

# Метатезис олефинов – прошлое, настоящее, будущее

В.И. Кашиковский, А.А. Григорьев

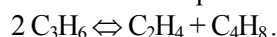
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573–25–52

В статье обобщены литературные наработки по одной из наиболее интересных химических реакций – метатезису олефинов. Приведены основные типы реакций метатезиса, примеры промышленного применения. Отмечены перспективы его развития.

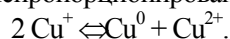
Получение большинства промышленно важных химических продуктов основано на использовании каталитических процессов. Особое место среди них принадлежит метатезису олефинов, благодаря которому можно получать множество полезных продуктов: от простых углеводородов с ненасыщенными связями, до биологически-активных соединений – ферромоннов насекомых и регуляторов роста растений, т.е. соединений, синтезировать которые другими способами очень сложно или вообще невозможно.

Впервые о метатезисе олефинов сообщили еще в 1931 г. V. Schneider и P. Frolich [1], которые наблюдали образование этилена и бутилена-2 при пиролизе пропилена при 725 °С.

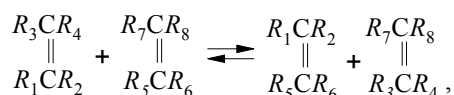
В 1964 г. сотрудники американской фирмы “Phillips Petroleum” R. Banks и G. Baily [2] впервые описали каталитическую реакцию метатезиса пропилена с образованием эквимольной смеси бутилена-2 и этилена:



Ее назвали диспропорционированием олефинов из-за формального сходства этой реакции с классическим диспропорционированием зарядов в металлах:



Это определение не совсем удачно по следующим причинам. Во-первых, известны диспропорционирование алкильных групп ароматических углеводородов и диспропорционирование водорода между молекулами углеводородов различной степени ненасыщенности. Во-вторых, реакция диспропорционирования олефинов не всегда отвечает уравнению  $2 \text{A} \Rightarrow \text{B} + \text{C}$ , она имеет более общий характер и состоит в обмене алкилиденными группами:



где R – атом водорода, углеводородный остаток, функциональная группа или фрагмент полимерной цепи.

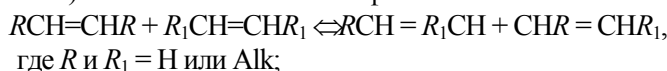
Эти противоречия привели к появлению других терминологических обозначений приведенной реакции: метатезис, дисмутация, пералкилиденирование. Кроме того, для реакций высших олефинов с этиленом или пропиленом признаны термины “этенотиз” и “пропенотиз” соответственно. В дальнейшем для упрощения изложения материала

будем придерживаться единой терминологии (за исключением языка оригинала) – метатезис – для индивидуальных и кометатезис – для реакций с двумя ненасыщенными соединениями.

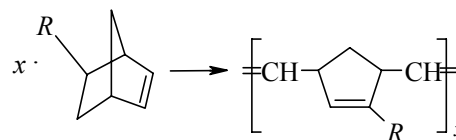
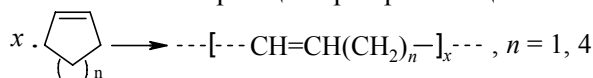
Открытие реакции метатезиса стало значительным событием в химии, поскольку появилась возможность селективно преобразовывать одни олефины в другие большей или меньшей молекулярной массы. С этого момента началось интенсивное исследование возможностей метатезиса, которое сопровождалось не только наработкой серьезных теоретических и практических результатов, но и стимулировало развитие работ в области каталитических реакций различных углеводородов. Практически каждый год по мере развития метатезиса знаменовался значительным событием, расширявшим представления об этой реакции и пополнявшим знания в области гомо- и гетерогенного катализа [3–32].

Накопленный экспериментальный и теоретический материал позволил выделить несколько видов метатезиса, различающихся по природе исходных компонентов и продуктов реакции:

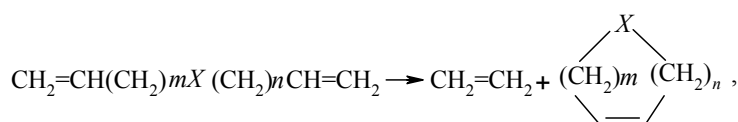
1) метатезис линейных олефинов:



2) ROMP – (ring opening metathesis polymerisation) – метатезисная полимеризация с раскрытием цикла:

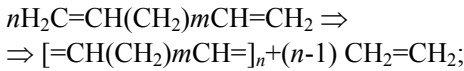


3) RCM – (ring closing metathesis) – метатезис с замыканием цепи (циклизация):

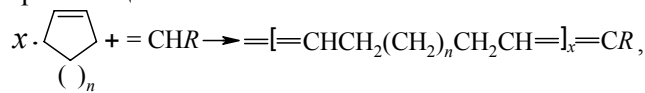


где  $X = \text{CH}_2, \text{O}, \text{—C—O—}, \text{—C—O—C—}$  и т.д.;

4) ADMET – (acyclic diolefin metathesis, cross metathesis) – метатезис ациклических  $\alpha, \omega$ -диенов, кросс-метатезис:

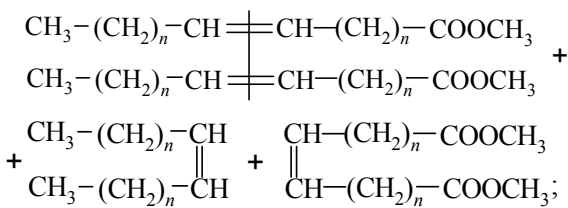


5) ROM – (ring opening metathesis) – метатезис с раскрытием цикла:

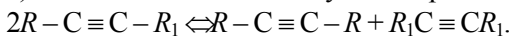


где  $n = 1, 3-8, 0; R = \text{Alk}, \text{H};$

6) метатезис олефинов с функциональными группами:



7) метатезис ацетиленовых углеводородов:

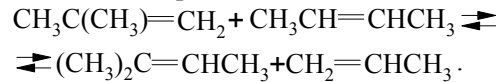


### Метатезис линейных олефинов

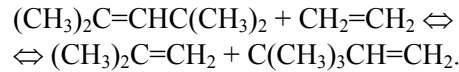
Как отмечалось, первыми объектами исследований, связанными с метатезисом, были линейные олефины, поэтому данная реакция с их участием наиболее изучена. Уже в ранних работах пришли к выводу о том, что продуктивнее всего метатезис протекает для линейных  $\alpha$ -олефинов, и в частности для пропилена. Возможно, именно этот факт обусловил разработку первого промышленного процесса – триолефина, который предназначен для получения из пропилена равновесной смеси бутилена-2 и этилена. Его практическое значение чрезвычайно велико из-за возможности вовлечения в квалифицированную переработку пропиленовой фракции из установок пиролиза и каталитического крекинга при относительной простоте технологического оформления, возможности термодинамического контроля, незначительного выделения тепла, несложного процесса разделения продуктов реакции. Заслуживает внимания и такое направление, как транспортировка сжиженного пропилена в отдаленные от нефтеперерабатывающих заводов регионы с последующим превращением его в бутилен-2 и этилен на месте потребления при относительно небольших капитальных затратах.

Наличие в  $\alpha$ -олефине алкильного заместителя в положении 2 существенно изменяет его способность к метатезису. Например, в случае изобутилена основные ожидаемые продукты – 2,3-диметилбутилен и этилен – образуются в небольшом количестве [33]. Однако сометатезис изобутилена с бутиленом-2 или пропиленом используют для получения изопентена – сырья для

производства изопрена:



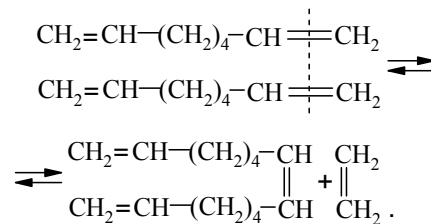
$\beta$ -олефины легко вступают в реакцию метатезиса и сометатезиса как на твердых, так и на жидких катализаторах. При использовании этилена продуктами метатезиса является изобутилен и неогексен, последний – полупродукт при производстве синтетического мускуса:



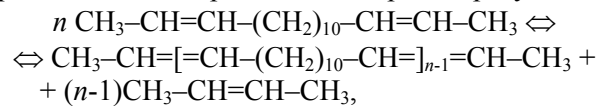
Метатезис  $\alpha, \omega$ -диолефинов может протекать через внутри- или межмолекулярное взаимодействие. В первом случае при благоприятных стерических и термодинамических параметрах образуются устойчивые циклы. Так, при метатезисе 1,7-октадиена равновесие полностью сдвинуто в сторону циклогексена (ЦГн) и этилена:



В случае межмолекулярного метатезиса образуются симметричный триен и этилен:



В дальнейшем протекание этой реакции может привести к олигомерным и полимерным продуктам:



где  $n = 150-200$ .

### Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP)

ROMP – это процесс, приводящий к образованию полимеров с сохраненной ненасыщенностью исходного циклоолефина (ЦО).

Значительная часть опубликованных работ относительно ROMP посвящена полимеризации циклопентена (ЦП), что обусловлено рядом уникальных свойств образованных полимеров. Так, полипентенамер с *транс*-конфигурацией двойных связей (ТПМ) по комплексу свойств близок к натуральному каучуку, способен кристаллизоваться при растяжении, имеет хорошие технологические свойства, обладает способностью к наполнению большим количеством сажи и минерального масла и может быть использован, например, для изготовления протекторных резин [34]. В отличие от ТПМ, для *цис*-полипентенамера (ЦПМ) не характерны такие высокие физико-механические показатели, однако он представляет интерес как морозостойкий каучук. Во многих работах отмечено, что полипентенамер нельзя получить с количественным вы-

ходом, тогда как полимеризация циклооктена, циклододецена и других ЦО проходит с выходами, близкими к 100 %. Авторы работы [35] сообщают, что при объемной доле ЦП в исходной смеси и температуре 0 °С максимальный выход полимера составляет 75 %, а, по данным J. Herrisson [36], полимеризация ЦП при его начальной объемной доле ниже 10 % и комнатной температуре вообще не происходит.

Равновесие в системе ТПМ–ЦП детально изучено E. Ofstead и N. Calderon [37], которые установили существование граничных выходов полимера для каждой исходной концентрации ЦП, зависящих только от температуры полимеризации.

До последнего времени, несмотря на неоднократные попытки, не удавалось провести РОМР ЦГн с получением высокомолекулярных полимеров. Существует, между тем, несколько косвенных доказательств того, что он подвержен метатезисной полимеризации. Так, если 5 М раствор ЦГн в толуоле при 25 °С добавить к раствору  $WCl_6/Me_4Sn$  и затем охладить до -77 °С, то наблюдается 12 %-я конверсия ЦГн. Однако повышение температуры до 25 °С возвращает смесь к исходному состоянию [38].

При сополимеризации ЦГн с норборненом в толуоле при 25 °С около 5 % ЦГн реагирует с образованием сополимера, что было доказано наличием 7,5 % 1,6-гександиола в продуктах, полученных озонолизом этого полимера [38].

Циклогептен (ЦГ) впервые был заподлицеризован G. Natta и соавт. [39]. В дальнейшем подобные исследования имели место в работах [40–46]. Во всех случаях РОМР ЦГ проходит намного медленнее полимеризации ЦП. В работе [43] показано, что в зависимости от температуры и концентрации мономера метатезисная полимеризация ЦГ может сопровождаться образованием димера или высокомолекулярного полимера. При этом отмечено существование равновесия мономер-полимер.

Полимеризация циклооктена (ЦОЕ) изучена значительно лучше благодаря большей доступности этого мономера [40, 45, 47–52], впервые она описана в работе [53].

О получении полиноненамера сообщается только в работе [54]. Авторам удалось заподлицеризовать *цис*-циклононен. К сожалению, данные о стереосоставе и молекулярной массе полученного полимера авторы не приводят.

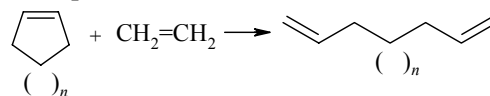
Полидеценамер синтезирован авторами работ [44, 51, 54] из циклодецена. РОМР других циклоолефинов описаны в работах [55–59].

Интересные результаты получены при сополимеризации различных ЦО. Соплимеры ЦП с ЦГ и ЦОЕ с циклододекатриеном (ЦДД) синтезированы авторами работы [60]. Показано, что первые два сополимера обогащены звеньями, полученными при раскрытии ЦП, а третий – звеньями ЦОЕ. Соплимеры ЦП с ЦОЕ

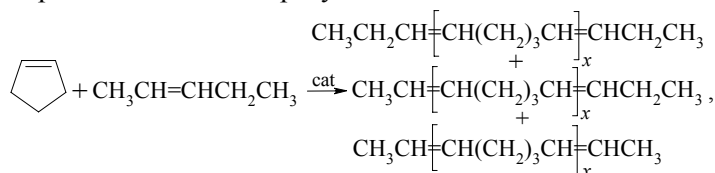
также были получены J.-P. Arlie и соавт. [61], однако эти результаты существенно отличаются от приведенных в работе [60], что можно, очевидно, объяснить разной степенью конверсии мономеров. При эквимолекулярном исходном соотношении мономеров и конверсиях, близких к равновесным, для сополимера будет характерно меньшее содержание  $C_5$ -звеньев, а при небольших – наоборот, большее.

В работе [62] была определена относительная реакционная способность некоторых пар ЦО при сополимеризации, что позволило разместить их по активности в реакции сополимеризации в следующий ряд: ЦОЕ > ЦП > циклооктадиен > ЦДД.

Перспективным направлением, на которое следует обратить внимание, является сометатезис ЦО с линейными олефинами. Первой работой в этом направлении стал патент 1966 г. фирмы "Phillips Petroleum Company" [7], в котором описывается метатезис ЦП и ЦОЕ с этиленом при температуре 125 °С и давлении этилена 6,9 МПа с образованием  $\alpha,\omega$ -диенов:



В 1971 г. опубликована одна из первых научных работ, посвященных сометатезису ЦО с линейными олефинами [14]. В ней рассмотрен сометатезис ЦП, ЦГн, ЦОЕ, циклооктадиена и циклододекатриена с внутренними и  $\alpha$ -олефинами. Показано, что при сометатезисе ЦП с 2-пентеном полученные продукты можно условно объединить в триады. Два из них имеют симметричное строение, один – несимметричное. При этом каждому встраиванию в цепь ЦП отвечает именно три сометатезисных продукта:

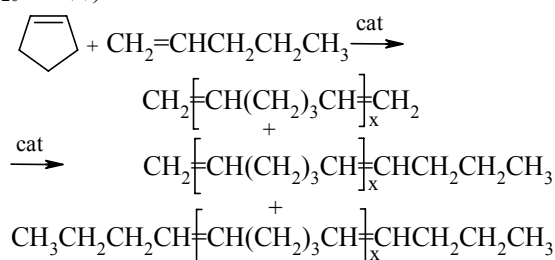


где  $X = 1, 2, 3$ .

Установлено [14], что в триаде мольное соотношение продуктов остается приблизительно постоянным и составляет 1 : 2 : 1, а между триадами оно приблизительно равно 16 : 8 : 4. Такое же соотношение сометатезисных продуктов в триадах было получено для пар ЦОЕ/2-пентен, ЦП/2-гексен и ЦП/3-гептен, а в случае пары ЦГн/2-пентен сометатезис практически не происходил. Важно то, что при низких конверсиях ЦО в продуктах реакции практически отсутствовали продукты гомометатезиса несимметричного олефина.

Сометатезис ЦОЕ с  $\alpha$ -олефинами приводит к другим соотношениям внутри триад. Так, при сометатезисе ЦОЕ с 1-пентеном при невысокой конверсии ЦОЕ образуются только первые две триады, причем первая из них по мольному содержанию в 6 раз превосходит вторую, а соотношение внутри триады составляет приблизительно 1 : 20 : 1.

Исследован [63] сометатезис ЦО с внутренними олефинами. Так, сометатезис ЦОЕ с 2-гексеном при температуре 0 °С привел к соотношению продуктов C<sub>12,2</sub>, C<sub>14,2</sub> и C<sub>16,2</sub>, равному приблизительно 1 : 4 : 1, при экстраполяции результатов к нулевой конверсии. Влияние температуры и мольного соотношения исходных реагентов на селективность сометатезиса ЦП с 1-пентеном было изучено в работе [63]. Показано, что со снижением температуры увеличивается содержание несимметричных продуктов (ряд А: C<sub>10</sub>, C<sub>15</sub> и C<sub>20</sub> и т. д.):



где X = 1, 2, 3.

