, Люблин*

Методом полимер-темплатного синтеза получены образцы мезопористого глинозема с диаметром пор 4,3–8,7 нм, удельной поверхностью 250–380 м<sup>2</sup>/г и удельным объемом пор 0,3–0,7 см<sup>3</sup>/г. Изучено влияние соотношения нитрат алюминия : поливиниловый спирт на структурообразование как полимер-алюмогелей, так и целевого оксида алюминия.

## Polymer-template synthesis of mesoporous alumina

*G.I. Zhukov<sup>a</sup>, R. Leboda<sup>b</sup>, J. Skubiszewska-Zemba<sup>b</sup>, V.V. Brei<sup>a</sup>*

*<sup>a</sup>Institute of Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,*

*Ukraine, 03164, Kyiv-164, General Naumov Str., 13, Fax: 380 (044) 452-93-27*

*<sup>b</sup>Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland*

The mesoporous alumina samples with pore diameters of 4,3–8,7 nm, specific surface areas of 250–380 м<sup>2</sup>/g as well as specific pore volumes of 0,3–0,7 см<sup>3</sup>/g have been prepared by polymer-template method. The influence of aluminum nitrate: polyvinyl alcohol ratio on the structure formation of the polymer-alumogel as well as of the target aluminum oxide has been studied.

## Основи Манніха – інгібітори окиснення комплексних літійових мастил

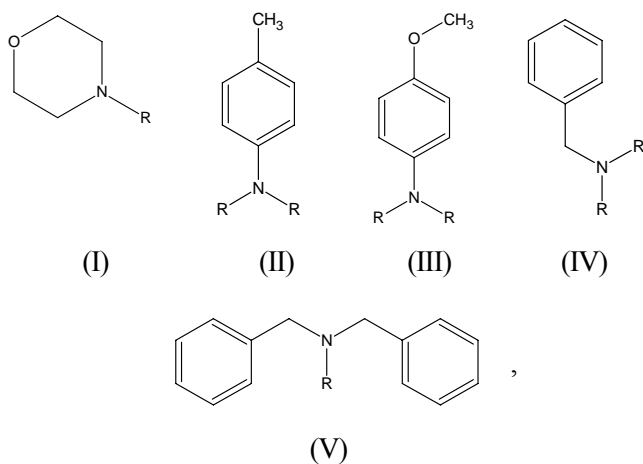
Л.В. Железний, В.В. Бутовець, Л.М. Костюк, І.М. Василькевич, С.С. Шамкіна

Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",  
Україна, 03142 Київ, просп. Палладіна, 46; факс: 424-02-64

Конденсацією 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу з формальдегідом і амінами різної будови синтезовано основи Манніха, що є потенційними інгібіторами окиснення високотемпературних мастильних матеріалів, зокрема комплексних літійових мастил (кLi-мастил). Кінетичні параметри інгібованого окиснення кLi-мастил засвідчують, що отримані сполуки ефективно гальмують окиснювальні перетворення. Серед досліджених інгібіторів визначено найперспективніші, їх рекомендовано до застосування в рецептурах нових кLi-мастил.

Швидко прогресуючі сучасні галузі машинобудування потребують мастил, працездатних у широкому температурному інтервалі в умовах високих швидкісних та силових навантажень. При цьому необхідний захист вузлів тертя від корозії, а мастил – від небажаних окиснювальних перетворень. Серед високотемпературних мастил найбільш широко у зазначених умовах використовують комплексні літійові мастила (кLi-мастила), тому розробка, тестування і видача рекомендацій щодо застосування високоефективних інгібіторів окиснення таких мастил є актуальним завданням. Давно відомі як ефективні антиоксиданти основи Манніха на базі просторово-екранованих алкілфенолів [1], але, через відсутність відповідних досліджень, в мастилах широкого застосування вони не знайшли.

Як інгібітори окиснення кLi-мастил ми досліджували сполуки формул (I–V), отримані конденсацією 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу з формальдегідом і амінами: морфоліном, *n*-толуїдином, *n*-анізидином, бензиламіном і дибензиламіном відповідно [2]:



де *R* – радикал такої будови:  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{OH}$ .

Будова сполук підтверджена елементним аналізом, ПМР- і ІЧ-спектрами.

Як дисперсійне середовище модельного мастила використано нафтову оливу, що містить 60 % парафінонафтонових вуглеводнів, 39,4 % ароматичних вуглеводнів і 0,6 % смол. Як загусник – трикомпонентний літійовий комплекс з 12-гідроксистеаринової (12-HoSt), терефталевої ( $\text{H}_2\text{Ft}$ ) та борної ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) кислот у кількості 10 % мас. долей. Щоб уникнути небажаного впливу вільних кислот і лугів на процес окиснення, мастило мало нейтральну реакцію середовища. За ініціатор використали дикумілпероксид з константою швидкості ініціювання при 115 °C  $k_i = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ .

кLi-мастила тестували на установці АС-2 для оцінки антиокиснювальної стабільності мастил за динамічних умов [3]. Процес характеризувався такими параметрами: вміст гідропероксидів у мастилі на початку досліді ( $[\text{ROOH}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ); параметр *a*, що характеризує здатність субстрату до окиснення,

$$(a = \frac{k_2}{\sqrt{2 \cdot k_6}} \cdot [\text{RH}] = (3 \div 4) \cdot 10^{-2} \text{ [моль/(л \cdot c)]}^{1/2}); \text{ вміст}$$

природного інгібітору в мастилі ( $[\text{InH}] = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ).

Для кількісної оцінки ефективності інгібіторів у процесі окиснення використовували оперативну комплексну методику тестування їх у кінетично стандартних умовах [4]. Згідно із цією методикою, за експериментальними даними обчислювали набір кінетичних параметрів, що дав змогу кількісно характеризувати, а також прогнозувати ефективність дії інгібітора за різних умов його застосування.

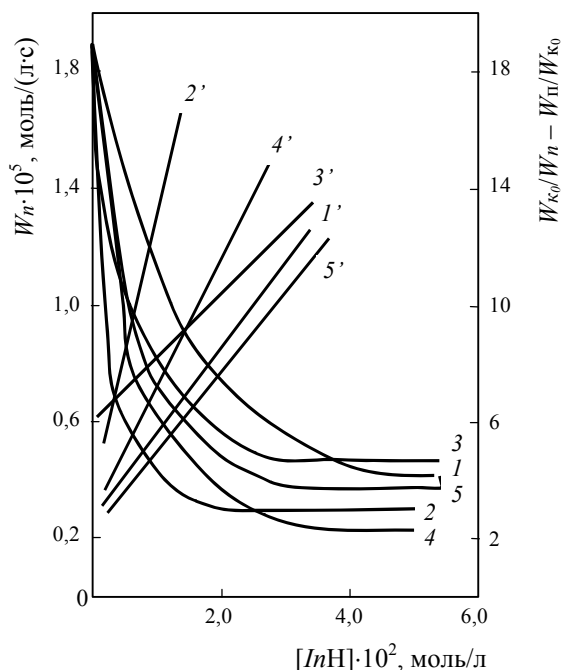
Для оцінки антиокиснювальної дії інгібіторів використовували такі параметри:

1. ПІ – характеризує інтенсивність обриву пероксидних радикалів на молекулі інгібітора.

$$\text{ПІ} = k_1 / \sqrt{2k_6},$$

де  $k_1$  і  $k_6$  – константи швидкості відповідних реакцій:





**Рис. 1.** Залежність початкової швидкості інгібованого основами Манніха окиснення кLi-мастила ( $W_n$ ) від концентрації інгібітора ( $[InH]$ ): 1 – інгібітор I, 2 – інгібітор II, 3 – інгібітор III, 4 – інгібітор IV, 5 – інгібітор V, 1'–5' – результати трансформації кривих 1–5 відповідно в координати  $(\frac{W_n}{W_k} - \frac{W_n}{W_k}) - [InH]$

Значення П1 обчислювали із залежності

$$\frac{W_{k_0}}{W_n} - \frac{W_n}{W_{k_0}} = 2\Pi1 \cdot [InH] / \sqrt{W_i^\Sigma}, \quad (\text{рис. 1}),$$

де  $W_n$  – початкова швидкість окиснення мастила за наявності інгібітора;  $W_{k_0}$  – кінцева швидкість окиснення мастила за відсутності інгібітора, ( $W_{k_0} = 6,5 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с));  $W_i^\Sigma$  – сумарна швидкість утворення вільних радикалів,  $W_i^\Sigma = W_i^{PK} + W_{i_0}$ ,  $W_i^{PK}$  – швидкість утворення радикалів з ініціатора;  $W_{i_0}$  – швидкість зародження вільних радикалів із вуглеводню, що окиснюється; ( $W_i^\Sigma = 4,2 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с)).

Діапазон концентрацій інгібіторів у модельному мастилі дорівнював  $1 \div 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

2. П2 – характеризує значення граничної довжини ланцюга окиснення, яку можна досягти використанням цього інгібітора:

$$\Pi2 = \nu_{lim} = \frac{W_{lim}}{W_i^\Sigma},$$

де  $W_{lim}$  – гранична початкова швидкість окиснення мастила з інгібітором.

П2 обчислювали із залежності початкової швидкості окиснення від концентрації інгібітора (рис. 1).

3. П3 – характеризує вплив гідропероксидів на значення довжини ланцюга окиснення:

$$\Pi3 = W_{ROOH} / W_{lim},$$

де  $W_{ROOH}$  – початкова швидкість інгібованого окис-

нення мастила при

$$[ROOH] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

4. П4 – характеризує зміну ефективності інгібітора за умови, коли  $[R^\cdot] \gg [ROO^\cdot]$ , тобто при окисненні киснем повітря

$$\Pi4 = W_{пов} / W_{lim},$$

де  $W_{пов}$  – початкова швидкість окиснення мастила киснем повітря за наявності інгібітора.