Описан [64] сометатезис ЦОЕ с 1-гексеном. Сообщается, что при температуре 25 °С и конверсии ЦОЕ 70 % образуется смесь изомерных 1,9-тетрадекадиенов стереосостава – *цис* : *транс* = 45 : 55 %.

Хотя количество работ по сометатезису ЦО невелико, а результаты по стереоселективности практически отсутствуют, сометатезис ЦО с линейными олефинами является достаточно перспективным методом для получения различных природных соединений [65–69].

#### Метатезис с замыканием цикла

Первым сообщением о метатезисе с замыканием цикла (RCM) была работа E. Zuech и соавт. [70], в которой описан RCM 1,7-октадиена. Большинство проведенных исследований посвящено синтезам природных соединений. Следует отметить, что RCM только недавно стал эффективной стратегией в тонком органическом синтезе и начал интенсивно использоваться для получения широкого спектра функциональных макроциклических биологически активных природных соединений [62, 71, 72], хотя о первом примере подобного синтеза было сообщено еще в 1980 г. D. Villemin [60].

Широкий перечень макроциклических соединений, полученных с помощью RCM из нециклических предшественников, позволяет рассматривать такую стратегию как перспективную и конкурентоспособную по отношению к классическим подходам тонкого органического синтеза [73]. Ярким примером метатезисной макроциклизации диенов является процесс получения 16-членного лактона, являющегося олефиновым предшественником экзальтолида – насыщенного лактона, ценного ингредиента парфюмерной промышленности [74].

Несколькими группами исследователей на основе RCM были синтезированы биологически активный природный антиканцероген эпителин и его производ-

ные. Первыми о синтезе макроциклического скелета эпителина сообщили авторы работ [75, 76]. D. Meng и соавт. синтезировали большое количество производных эпителина и провели их биологические испытания [77].

В одной из работ [78] рассмотрено использование RCM для синтеза C-бутенилсвязанных гомо- или гетеродисахаридов. Использование предварительного связывания двух различных молекул сахаридов с помощью, например глутарового, сукцинового или фталевого ангидридов и дальнейшая внутримолекулярная циклизация аллильных дисахаридов позволяют получать целевой продукт с высокой селективностью.

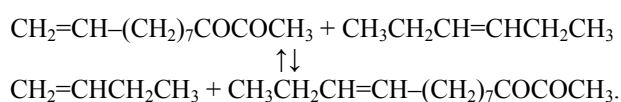
Интересные результаты были получены при макроциклизации α,ω-диеновых эфиров. Результатом такого процесса RCM является смесь стереоизомеров краун-эфиров с соотношением *цис* : *транс* = 38 : 62, хотя при определенных условиях можно получить только *цис*-изомер с практически количественным выходом [79].

Недавно для формирования бициклических систем был предложен новый подход, согласно которому метатезисное раскрытие кольца ЦО, содержащего две алкенильные боковые группы, чередуется с RCM так называемым тандемным способом [80]. При этом реакция *бис*(алкенильных) эфиров позволяет получать соответствующие бициклические продукты с хорошим выходом. Для слабонапряженных 6–8-членных циклоолефиновых систем часто наблюдается конкурентный межмолекулярный метатезис. Этого нежелательного направления удается избежать проведением реакций в разбавленных растворах или с использованием субстратов, имеющих заместитель в β-положении по отношению к двойной связи в боковой цепи [80]. Такой подход обеспечивает возможность проведения синтеза интересных соединений методом, отличающимся от традиционных методов органической химии.

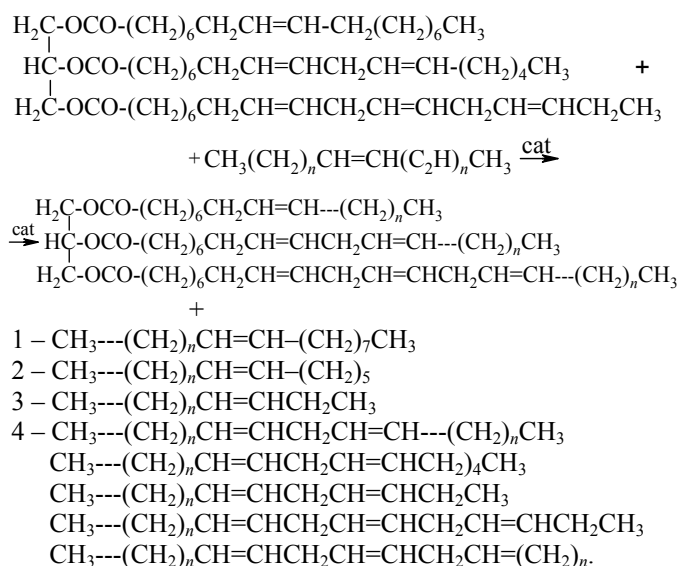
Получивший общее признание процесс RCM переживает своеобразный “бум”, о чем свидетельствует достаточно большое количество работ [81–88].

#### Метатезис ациклических α,ω-диенов, кросс-метатезис (ADMET)

Показательным примером метатезиса ациклических α,ω-диенов является кросс-метатезис эфиров ненасыщенных жирных кислот. Большинство промышленно выпускаемых продуктов этого типа представляет собой длинноцепочные углеводороды, содержащие 16–22 углеродных атома. Посредством кросс-метатезиса стало возможным регулирование длины углеводородной цепи с получением их более востребованных гомологов. Так, сометатезис метилолеата с 3-гексеном приводит к образованию 3-додецена и метил-9-додеценоата [89]:



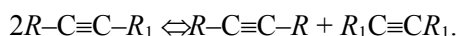




В работе [96] для сометатезиса взяты высоконасыщенные подсолнечное, соевое, рапсовое и сафлоровое масла. Созданная каталитическая трехкомпонентная система  $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2-(\text{CH}_3)_4\text{Sn}-\text{ECl}_4$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) с повышенной стабильностью к функциональным группам особенно необходима при работе с субстратами природного происхождения, являющимися сложными смесями и содержащими свободные жирные кислоты, фосфолипиды, токоферолы и другие потенциальные для каталитических систем метатезиса яды. Такой подход позволяет получить высокие конверсии масел без их предварительной очистки.

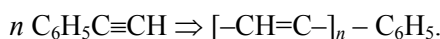
### Метатезис ацетиленовых углеводородов

Метатезис ацетиленов (пропин, бутин-1, пентин-2, гексин-3, 1-фенилбутин-1) достаточно хорошо изучен [33] (ссылки на первоисточники приведены в работе [33]). По аналогии с олефинами метатезис ацетиленовых углеводородов протекает через полный разрыв и образование новых тройных связей  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ :

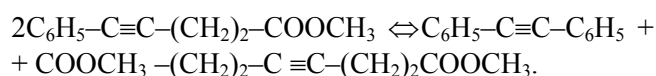


В случае  $\beta$ -алкинов реакция проходит до 50 % конверсии, а для  $\alpha$ -алкинов – всего до  $\approx 10$  % через конкурирующие реакции тримеризации в триалкилбензолы.

Фенилацетилены в присутствии W-содержащих катализаторов полимеризуются с образованием полисопряженных полимеров:



Проведено также метатезис функционализированных ацетиленов:



Раскрывая циклические ацетилены, можно получать полимеры полиеновой структуры.

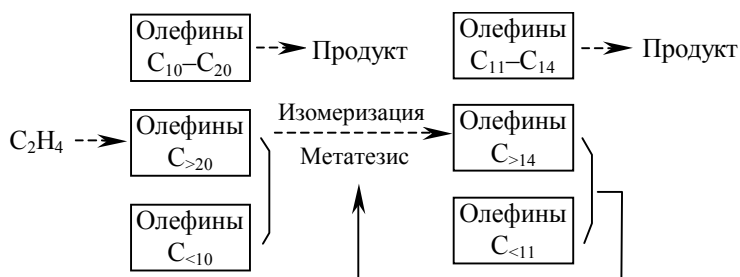
### Практическое использование реакций метатезиса

На сегодняшний день существует несколько промышленных процессов, основанных на реакции метатезиса разных олефинов.

1. Практически сразу после первых сообщений об открытии реакции метатезиса она нашла практическое воплощение в процессе “Philips–Triolefin”. В Канаде была построена промышленная установка мощностью 50 000 т/год для получения этилена и бутилена-2 высокой чистоты метатезисом пропилена. Процесс проводили с рециклом последнего в проточном реакторе при 325 °С и давлении 3 МПа на катализаторе  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ , который обеспечивал практически равновесную конверсию пропилена (40–43 %). Из-за увеличения спроса на пропилен работа установки, проработавшей с 1966 по 1972 г., была остановлена, однако чрезвычайно простая и гибкая технологическая схема этого процесса позволяет легко организовать производство в районах, где есть дешевый пропилен и потребность в бутиленах.

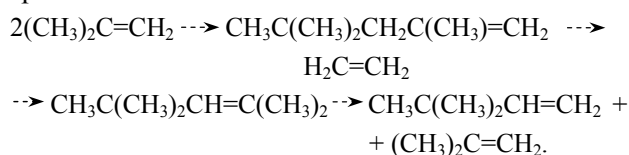
2. В 1985 г. фирмой “Liondel Petrochemical Co” по технологии фирмы “Phillips” был создан процесс получения пропилена из этилена и бутилена. Производство мощностью 136 000 т/год базировалось на комплексной переработке этана. Часть этилена, получаемого крекингом этана, димеризовали на жидком катализаторе до бутилена-2, который пускали на сометатезис с этиленом.

3. Наиболее мощным промышленным процессом, в котором метатезис задействован как одна из стадий, является процесс SHOP (“Shell High Olefin Process”), направленный на получение высших олефинов, которые используются при синтезе детергентов. Сначала этилен олигомеризуют в присутствии растворимого катализатора (фосфорилидные комплексы никеля) в полярном растворителе (бутандиоле) при 80–120 °С и давлении 4–7 МПа. Получают смесь  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_{4-30}$ , которые разделяют на три фракции:  $\text{C}_{4-10}$ ,  $\text{C}_{10-20}$  и  $\text{C}_{>20}$ . Средняя фракция олефинов является целевой; первую и третью смешивают и изомеризуют для получения олефинов с  $\text{C}=\text{C}$ -связями в средней части молекулы и подвергают сометатезису. В результате получают смесь олефинов, которую розганяют для выделения основной фракции  $\text{C}_{11}-\text{C}_{14}$ , а фракции  $\text{C}_{<11}$  и  $\text{C}_{>12}$  возвращают на стадии вторичной изомеризации и метатезиса. Катализаторы, используемые на этих стадиях, работают при температуре 80–140 °С и давлении 0,3–2,0 МПа. Выход целевой фракции олефинов за один проход составляет 10–15 %, а в ее состав входит 3 % разветвленных олефинов, < 0,5 % парафинов, следы ароматики и диенов. В настоящее время по этой схеме работают три завода в США, Англии, Нидерландах, где вырабатывается более 1 млн т/год высокомолекулярных олефинов и продуктов их переработки.



4. В середине 80-х годов прошлого века фирма “Shell” разработала процесс синтеза  $\alpha,\omega$ -диенов сометатезисом ЦО с этиленом (процесс FEAST). Построена промышленная установка для получения гексадиена-1,5 и декадиена-1,9 этенолизом циклооктадиена-1,5 и ЦОЕ соответственно. Для проведения реакции был выбран алюминированный катализатор, работающий при 5–20 °С и давлении 0,1–0,2 МПа. Предусматривалось также получать этенолизом циклодецена тетрадецен-1,13 и некоторые другие продукты. Получаемые  $\alpha,\omega$ -диены предназначены для синтеза душистых веществ как сшивающие сомомеры при сополимеризации и для других целей. Очевидно, из-за небольшого спроса на эти продукты установка в настоящее время законсервирована.

5. Фирма “Phillips” еще в 1969 г. построила опытную установку для синтеза неогексена из изобутена с использованием реакции метатезиса. Изобутен сначала димеризуют, получая смесь 2,4,4-триметилпентена-2 и 2,2,4-триметилпентена-1, изомеризуют С=С-связь последнего в положении 2 и проводят сометатезис 2,4,4-триметилпентена-2 с этиленом:



В этом процессе используют бифункциональный катализатор (изомеризация и метатезис)  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2/\text{MgO}$ . Начальная конверсия димера изобутилена составляет 75 % и после снижения ее до 50 % катализатор регенерируют, выжигая кокс. Селективность процесса составляет > 85 %. Изобутен, получаемый при этенолизе, возвращают на димеризацию.

Неогексен является ценным полупродуктом при получении синтетических мускусных компонентов в парфюмерии, а также при синтезе специальных детергентов. Потребность в нем оказалась значительной, и в 1980 г. в Техасе (США) была построена установка мощностью 1400 т/год.

6. Фирмой “Huls AG” разработан и запущен в производство процесс получения *транс*-полиоктенамера (ПОМ) – агента, который эффективно улучшает переработку каучуков. ПОМ, известный под торговой маркой “Vestenamer”, получают полимеризацией ЦОЕ в среде растворителя под влиянием вольфрамовых гомо-

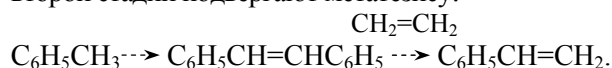
генных систем метатезиса. Основной продукт – Vestenamer-8012 – является частично кристаллическим полимером с содержанием *транс*-звеньев 80 %, молекулярной массой < 40000 и температурой плавления 51 °С, который хорошо смешивается и совулканизуется с различными каучуками. Добавка 10–15 % этого агента существенно повышает прочность сырых резиновых смесей.

7. С 1976 г. французской фирмой “CdF Chimie” (сейчас – ORKEM) начат промышленный выпуск полимера под маркой “Norsorex”, который получают при метатезисной полимеризации бициклического мономера норборнена. Процесс проводят в полярном растворителе (изопропанол, бутанол), в котором полимер нерастворим, в присутствии катализатора  $\text{RuCl}_3$ . Получаемый полимер содержит в основной цепи циклопентановые кольца и чередующиеся виниленовые группы, имеет молекулярную массу более 2 млн. Это аморфный пластик с температурой стеклования 35 °С, который при наполнении минеральными маслами превращается в каучук с температурой стеклования до -65 °С. Наполненные тонкодисперсной сажой вулканизаты Norsorex характеризуются исключительно высокой звуко- и вибропоглощающей способностью, которая сохраняется в широком интервале температур.

8. Одним из наиболее ярких достижений в области практического использования метатезиса ЦО является разработка в конце 80-х годов прошлого столетия фирмами “Hercules Inc” и “BF Goodrich” на основании доступного мономера – дициклопентадиена, образующегося при пиролизе углеводородного сырья, высококачественного конструкционного пластика (фирменные названия “Metton” и “Telene”). Это трициклический углеводород с двумя неравноценными С=С-связями – одной высокоактивной в норборненовом цикле и другой малоактивной в замещенном циклопентеновом.

Из процессов, не нашедших пока промышленного внедрения, следует отметить следующие:

1. Способ получения стирола, разрабатываемый в 70-х годах XX ст. фирмами “Monsanto”, “Gulf”, а также в СССР. На первой стадии с помощью катализаторов на основе оксидов Pb или Bi толуол окислительной димеризацией превращают в стильбен, который на второй стадии подвергают метатезису:



2. Способ получения изоамиленов сометатезисом изобутилена с пропиленом для синтеза полиизопренов (разработаны два процесса – STAP фирмы “Shell” и процесс фирмы “Phillips Petroleum”).

3. Способ получения циклогексадиена метатезисом бутадиена с последующим гидрированием и получением циклогексена (фирма “Phillips Petroleum”).

4. Способ получения транс-полипентенамера, разработанный фирмой "Bayer AG". Этот материал является каучуком, по комплексу свойств не уступает натуральному и имеет даже ряд преимуществ. Его синтезируют растворимой полимеризацией ЦП с раскрытием цикла, используя гомогенные катализаторы циглеровского типа на основе  $WCl_6$ .