Чим більше значення параметра П1 і менші П2, П3 і П4, тим ефективніша дія інгібітора.

5. П5 – характеризує вплив продуктів перетворення інгібітора на процес окиснення мастила:

$$\Pi5 = W_{k_o} / W_k,$$

де  $W_k$  – кінцева швидкість окиснення мастила за наявності інгібітора.

Якщо  $\Pi5 = 1$ , то продукти перетворення інгібітора не впливають на процес окиснення мастила. Якщо  $\Pi5 < 1$ , то продукти перетворення ініціюють окислення, якщо  $\Pi5 > 1$ , то інгібують.

6. П6 характеризує зниження ефективності інгібітора за реакцією продовження ланцюга окиснення радикалом інгібітора через вуглеводень дисперсійного середовища мастила



та за реакцією рекомбінації двох радикалів



$$\Pi6 = \frac{k_{10} [RH]}{2\sqrt{k_{12}}},$$

де  $k_{10}$  і  $k_{12}$  – константи швидкості реакцій (10) і (12) відповідно.

П6 обчислювали із залежності  $\frac{W_n}{\sqrt{W_i^\Sigma}}$  від  $\sqrt{W_i^\Sigma}$  (рис. 2)

за сталої концентрації інгібіторів ( $[InH] = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л і різних швидкостей ініціювання  $W_i^\Sigma = 4,2 \div 7,0 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с)). П6 дорівнює відрізку, що відсікає пряма на осі ординат.

7. Коефіцієнт  $f$  показує кількість реакційних ланцюгів, що обриваються у середньому на кожній молекулі вихідного інгібітора за час гальмування.

$f$  розраховували за періодом індукції  $\tau$ .

$$f = \frac{\tau W_i^\Sigma}{[InH]_{lim}}.$$

У таблиці наведено кінетичні параметри інгібованого окиснення кLi-мастила при 115 °С.

Дані таблиці засвідчують, що за ефективністю гальмівної дії (за параметром П1) виділяються інгібітори II і IV, інші – знаходяться на рівні відомих антиокиснювальних присадок Іюнол та НГ-2246 [5]. Інгібітор IV відрізняється ще й мінімальним значенням параметра П2, що засвідчує низьку активність радикалів  $In^\cdot$  у реакціях продовження ланцюга окиснення.



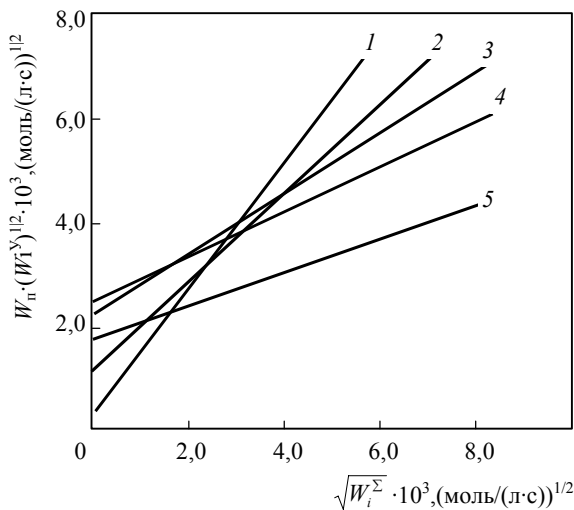


Рис. 2. Залежність швидкості інгібованого окиснення кLi-мастила ( $W_n / \sqrt{W_i^\Sigma}$ ) від швидкості ініціювання  $W_i^\Sigma$  при  $[InH] = \text{const}$ : 1 – інгібітор IV, 2 – I, 3 – II, 4 – III, 5 – V

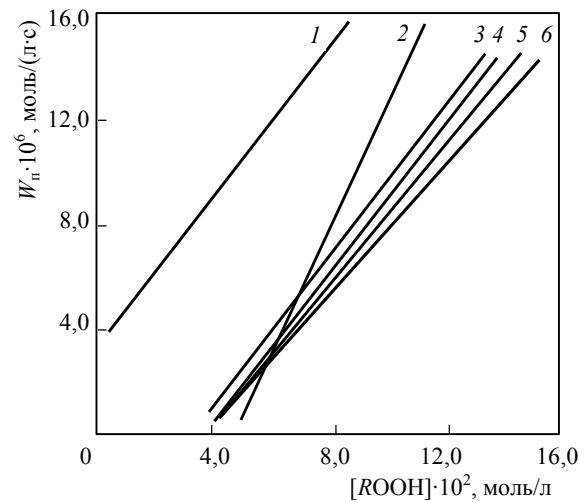
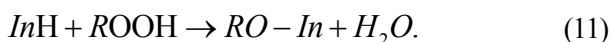


Рис. 3. Залежність швидкості окиснення кLi-мастила ( $W_n$ ) від концентрації гідропероксидів  $[ROOH]$  при  $[InH] = \text{const}$ : 1 – без інгібітору, 2 – інгібітор II, 3 – I, 4 – III, 5 – V, 6 – IV

#### Кінетичні параметри окиснення кLi-мастила з інгібіторами – основами Манніха

Інгібітор	Кінетичні параметри						$f$
	П1	П2	П3	П4	П5	П6	
I	5,44	1,24	4,06	0,85	1,38	1,5	6
II	15,65	1,20	5,78	0,61	1,10	2,0	31
III	4,23	1,31	3,98	0,80	1,16	2,5	4
IV	8,20	1,07	3,01	0,60	1,36	0,4	11
V	4,85	1,38	3,61	0,82	1,18	2,7	3

Високі значення параметра П3 у інгібітора II можна пояснити його взаємодією з ROOH за реакціями



Для оцінки внеску цих реакцій вимірювали початкову швидкість окиснення мастила за наявності інгібіторів і без них залежно від концентрації ROOH (рис. 3). Кути нахилу прямих 1, 3–6 рівні. Це вказує на той факт, що закономірності процесів окиснення мастила з інгібітором і без нього однакові, тобто вищенаведені реакції для сполук I, III–V не характерні. Кут нахилу прямої 2 більший за інші, тобто інгібітор II реагує з ROOH. Відомо, однак [5], що через просторові утруднення інгібітори-феноли не вступають в реакції з ROOH. Тому логічно припустити, що інгібітор II на відміну від інших зазнає окиснювальних перетворень у своїй структурі. Це призводить до утворення іншої реакційноздатної групи, скоріш за все аміної (= NH), яка і реагує з ROOH.

Залежність  $\frac{W_n}{\sqrt{W_i^\Sigma}}$  від  $\sqrt{W_i^\Sigma}$  дає змогу, крім об-

числення параметра П6, визначити ще й тип гальмівної дії інгібітора, що характеризується набором найважливіших реакцій за його участю.

Дані, наведені на рис. 2, засвідчують різний характер залежностей для досліджених інгібіторів. Так, для інгібітора IV – це пряма, яка виходить майже з початку координат, що вказує на наявність в механізмі гальмування крім реакцій (7) і реакції рекомбінації (12), ще й реакції (8):



Інгібітор IV майже не вступає в реакції продовження окиснювального ланцюга, що узгоджується з висновками відносно параметра П2. Інші сполуки в процесі окиснення обривають ланцюги за реакціями (7), (8), (12) і продовжують їх за реакцією з вуглеводнем середовища (10), а інгібітор II – ще й за реакціями (-7) та (11).

Слід зазначити, що продукти перетворення усіх досліджених інгібіторів гальмують окиснення, про що засвідчує значення параметра П5, яке для усіх сполук більше одиниці.

Отже, на основі проведених досліджень можна зробити такі висновки:

– за інтенсивністю гальмування процесу окиснення синтезовані основи Манніха знаходяться на рівні кращих товарних антиокиснювальних присадок, а сполуки II і IV – переважають їх;

– за параметром П1 ефективніший інших інгібітор II, але, імовірно, в середовищах зі слабкими C–H – зв'язками за підвищених температур значна його кількість буде витрачатися в реакціях із гідропероксидами з продовженням ланцюга окиснення. За цих умов продуктивнішим буде інгібітор IV, який відрізняється низьким значенням параметрів П2, П3 і П6. Саме його доцільно застосовувати в рецептурах високотемпературних кLi-мастил.

1. Kim D.H., Kummerow F.A., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1962, **39**, 150.
2. Володькин А.А., Ершов В.В., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1962, (2), 342.
3. Ischuk Y.L., Butovets V.V., *NLGI Spokesman*, 1991, **55** (4), 17.

4. Харитонов В.В., Федорова В.В., *Высокомолекуляр. соединения*, 1976, **18** (4), 786.
5. Костюк Л.М., Бутовец В.В., Ищук Ю.Л., *Химия и технология топлив и масел*, 1999, (9), 34.

Надійшла до редакції 25.10.2004 р.

## Основы Манниха – ингибиторы окисления комплексных литиевых смазок

Л.В. Железный, В.В. Бутовец, Л.М. Костюк, И.М. Василькевич, С.С. Шамкина

Український ННІИ нафтопереробляючої промисловості "МАСМА",  
Україна, 03142 Київ, просп. Палладина, 46; факс: (044) 424-02-64

Конденсацией 2,6-ди-трет-бутилфенола с формальдегидом и аминами различного строения синтезированы основания Манниха, которые являются потенциальными ингибиторами окисления высокотемпературных смазочных материалов, в том числе комплексных литиевых смазок (cLi-смазок). Кинетические параметры ингибированного окисления cLi-смазок свидетельствуют о том, что полученные соединения эффективно тормозят окислительные преобразования. Среди исследованных ингибиторов определены наиболее перспективные и рекомендованы к применению в рецептурах новых cLi-смазок.