5. Способ получения углеводородных компонентов, содержащих два циклонапряженных трех-, или четырехчленных углеводородных кольца, метатезисом метиленциклопропана, винилциклопропана или метиленциклобутана. При взаимодействии полученных в результате соединений с циклическими диенами (циклопентадиен или спиро-(2,4)-гепта-4,6-диен и др.) можно синтезировать высокоплотные энергоемкие углеводороды, применяемые в качестве составляющих ракетных топлив [107–109].

6. Способ получения углеводородов, содержащих трех-, или четырехчленные циклы и  $-C=C-$ связи, сомататезисом метиленциклопропана, винилциклопропана или метиленциклобутана с циклическими соединениями, например ЦП, норборненом, норборнадиеном и другими, что открывает новые возможности для использования таких углеводородов при синтезе широкого круга соединений, в том числе и биологически активных.

#### Некоторые перспективные исследования реакции метатезиса

Детальный анализ существующей ситуации приводит к выводу о следующих основных перспективных направлениях исследований в области метатезиса:

1. Поиск новых эффективных каталитических систем, в том числе на основе соединений редкоземельных элементов и исследование их свойств.

2. Использование в реакции метатезиса новых объектов, главным образом соединений с функциональными группами, содержащихся, например, в восстанавливаемом природном сырье, для получения новых материалов и малодоступных веществ.

3. Объединение в одном технологическом цикле различных процессов, включая метатезис. Так, перспективна комплексная технология квалифицированного использования низших олефинов их олигомеризацией с последующим метатезисом олигомерных продуктов для получения различных ненасыщенных углеводородных структур, ценных для дальнейших химических превращений.

Кроме того, требует существенного переосмысления вопрос инициирования реакции метатезиса методом подвода внешней энергии к реакционной системе. Так, фотохимическое инициирование приводит к возможности использования однокомпонентного катализатора, что существенно улучшает технологичность процесса. Есть все предпосылки ожидать снижения энергетического барьера реакции метатезиса с помо-

щью ультразвуковой и СВЧ-энергии. В данном контексте представляют интерес так называемые астехиометрические компоненты каталитических реакций, т. е. такие вещества, которые не входят в стехиометрию реакции, но значительно влияют на ее кинетику, селективность, механизм и т. д. Существующие наработки позволяют рассматривать такой подход как один из эффективных способов целенаправленного регулирования реакции метатезиса.

Как следует из изложенного материала, реакция метатезиса олефинов является высокоэффективным механизмом при синтезе различных углеводородов, в том числе и таких, которые синтезировать классическими методами весьма проблематично.

Авторы выражают искреннюю благодарность академику НАН Украины В.П. Кухарю за постоянный интерес к нашей работе.

1. Schneider V., Frolich P.K., *Ind. and Eng. Chem.*, 1931, **23** (12), 1405.
2. Banks R.L., Bailey G.C., *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*, 1964, **3** (3), 170.
3. Eleuterio H.S., *Ger. Pat.* 1072811, *Chem. Abstr.*, 1961, **55** (16), 16005.
4. Peters E.F., Bernard L., *Pat.* 2963447 USA, *Chem. Abstr.*, 1961, **55** (6), 5810.
5. Fischer E.O., Maasbol A., *Angew. Chem.*, 1964, **76** (14), 645.
6. Rinehart R.E., Smith H.P., *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Lett.*, 1965, **3** (12), 1049.
7. Ray G.C., Crain D.L., *Fr. Pat.* 1511381, *Chem. Abstr.*, 1969, **70** (25), 281.
8. Calderon N., Chen H.Y., Scott K.W., *Tetrahedron Lett.*, 1967, **34**, 3327.
9. Calderon N., Ofstead E.A., Ward J.P. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90** (15), 4133.
10. Bradshaw C.P.C., Howman E.J., Turner L., *J. Catal.*, 1967, **7** (3), 269.
11. Mol J.C., Moulijn J.A., Boelhouwer C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1968, **11**, 633.
12. Zuech E.A., *Ibid.*, 1968, **19**, 1182.
13. Scott K.W., Calderon N., Ofstead E.A. et al., *Adv. Chem. Ser.*, **91: Addition and Condensation Polymerization Processes**. American Chemical Society, Washington, D.C., 1969, 399.
14. Herisson J.L., Chauvin Y., *Die Makromol. Chem.*, 1970, **141**, 161.
15. Kroll W.R., Doyle G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, **15**, 839.
16. Ramain I., Trambouze Y., *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences. Ser. C: Sciences Chimiques*, Paris, 1971, **273** (21), 1409.
17. Moulijn J.A., Boelhouwer C., *J. Chem. Soci. Chem. Commun.*, 1971, **19**, 1170.
18. van Dam P.B., Mittelmeijer M.C., Boelhouwer C.,



- Ibid.*, 1972, **22**, 1221.
19. Schrock R.R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96** (21), 6796.
20. Cooper N.J., Green M.L.H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1974, **18**, 761.
21. Krausz P., Garnier F., Dubois J.E., *J. Chem. Soc.*, 1975, **97** (2), 437.
22. Warwel S., Fragstein C., *Ibid.*, 1975, **99** (11), 465.
23. Warwel S., Laarz W., *Ibid.*, 1975, **99** (12), 502.
24. Graff G.M., McNelis E., *J. Catal.*, 1975, **38** (1-3), 482.
25. Agapiou A., McNelis E., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1975, **6**, 187.
26. Basset J., Mutin R., Descotes G. et al., *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sci. Chim.*, 1975, **280** (19), 1181.
27. Grubs R.H., Burk P.L., Carr D.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97** (11), 3265.
28. Kelly W.J., Calderon N., *J. Macromol. Sci. A*, 1975, **A9** (6), 911.
29. VcGinnis J., Katz T.J., Hurwitz S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98** (2), 605.
30. Mocella M.T., Busch M.A., Muetterties E.L., *Ibid.*, 1976, **98** (5), 1283.
31. Casey C.P., Shusterman A.J., *J. Mol. Catal.*, 1980, **8**, 1.
32. Kress J., Osborn J.A., Greene R.M.E. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1987, **109** (3), 8991.
33. Коршак Ю.В., Тленкопачев М.А., *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева*, 1989, **34** (6), 665.
34. Маковецкий К.А., *Химия и технология высокомолекулярных соединений*, 1977, (9), 129.
35. Korner V.A., Poletaeva I.A., Yuta T.L., *J. Polym. Sci. A-1*, 1972, **10** (1), 251.
36. Herrisson J.-L., *These. Univ. De Paris*, 1970, **1**, 54.
37. Ofstead E.A., Calderon N., *Makromol. Chem.*, 1972, **154**, 21.
38. Kress J., Osborn J.A., *Angew. Chem. Int. Eg. Engl.*, 1992, **31**, 1585.
39. Natta G., Dall'Asta G., Bassi J. et al., *Makromol. Chem.*, 1966, **91**, 87.
40. Scott K.W., Cardoron N., Ofstead E.A., *Adv. Chem. Ser., 91: Addition and Condensation Polymerization Processes, American Chemical Society, Washinton, D.C.*, 1969, 399-418.
41. Ceausescu E., *J. Mol. Catal.*, 1986, **36**, 163.
42. Dounis P., Feast W.J., Kenwright A.M., *Polymer*, 1995, **36** (4), 2787.
43. Porri L., Diversi P., Lucherini A. et al., *Makromol. Chem.*, 1995, **176**, 3121.
44. Katz T.J., Han C.-C., *Organometallics*, 1982, **1** (8), 1093.
45. Calderon N., Ofstead E.A., Judy W.A., *J. Polym. Sci., A-1*, 1967, **5** (9), 2209.
46. Bailey G.C., *Catal. Revs.*, 1969, **3**, 37.
47. Lehnert G., Maertens D., Pampus G. et al., *Makromol. Chem.*, 1974, **175** (9), 2617.
48. Calderon N., Morris M., *J. Polym. Sci. A-2*, 1967, **5**, 1283.
49. Dall'Asta G., *Rubber Chem. and Technol.*, 1974, **47** (3), 511.
50. Streck R., *J. Mol. Catal.*, 1982, **15** (1/2), 3.
51. Rossi R., Giorgi R., *La chimica e l'industria (Milano)*, 1976, **58** (7), 517.
52. Dall'Asta G., Manetti R., *Eur. Polym. J.*, 1968, **4** (1), 145.
53. Kres J., *J. Mol. Catal.*, 1995, **102**, 7.
54. Furukawa J., Mizoe J., *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, 1973, **11** (4), 263.
55. Kupper F.W., Streck R., *J. Organomet. Chem.*, 1973, **55** (2), 75.
56. Kupper F.W., Streck R., *Makromol. Chem.*, 1974, **175** (7), 2055.
57. Маковецкий К.Л., Орешкин И.А., Редькина Л.И. и др., *Тез. докл. V Междунар. конгр. по металлорганической химии*, - Москва, 1971, Т. 2. 447.
58. Motroni G., Dall'Asta G., Bassi J.W., *Eur. Polym. J.*, 1973, **9** (3), 257.
59. Варданян Л.М., *Дис... канд. хим. наук*, Москва, 1973.
60. Villemin D., *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21** (25), 1715.
61. Arlie J.-P., Chauvin Y., Commereuc D. et al., *Makromol. Chem.*, 1974, **175** (3), 861.
62. Furstner A., *Top. Catal.*, 1997, **4**, 285.
63. Katz T.L., McGinnis J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1592.
64. Lal J., Smith R.R., *J. Org. Chem.*, 1975, **40** (6), 775.
65. Бьков В.И., Бутенко Т.А., Келбакиани Л.В. и др., *Докл. АН СССР*, 1996, **349** (2), 198.
66. Bardehle H., Dost W.A., Altenburg U.W., *Eur. Pat.* 0235742, 1987.
67. Byers J.D., Drake C.A., *Eur. Pat.* 0318990, 1988.
68. Bykov V.I., Butenko T.A., Finkelshtein E. Sh. et al., *J. Mol. Catal.*, 1994, **90**, 111.
69. Bykov V.I., Finkelshtein E.Sh., *Ibid.*, 1998, **133**, 17.
70. Zuech E.A., Hughes W.B., Kuviccek D.H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92** (3), 528.
71. Furstner A. *Topic in Organometallic Chemistry Alkene metathesis in Organic Synthesis*; Berline, Springer., 1998, Vol. 1.
72. Chang S., Grubbs R.H., *Tetrahedron*, 1998, **54** (18), 4413.
73. Mori K. (Ed.) *Comprehensive Natural Products Chemistry*, Amsterdam, Pergamon, 1998, Vol. 8.
74. Fuerstner A., Langemann K., *J. Org. Chem.*, 1996, **61** (12), 3942.
75. Nicolaou K.C., He Y., Vourloumis D. et al., *Angew. Chem.*, 1996, **108** (20), 2554.
76. Yang Z., He Y., Vourloumis D. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36** (1/2), 166.
77. Meng D., Su D.-S., Balog A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, **119** (1), 2733.
78. Fan G.-T., Hus T.-S., Lin C.-C. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 6593.