## Mannich's bases as oxidation inhibitors for lithium complex greases

L.V. Zheleznyy, V.V. Butovets, L.M. Kostyuk, I.M. Vasylkevych, S.S. Shamkina

Ukrainian Scientific and Research Institute for Crude Oil Refining Industry "MASMA",  
46, Acad.Palladin av., Kyiv, 03142, Ukraine, Fax: (044) 424-02-64

Mannich's bases as potential oxidation inhibitors for high temperature lubricating materials including Lithium complex greases (cLi-greases) have been synthesized by 2,6-di-tret-butylphenol condensation with formaldehyde and amines of a different structures. Kinetic parameters of the inhibited cLi-greases oxidation evidenced that the compounds obtained effectively hindered oxidative transformations. Among the investigated inhibitors the most perspective ones have been determined and recommended for application in formulations of new cLi-greases.

## Вплив стеричних факторів на селективність окиснення альдегідів $C_2-C_6$ у розчинах кластеру $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$

Н.С. Караман<sup>а</sup>, В.Л. Старчевський<sup>а</sup>, С.Л. Гладій<sup>б</sup>, М.К. Старчевський<sup>б</sup>, Ю.А. Паздерський<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Національний університет "Львівська політехніка",

Україна, 79646 Львів, пл. Святого Юра, 3/4; факс (0322) 74-10-91;

<sup>б</sup>Бориславський НДІ "Синтез",

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

Досліджено окиснення аліфатичних альдегідів  $C_2-C_6$  киснем у розчинах гігантського кластеру  $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ . Показано, що зі збільшенням вуглеводневого ланцюга зменшуються загальна швидкість окиснення, вихід ангідридів та збільшується вихід кислот. Отримані результати пояснено здатністю лігандної оболонки кластеру контролювати об'єм та конфігурацію субстратів, які атакують з об'єму ацильну частинку, координовану на поверхні металоядра.

Рідкофазне окиснення альдегідів, каталізоване іонами чи комплексами перехідних металів, як правило, відбувається за радикальним механізмом з утворенням карбонових кислот та ангідридів [1]. Однак у розчинах гігантських кластерів паладію, які є ефективними каталізаторами обриву ланцюгів [2, 3], цей процес здійснюється за гетеролітичним механізмом [4, 5].

Поверхня металоядра гігантських кластерів паладію екранована об'ємними фенантроліновими лігандами [6, 7]. Тому можна було чекати, що у разі використання як реагентів речовин одного гомологічного ряду з різними об'ємами молекул, наприклад аліфатичних альдегідів  $C_2-C_6$ , під час переходу від реагентів з меншим об'ємом молекул до реагентів з більшим об'ємом молекул буде змінюватися не лише загальна швидкість перетворень, а й їх селективність. Експериментальна перевірка таких припущень є метою цієї роботи.

Методики синтезу кластера паладію  $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$  та проведення експерименту наведені у працях [4–7].

Наші експерименти показали (таблиця), що альдегіди  $C_2-C_6$  за температури 303 К і тиску 0,1 МПа окиснюються  $O_2$  у розчинах кластеру  $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$  з утворенням відповідних кислот та ангідридів у разі етаналю й пропаналю та карбонових кислот під час окиснення альдегідів  $C_4-C_6$ .

Швидкості окиснення альдегідів  $C_3-C_6$  помітно менші від швидкості окиснення ацетальдегіду (таблиця). Зі збільшенням довжини ланцюга альдегіду також дещо зростає вихід продуктів окиснювального декарбонілювання альдегідів. Слід зазначити, що основними продуктами перетворення ацетальдегіду є оцтова кислота та оцтовий ангідрид. У разі пропаналю вміст ангідриду зменшується, а під час окиснення бутаналю та ізовалеріанового альдегіду утворюються лише відповідні кислоти.

Таким чином, подовження вуглеводневого ланцюга збільшує вихід кислот і зменшує кількість ангідридів у продуктах окиснення.

Очевидно, що лігандна оболонка кластеру контролює певною мірою розміри і конфігурацію субстрату, так що об'ємні молекули мають значно менші шанси проникнути на поверхню металоядра.

У газовій фазі виявлено  $CO_2$  та ненасичені вуглеводні з довжиною ланцюга на один атом вуглецю меншого, ніж у вихідного альдегіду. Поряд з олефінами у процесі окиснення альдегідів  $C_3-C_6$  в продуктах реакції знайдено невелику кількість насичених вуглеводнів  $C_2-C_6$ . При окисненні пропаналю та бутаналю утворюються відповідно етилен і пропілен, а також етан і пропан у невеликій кількості.

Важких побічних продуктів (олігомеризації чи осмолення проміжних речовин), що є звичайними у радикально-окиснювальних процесах, не виявлено взагалі.

Мольне співвідношення 1:1 між кількістю  $CO_2$  та вуглеводнів, які утворилися, вказує на те, що згадані продукти виникають в основному в результаті розриву зв'язку вуглець–вуглець вихідного альдегіду. Тобто діоксид вуглецю утворюється деградуванням молекули вихідного спирту з розривом зв'язку C–C, але не є наслідком глибокого окиснення.

Кінцевий склад продуктів окиснення ацетальдегіду в усіх випадках узгоджується з механізмом, згідно з яким залежно від субстрату, який атакує з реакційного об'єму локалізовану на поверхні кластеру частинку  $RCH_2C^*=O$ , переважає певний продукт [8]. Так, у водних розчинах утворюється головним чином оцтова кислота, а в оцтовокислому розчині – оцтовий ангідрид.

Добре відомим є факт, що атоми паладію мають високу спорідненість до молекул CO і H [7]. У нашому випадку продукти дисоціації ацильного фрагменту мі-

Окиснення аліфатичних альдегідів C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> киснем у присутності кластеру Pd<sub>561</sub>Phen<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub> (303 К, 0,1 МПа). [H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> = 0,06 моль/дм<sup>3</sup>

Субстрат, моль/дм <sup>3</sup>	[Кластер] С·10 <sup>5</sup> , моль/дм <sup>3</sup>	V <sub>0</sub> ·10 <sup>3</sup> моль/(дм <sup>3</sup> ·с)	Тривалість реакції, хв	Склад реакційного середовища	
				Продукти	С·10 <sup>3</sup> , моль/дм <sup>3</sup>
Етаналь, 1,36	7,03	2,51	120	CH <sub>3</sub> COOH	38
				(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	252
				H <sub>2</sub> O	253
				CO <sub>2</sub>	–
				CH <sub>4</sub>	–
Етаналь, 1,39 за 313 К	7,01	4,89	70	CH <sub>3</sub> COOH	44
				(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	246
				H <sub>2</sub> O	248
				CO <sub>2</sub>	2
				CH <sub>4</sub>	2
<i>n</i> -Пропаналь, 1,35	7,04	1,97	120	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	109
				(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO) <sub>2</sub> O	111
				H <sub>2</sub> O	113
				CO <sub>2</sub>	4
				C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3
				C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1
<i>n</i> -Бутаналь, 1,42	7,17	1,55	140	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	123
				(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO) <sub>2</sub> O	5
				H <sub>2</sub> O	6
				CO <sub>2</sub>	6
				C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5
				C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1
<i>ізо</i> -Бутаналь, 1,38	7,17	1,55	140	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	104
				<i>i</i> -(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO) <sub>2</sub> O	–
				H <sub>2</sub> O	5
				CO <sub>2</sub>	7
				C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5
				C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2
<i>ізо</i> -Валеріановий альдегід, 1,39	7,03	1,2	180	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	80,3
				<i>i</i> -(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO) <sub>2</sub> O	–
				H <sub>2</sub> O	6
				CO <sub>2</sub>	7
				C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	5
				C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1
<i>n</i> -Гексаналь, 1,41	7,12	0,83	200	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	64,8
				(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CO) <sub>2</sub> O	–
				H <sub>2</sub> O	4
				CO <sub>2</sub>	7
				C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	6
				C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1

Примітка. V<sub>0</sub> – початкова швидкість поглинання кисню.

цно зв'язані з поверхнею Pd і за м'яких умов каталізу гігантськими кластерами паладію рівновага такої дисоціації сильно зміщена вліво. Однак за наявності кисню у системі молекули CO і H легко знімаються з поверхні, перетворюються у CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O. Тоді вуглеводневий фрагмент десорбується з утворенням олефіну або частково алкану як результат перенесення до вуглеводневого фрагменту гідридної частинки. Оскільки окиснення гідрид-іонів є значно швидшим процесом, ніж рекомбінація, вихід алканів невисокий. Утворення ангідридів є ще одним унікальним фактом каталізованого гігантськими кластерами паладію окиснення альдегідів. Карбонова кислота, яка вважається звичним продуктом під час окиснення етаналу та пропаналу, утворюється у меншій кількості порівняно з ангідридом.

Отже, одержані нами результати засвідчують, що зі збільшенням вуглецевого ланцюга у молекулах альдегідів зменшуються загальна швидкість окиснення та вихід ангідридів, але збільшується вихід карбонових кислот.

1. Маслов С.А., Блюмберг Э.А., *Успехи химии*, 1976, 45 (2), 303–328.
2. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н. и др., *Каталіз і нефтехімія*, 2001, (7), 17.
3. Ковтун Г.О., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н. и др., *Доп. НАН України*, 2001, (8), 133–137.
4. Старчевский М.К., Гладий С.Л., Ластовяк Я.В. и др., *Докл. РАН*, 1995, 342 (6), 772–775.
5. Старчевский М.К., Гладий С.Л., Ластовяк Я.В. и др., *Кинетика и катализ*, 1996, 37 (3), 408–415.
6. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., *Успехи химии*, 1990, 59 (12), 1931–1959.
7. Moiseev I.I., Stromnova T.A., Vargaftik M.N., *J. Mol. Catal.*, 1994, (86), 71–94.
8. Starchevsky M.K., Hladiy S.L., Pazdersky Y.A., *Ibid.*, 1999, (146), 229–236.

Надійшла до редакції 05.01.2004 р.