79. Marsella M.J., Maynard H.D., Grubbs R.H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36** (10), 1101.
80. Zuercher W.J., Hashimoto M., Grubbs R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (28), 6634.
81. Sultemeyer J., Dotz K.H., Hupper H. et al., *Organomet. Chem.*, 2000, **606** (1), 26.
82. Smulik J.A., Diver S.T., *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42** (2), 26.
83. Schmidt B., Westhus M., *Ibid.*, 2000, **56** (16), 2421.
84. Clercq B.D., Verpoord F., *Ibid.*, 2001, **42** (51), 8959.
85. Locke A.J., Jones C., Richardes C.J., *J. Organometal. Chem.*, 2001, **637** (1/2), 669.
86. Kamat V.P., Hagiwara H., Katsumi T. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2000, **56** (26), 4397.
87. Dominique R., Roy R., *Ibid.*, 2002, **43** (3), 395.
88. Furstner A., Seidel G., *J. Organometal. Chem.*, 2000, **606** (1), 75.
89. Mol J.C., *Green chemistry*, 2002, **4** (1), 5.
90. Ries S.K., Wert V., Sweely C.C., Leavitt R.A., *Science*, 1977, **195**, 1339.
91. Долотовская Л.З., Крутьков В.М., *Агрехимия*, 1992, (7), 138.
92. Robinson G. M., *J. Chem. Soc.*, 1934, **10**, 1543.
93. Jones G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2350.
94. Ames D.E., Bowman R.E., Mason R.G., *J. Chem. Soc.*, 1950, **50**, 174.
95. Maruyama K., Terada K., Yamamoto Y., *Org. Chem.*, 1980, **45**, 737.
96. Быков В.И., *Дис... д-ра. хим. наук*, Москва, 2003.
97. Rasmussen L.E.I., Lee T.D., Roelofs W.L. et al., *Nature*, 1996, **379**, 684.
98. Persoon C.J., Minks A.K., Voerman S. et al., *J. Insect. Physiol.*, 1974, **20**, 1181.
99. Лебедева К.В., *Агрехимия*, 1989, (4), 124.
100. Smith R.G., Daterman G.E., Daves G.D., *Science*, 1975, **188**, 63.
101. Kuwahara Y., Nakamura S., *J. Chem. and Ind. Chem.*, 1985, **20**, 354.
102. Hart D.W., Schwartz J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 8115.
103. Van Dam P.B., Mittelmeijer M.C., Boelhouwer C., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1974, **59** (9), 389.
104. Bosma R.H.A., Van den Aardweg G.C.N., Mol J.C., *J. Organometal. Chem.*, 1983, **255**, 159.
105. Baumann H., Buhler M., Fochem H. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **27**, 62.
106. Физер Л., Физер М., *Органическая химия*, Москва, Химия, 1966, Т. 2, 86.
107. Григорьев А.А., Кацман Е.А., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 27.
108. Стрельчик Б.С., Финкильштейн Е.Ж., Портных Е.Б. и др., *Хим. пром-сть*, 1993, (7), 63.
109. Григорьев А.А., Флид В.Р., Белов А.П., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (8), 26.

Поступила в редакцию 25.10.2005 г.

## Метатезис олефінів – минуле, сьогодні, майбутнє

В.І. Кашковський, А.О. Григор'єв

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

У статті узагальнено літературні напрацювання стосовно однієї з найцікавіших хімічних реакцій – метатезису олефінів. Наведено основні типи реакції метатезису, приклади промислового застосування. Відзначено перспективи його розвитку.

## The olefins metathesis – the past, present, future

V.I. Kashkovsky, A.O. Grigor'ev

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

Information available in literature on one of the most interesting chemical reaction, i.e. the metathesis of olefins, has been generalized in the article. Main types of the metathesis reaction and examples of industrial use were brought in. Its development perspectives were noted.

# Метатезис олефинов – катализаторы, механизм, кинетика

В.И. Кашиковский, А.А. Григорьев

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

В статье обобщены литературные наработки по жидким и твердым катализаторам метатезиса олефинов, приведены современный механизм и кинетические подходы к одной из наиболее интересных химических реакций.

В 1964 г. открыта каталитическая реакция метатезиса пропилена [1] и по настоящее время накоплены значительные теоретические и практические результаты, изложенные в многочисленных научных трудах и реализованные во многих промышленных процессах.

В последнее время реакции каталитического метатезиса находят все большее использование при создании новых практически важных веществ и материалов. Стратегия, основанная на этих реакциях, имеет ряд преимуществ по сравнению с классическими методами тонкой органической химии – малостадийность, доступность исходного сырья, технологичность используемых катализаторов.

Среди наиболее важных научных достижений следует отметить выяснение механизма реакции метатезиса [2–6], работы по исследованию его кинетических и термодинамических закономерностей [7–19], поиску и синтезу гомогенных и гетерогенных каталитических систем [20–38].

Впервые реакцию метатезиса наблюдали при пиролизе пропилена при 725 °С [39]. Такая высокая температура обусловлена тем, что процесс в соответствии с известным правилом орбитальной симметрии Вудварда–Гофмана является запрещенным. Открытие катализаторов метатезиса позволило снять эти ограничения и проводить реакцию при значительно более низких температурах.

## Твердые катализаторы

Среди изученных к настоящему времени твердых катализаторов метатезиса наибольшей каталитической активностью обладают соединения молибдена, вольфрама и рения. В первой работе [1], посвященной каталитическому метатезису пропилена, авторы сообщили об использовании гетерогенной системы, содержащей гексакарбонилмолибден на оксиде алюминия. С этих пор начался интенсивный поиск эффективных катализаторов, который не прекращается до сегодняшнего дня. Показательным примером в эволюции такого поиска может служить процесс метатезиса пропилена, ставший первым промышленным процессом метатезисного превращения углеводородов (табл. 1).