## Влияние стерических факторов на селективность окисления альдегидов C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> в растворах кластера Pd<sub>561</sub>Phen<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub>

Н.С. Караман<sup>а</sup>, В.Л. Старчевский<sup>а</sup>, С.Л. Гладий<sup>б</sup>, М.К. Старчевский<sup>б</sup>, Ю.А. Паздерский<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Национальный университет "Львовская политехника",  
Украина, 79646 Львов, пл. Святого Юра, 3/4; факс (0322) 74-10-91;  
<sup>б</sup>Бориславский НИИ "Синтез",  
Украина, 82300 Борислав, ул. Трускавецкая, 125; факс (03248) 4-13-69

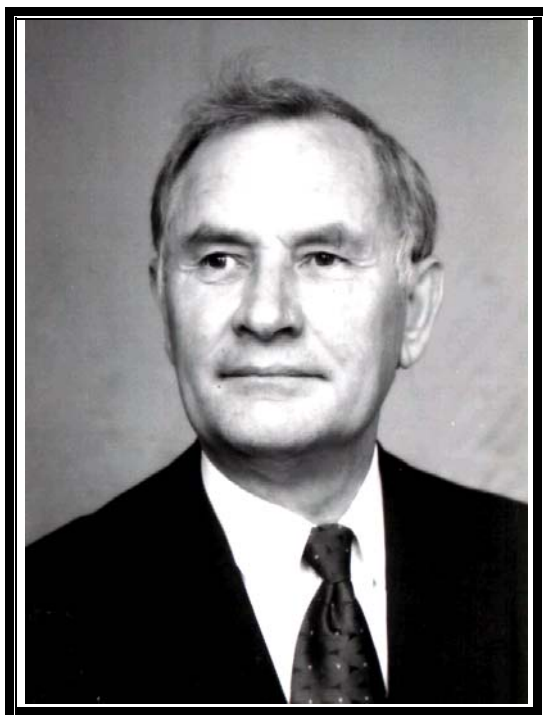
Исследовано окисление алифатических альдегидов C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> кислородом в растворах кластера Pd<sub>561</sub>Phen<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub>. Показано, что при увеличении углеводородной цепи уменьшаются общая скорость окисления, выход ангидридов и увеличивается выход кислот. Полученные результаты объяснены способностью лигандной оболочки кластера контролировать объем и конфигурацию субстратов, которые атакуют с объема ацильную частицу, координированную на поверхности металлоядра.

## The influence of the steric factors on the selectivity of the oxidation of aliphatic aldehydes C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> in Pd<sub>561</sub>Phen<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub> cluster solutions

N.S. Karaman<sup>a</sup>, V.L. Starchevsky<sup>a</sup>, S.L. Hladiy<sup>b</sup>, M.K. Starchevsky<sup>b</sup>, Yu.A. Pazdersky<sup>b</sup>

<sup>a</sup>National University "Lvivska Polytekhnik",  
3/4, Sviaty Yura sq., 79646 Lviv, Ukraine, Fax: (0322) 74-10-91  
<sup>b</sup>"Syntez" Boryslav Research Institute,  
125, Truskavetska, 82300 Boryslav, Ukraine, Fax: (03248) 4-13-69

The aliphatic aldehydes C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> by oxidation in large scale cluster Pd<sub>561</sub>Phen<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub> solution has been investigated. It has been shown that while carbohydrate chain extends, oxidation rate decelerates, anhydride output reduces, acids output increases. The results obtained can be explained by the possibility of cluster ligand shell to control the volume and configuration of substrates attacking from the volume the acyl particle, coordinated on metalnucleus surface.



## **БОБОНИЧ Федір Михайлович**

**(12.10.1943 – 08.07.2004)**

8 липня 2004 р. передчасно пішов із життя завідувач лабораторії цеолітних композитних матеріалів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, лауреат премії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, доктор хімічних наук Федір Михайлович Бобонич.

Ф.М. Бобонич народився 12 жовтня 1943 р. у с. Вучково Міжгірського р-ну Закарпатської обл. У 1969 р. закінчив хімічний факультет Ужгородського державного університету. В тому ж році розпочав свою трудову діяльність в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, де пройшов шлях від аспіранта до завідувача лабораторії, члена вченої ради Інституту та спеціалізованої вченої ради при Інституті.

Ф.М. Бобонич був визнаним спеціалістом в галузі фізичної хімії сорбційних процесів. Його роботи, присвячені термодинаміці іонного обміну, закономірностям синтезу цеолітів, зв'язкам їх хімічного складу та структури з фізико-хімічними та каталітичними властивостями, хімічному та структурному модифікуванню природних цеолітів, широко відомі як в Україні, так і поза її межами.

Ф.М. Бобоничем було встановлено кількісний зв'язок між параметрами пористої структури цеолітів та їх хімічним складом; виявлено закономірності зміни термостійкості цеолітних кристалів залежно від їх катіонної густини та природи обмінних катіонів; з'ясовано зв'язок між хімічним складом цеолітів, їх обмінною ємністю та селективністю обміну однозарядних і двозарядних катіонів; встановлено визначальну роль міжфазного переносу води та вільної енергії гідратації обмінних катіонів і цеолітних кристалів у іонообмінній активації цеолітів. Ним було запропоновано методи розрахунку ізотерм і теплот адсорбції різних класів молекул за даними хімічного складу та щільності каркасу цеолітів і хімічної будови сорбтивів; виявлено загальні закономірності кристалізації алюмосилікатних гелів з утворенням цеолітів при варіюванні природи та концентрації луку в реакційній суміші. Під його керівництвом було розроблено способи одержання на основі природних цеолітів каталізаторів промислово важливих процесів гідроізомеризації *n*-гексану, селективного відновлення оксидів азоту, знешкодження викидів озону.

Ф.М. Бобонич – автор понад 150 наукових праць, авторських свідоцтв і патентів на винаходи. Поряд з плідною науковою діяльністю Ф.М. Бобонич вів активну науково-організаційну роботу, з 1997 р. до останніх днів був ученим секретарем спеціалізованої вченої ради при Інституті, членом редколегії збірника “Катализ и нефтехимия”, суттєву увагу приділяв вихованню молодого наукової зміни.

Усі, хто знав Ф.М. Бобонича, любили й поважали його за глибокі професійні знання, гідність і добropорядність, щирість і мудрість, вміння толерантно працювати з людьми.

Світла пам'ять про Ф.М. Бобонича назавжди збережеться в серцях його колег, учнів і друзів.



## ГАЛИЧ Петр Николаевич

(12.07.1923 – 13.01.2005)

13 января 2005 г. скончался известный ученый, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Украины Петр Николаевич Галич – один из ведущих сотрудников Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины. С кончиной Петра Николаевича мы потеряли замечательного человека, выдающегося специалиста в области нефтехимии, инициатора и одного из создателей нового направления в физической химии – адсорбция и катализ углеводов нефти на цеолитах.

Петр Николаевич родился 12 июля 1923 г. в с. Глинск Глинского р-на Сумской обл. в крестьянской семье. После окончания в 1951 г. нефтяного факультета Львовского политехнического института, а в 1954 г. – аспирантуры при Институте нефти, успешно защитил кандидатскую диссертацию и до 1959 г. работал в Институте нефти АН СССР (г. Москва) вначале в должности старшего научного сотрудника, а затем заместителя заведующего лабораторией высокомолекулярных соединений нефти. Исследования московского периода творческой деятельности Петра Николаевича, посвященные изучению строения высокомолекулярных компонентов нефти, механизма смоло- и асфальтообразования в процессах старения дизельных топлив и производстве битумов, были успешно внедрены на Одесском НПЗ в 1957 г.

Основная трудовая деятельность Петра Николаевича прошла в г. Киеве, куда он приехал на работу в Институт химии высокомолекулярных соединений и где стал заместителем руководителя Сектора нефтехимии. С 1963 по 1989 г. Петр Николаевич возглавлял отдел, научное направление которого связано с катализом в нефтехимии. Практические и теоретические обобщения пионерских исследований по каталитическому превращению и разделению углеводов на цеолитах различной природы стали основой докторской диссертации П.Н. Галича на тему: “Разделение и каталитическое превращение углеводов на цеолитах”, защищенной в 1970 г., и оригинальных отечественных процессов выделения *n*-алканов из бензиновых и дизельных топлив. Последующие годы творческий потенциал Петра Николаевича был сосредоточен на развитии цеолитного катализа в нефтехимии. Результатом выполненных исследований стала разработка цеолитных катализаторов для многотоннажных нефтехимических процессов – алкилирования изопарафиновых и ароматических углеводов, изомеризации *n*-алканов, получения *o*-алкилфенолов для производства присадок к моторным топливам. Наибольший резонанс в научном мире имела открытая П.Н. Галичем с сотрудниками каталитическая реакция алкилирования метилзамещенных ароматических углеводов метанолом в боковую цепь. Это определило новые возможности получения ценных винил- и этилзамещенных ароматических углеводов из доступного нефте- и углехимического сырья.

Коллеги и ученики знали Петра Николаевича как очень активного, деятельного человека, который щедро делился своими научными замыслами. Отзывчивый, чуткий учитель, он всегда был готов помочь и начинающему и опытному исследователю в решении научных проблем. Под руководством Петра Николаевича выполнено и защищено 25 кандидатских и 4 докторских диссертации, он автор 300 научных статей и 48 изобретений. Основы катализа на цеолитах, заложенные П.Н. Галичем, успешно развиваются в работах его учеников.

П.Н. Галич активно занимался научно-организационной деятельностью: он входил в состав редколлегии журнала “Нефтехимия”, был научным редактором сборника “Катализ и нефтехимия”, членом ученых советов институтов физической химии, биоорганической химии и нефтехимии.

Плодотворная работа Петра Николаевича была отмечена премией им. Л.В. Писаржевского и званием “Заслуженный деятель науки и техники Украины”.

Светлая память о Петре Николаевиче Галиче – талантливом ученом и прекрасном человеке – навсегда сохранится в сердцах его учеников, последователей и всех, кто его знал.