Видно, что высокая селективность характерна для всех приведенных катализаторов, хотя температуры

проведения метатезиса существенно различаются. Если алюмо-рениевый катализатор проявляет активность уже при комнатной температуре, то самая высокая температура реакции (420–540 °С) требуется для вольфрамовых и кремне-молибденового катализаторов. При этом молибденовые катализаторы весьма чувствительны к таким каталитическим ядам, как вода и кислород, и трудно воспроизводимы, алюмо-рениевые – дефицитные и дорогие, а кремне-вольфрамовые требуют относительно высоких температур, хотя они более стойки к действиям каталитических ядов, доступны и легко воспроизводятся. Процесс метатезиса пропилена достаточно глубоко изучен, поэтому вряд ли стоит ожидать в этой области новых сообщений, однако без преувеличения можно сказать, что появление новой каталитической системы не останется незамеченным.

Таблица 1. Твердые катализаторы диспропорционирования\* пропилена [29]

| Катализатор  | Температура реакции, °С | Давление, кгс/см <sup>2</sup> (МПа) | Массовая скорость подачи C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , ч <sup>-1</sup> | Степень конверсии C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , % | Селективность, % |
|--|-------------------------|-------------------------------------|--|---|------------------|
| MoO <sub>3</sub> +CoO на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              | 163                     | 32 (≈3,2)                           | 9  | 43  | 94               |
| MoO <sub>3</sub> +CoO на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              | 160                     | 7 (≈0,7)                            | 180 (по газу)  | 36  | 97               |
| MoO <sub>3</sub> на SiO <sub>2</sub>                                 | 538                     | 1 (≈0,1)                            | 4  | 28  | 95               |
| Mo(CO) <sub>6</sub> на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 71                      | 35 (≈3,5)                           | 1–2  | 25  | 97               |
| WO <sub>3</sub> на SiO <sub>2</sub>                                  | 427                     | 32 (≈3,2)                           | 40   | 45  | 99               |
| WO <sub>3</sub> на AlPO <sub>4</sub>                                 | 538                     | 8 (≈0,8)                            | 8  | 34  | 82               |
| WS <sub>2</sub> на SiO <sub>2</sub>                                  | 538                     | 1 (≈0,1)                            | 2  | 18  | 100              |
| Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 25                      | 1 (≈0,1)                            | 6  | 30  | 100              |
| Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 100                     | 1 (≈0,1)                            | 1600 (по газу)   | 20  | 100              |

\*Терминология [29].

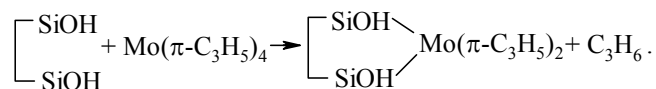
Твердые катализаторы метатезиса могут работать в широком диапазоне температур, а оптимальная температура определяется природой как металла, так и носителя. По температурному фактору можно выделить два типа твердых катализаторов метатезиса: низкотемпературные, работающие при 25–100 °С, и высокотемпературные – наиболее эффективные в температурном интервале 100–430 °С. К первым следует отнести галогениды рения, молибдена, вольфрама,  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , а карбонилы вольфрама или молибдена либо оксиды этих металлов являются наиболее характерными представителями второй группы.

Твердые катализаторы удобно классифицировать и по способу приготовления. Многие системы получают классическим методом пропитки носителя раствором, содержащим необходимый элемент, с последующей термической обработкой в среде воздуха, инертного газа или в вакууме. В качестве носителей наиболее эффективными оказались оксиды кремния и алюминия. Кроме таких систем используют катализаторы, в которых галогенсодержащие комплексы молибдена связаны с носителем ковалентными связями, образующимися при взаимодействии галогенида металла с поверхностными гидроксильными группами, например силикагеля [31]. Наряду с оксидными применяются также полимерные носители [40].

Какие-то особенные условия, сопровождающие предварительную обработку катализаторов метатезиса и присущие только им, отсутствуют. Обычно перед реакцией такие системы подвергают термоактивации при 400–600 °С в течение нескольких часов для обеспечения химического взаимодействия между катализатором и носителем, а также для удаления адсорбированных веществ, которые могут отравлять катализатор. Известны способы повышения активности оксидных катализаторов метатезиса: кислотная обработка носителя, введение добавок щелочных или щелочноземельных металлов, частичное восстановление поверхности водородом или окисью углерода, обработка следами воды и др. [29].

Катализаторы на основе карбониллов металлов легко дезактивируются на воздухе и требуют обычно значительно более низких температур активации – от 120 до 140 °С. Поэтому их, как правило, активируют в глубоком вакууме или инертной среде.

Интересны каталитические системы, представляющие собой закрепленные на носителе  $\pi$ -аллильные комплексы молибдена, вольфрама и рения:



Такие катализаторы активны без предварительной термообработки [32].

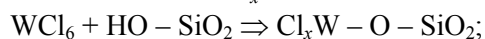
Представленный выше закрепленный молибденовый комплекс активен в реакции метатезиса олефинов при 20 °С, тогда как для катализатора  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  тре-

буется температура выше 300 °С. Нанесенный на  $\text{SiO}_2$  комплекс  $\text{W}(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_4$  активен при 150 °С, а для системы  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  необходима температура 350–400 °С [29].

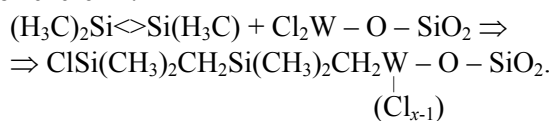
Активность катализаторов метатезиса значительно повышается, если реакцию проводить в присутствии сокатализаторов – элементоорганических соединений кремния, олова или германия. Магний-, литий- и алюминийорганические соединения, ранее широко применявшиеся как сокатализаторы, в настоящее время практически не используются из-за протекания в их присутствии побочных реакций олигомеризации олефинов и изомеризации двойных связей.

Перспективными твердыми катализаторами метатезиса терминальных олефинов являются катализаторы, получаемые иммобилизацией гомогенных систем  $\text{WCl}_6\text{-Me}_2\text{Si}\langle\text{SiMe}_2$  ( $\text{Me}$  – углеводородный радикал) на твердую поверхность, например, силикагель [41]. Процесс иммобилизации можно представить следующим образом:

1) взаимодействие  $\text{WCl}_6$  с гидроксильными группами силикагеля  $\text{-SiOH}$  с образованием поверхностных фрагментов  $\text{-Si-O-WCl}_x$ :



2) взаимодействие производных 1,3-силоциклобутана  $\text{Me}_2\text{Si}\langle\text{SiMe}_2$  со свободными фрагментами  $\text{WCl}_x$ , что и приводит к образованию новой каталитической системы:



Активность таких катализаторов в большинстве случаев не уступает жидким иммобилизованным, а их свойства зависят от способа приготовления. Так, предварительное формование и выдержка катализатора при комнатной температуре или при 60 °С незначительно изменяют конверсию октена-1 по сравнению с его конверсией в присутствии гомогенной системы (табл. 2).

Представляет интерес перспектива создания для метатезиса терминальных олефинов еще одного семейства твердых катализаторов – фотоактивированных систем на основе карбониллов вольфрама или никеля [41] (табл. 3).

Проведенные исследования показали, что:

- активные системы образуют только два типа органосиланов: дигидросиланы с арильными заместителями при атоме кремния, а также олиго- и полисиланы; замена хотя бы одного арильного заместителя на алкильный в  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$  резко снижает выход и селективность метатезиса;
- системы, основанные на  $\text{W}(\text{CO})_6$ , несколько более эффективны по сравнению с молибденовым аналогом;
- реакция метатезиса протекает только при УФ-облучении, а после его снятия прекращается;
- реакция осуществляется без растворителя.

Таблица 2. Метатезис октена-1 в присутствии иммобилизованных каталитических систем (температура реакции 60 °С; растворитель толуол; молярное соотношение [октен-1] : [W] : [Si] = 100 : 1 : 2)

| Номер опыта | Каталитическая система   | Время реакции, ч | Конверсия, % |     | Селективность, % |
|-------------|--|------------------|--------------|-----|------------------|
|             |  |                  | ч            | %   |                  |
| 1           | WCl <sub>6</sub> -Me <sub>2</sub> Si<SiMe <sub>2</sub>                       | 1                | 60           | 97  |                  |
|             |  | 2                | 66           | 97  |                  |
|             |  | 4                | 64           | 90  |                  |
| 2           | WCl <sub>6</sub> /SiO <sub>2</sub> -Me <sub>2</sub> Si<SiMe <sub>2</sub> *   | 1                | 48           | >99 |                  |
|             |  | 2                | 58           | 98  |                  |
|             |  | 4                | 63           | 98  |                  |
| 3           | WCl <sub>6</sub> /SiO <sub>2</sub> -Me <sub>2</sub> Si<SiMe <sub>2</sub> **  | 1                | 36           | >99 |                  |
|             |  | 2                | 45           | 98  |                  |
|             |  | 4                | 50           | 97  |                  |
| 4           | WCl <sub>6</sub> /SiO <sub>2</sub> -Me <sub>2</sub> Si<SiMe <sub>2</sub> *** | 1                | 76           | >99 |                  |
|             |  | 2                | 84           | >99 |                  |
|             |  | 4                | 87           | 98  |                  |

\* Каталитическая система выдержана 1 ч при комнатной температуре. \*\* Каталитическая система выдержана 1 ч при 60 °С. \*\*\* Реакцию проводили без растворителя: к предварительно приготовленному твердому катализатору WCl<sub>6</sub>/SiO<sub>2</sub> добавляли олефин и сокатализатор.

Другой тип фотоактивированных каталитических систем содержит гексакарбонил вольфрама и соединения, имеющие связи Si-Si в олиго- и полисиланах, а катализаторы такого типа являются достаточно активными (табл. 4).

Следует отметить, что появление нового катализатора всегда было событием для катализа в целом. Это в полной мере касается и семейства реакций метатезиса, что подтверждают приведенные примеры.

### Жидкие катализаторы

Гомогенные каталитические системы можно разделить на две большие группы: классические каталитические системы и хорошо определенные индивидуальные карбеновые комплексы металлов.

Первым жидким катализатором, предложенным для метатезиса линейных олефинов, была система гексахлорид вольфрама – этилалюминийдихлорид – этанол [19]. В дальнейшем оказалось, что целый ряд металлоорганических соединений и гидридов элементов I A, II A, III A и IV A групп являются хорошими сокатализаторами вместе с гексахлоридом вольфрама: LiR (R = *n*-Bu или *t*-Bu), RMgX (X = Cl, R = *n*-Bu или *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; X = Br, R = *n*-Pr, *n*-Bu или *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), R<sub>2</sub>AlCl, R<sub>3</sub>Al (R = Et или *i*-Bu), EtAlCl<sub>2</sub>, SnR<sub>4</sub> (R = CH<sub>3</sub> или *n*-Bu), LiAlH<sub>4</sub> и NaBH<sub>4</sub> [42].

Наиболее многочисленными гомогенными каталитическими системами метатезиса являются производные металлов VI Б группы – молибдена и вольфрама, которые оказались и самыми активными. В качестве основного компонента катализаторов используют хлориды или бромиды и оксигалогениды, а также ком-

Таблица 3. Фотоактивированные каталитические системы метатезиса гексена-1. (температура реакции 45 °С; молярное соотношение [гексен-1] : [M] : [Si] = 100 : 1 : 1; M = W, Mo)

| Катализатор         | Сокатализатор   | Конверсия гексена-1, % | Селективность, % |
|---------------------|---|------------------------|------------------|
| W(CO) <sub>6</sub>  | (-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>           | 44                     | 84               |
|                     | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>                            | 47                     | 93               |
|                     | (CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>          | 12                     | 60               |
|                     | (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiH                                       | <1                     | –                |
| Mo(CO) <sub>6</sub> | ( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>                 | 5                      | –                |
|                     | ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> | 13                     | 65               |
|                     | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>                            | 8                      | 63               |

плексные соединения вольфрама и молибдена, содержащие в качестве лигандов NO, CO, Ph<sub>3</sub>P и др.: WCl<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>, W(CO)<sub>5</sub>(Ph<sub>3</sub>P), MoX<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, где X = Cl, Br, J; L = Ph<sub>3</sub>P, Ph<sub>3</sub>PO и др. [43].

К первым, хорошо определенным индивидуальным карбеновым комплексам металлов, следует отнести устойчивый алкилиденный комплекс состава Ta(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)(=CHCMe<sub>3</sub>), который получил в 1974 г. R. Schrock [20]. В дальнейшем были синтезированы, выделены и охарактеризованы рентгеноструктурным и ЯМР методами подобные комплексы для молибдена, вольфрама, рения и других металлов, получившие название “шроковские” [44–50]. Авторами работы [52] синтезированы алкилиденные комплексы молибдена (VI) Mo(NR)(CHR<sup>1</sup>)(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, где R = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2-*i*-PrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-*t*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1-адамантил; R<sup>1</sup> = CMe<sub>2</sub>Ph, CMe<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = CMe<sub>3</sub>, CMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>), CMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Было показано, что активность таких комплексов пропорциональна увеличению электроноакцепторных свойств лигандов, а молибденсодержащие системы более активны в реакции метатезиса, чем вольфрамсодержащие [51].

Достаточно широкое применение нашли индивидуальные комплексы Фишера, которые характеризуются наличием у карбенового атома углерода одного или двух гетероатомов (кислорода, азота или серы). Обычно сами по себе эти комплексы метатезис олефинов не катализируют из-за координационной и электронной ненасыщенности [32], однако активация сокатализаторами, тепловым или фотохимическим воздействием способствует иницированию процесса [52–62].

Таблица 4. Фотоактивированные каталитические системы метатезиса гексена-1 W(CO)<sub>6</sub> – перметилполисиланы

| Соединение кремния                 | Конверсия гексена-1, % | Селективность по децену-5, % |
|------------------------------------|------------------------|------------------------------|
| Si <sub>2</sub> Me <sub>6</sub>    | 0                      | –                            |
| Si <sub>4</sub> Me <sub>10</sub>   | 24                     | 92                           |
| Si <sub>6</sub> Me <sub>12</sub>   | 41                     | 86                           |
| (-SiMe <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> | 16                     | 76                           |

В последнее время наибольшее распространение получили индивидуальные комплексы Грабса, для которых характерны относительная простота получения и универсальность применения. Катализаторы Грабса представляют собой рутениевые комплексы в основном двух типов:  $\text{Ru}(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2$  и  $\text{Ru}(=\text{CHR}^1)(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2$ , где  $R = \text{Ph}$ ,  $\text{Cy}$ ,  $i\text{-Pr}$  и др., а  $R^1 = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , которые получают взаимодействием 3,3-дифенилциклопропена (1-й тип) или соответствующего диазосоединения (2-й тип) с трифенилфосфин рутений дихлоридом  $\text{Ru}(\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_3$  с последующей заменой дифенилфосфина на другие фосфиновые лиганды [63–70]. Особенно широкое использование эти комплексы нашли при синтезе различных природных соединений, в которых ключевой стадией является метатезис с замыканием цикла.

Рассматривая особенности каталитического метатезиса олефинов, нельзя не учитывать его стереохимический аспект, поскольку данные об изменении *цис-транс* (Z/E) отношений реагентов и продуктов во времени несут полезную информацию. Во многих источниках отмечается, что стереоселективность продуктов метатезиса линейных олефинов зависит от природы реагента и каталитической системы, причем в случае внутренних алкенов исходная конфигурация двойной связи может быть Z или E и зависит в начальный момент времени от конфигурации исходной двойной связи, а в случае  $\alpha$ -олефинов этого нет [71–78]. Следует также подчеркнуть влияние на стереоселективность природы сокатализатора и длительности интервала между добавлением катализатора и реагента.

Характер каталитической системы и условия проведения процесса являются основными факторами, определяющими стереоселективность метатезисных превращений и других олефинов. Это чрезвычайно важное обстоятельство представляет интерес не только для теории каталитических процессов, но и для их практической реализации. Показательный пример – метатезисная полимеризация циклопентена. Получаемые в результате этой реакции полипентенамеры с Z- или E-конфигурацией двойных связей обладают существенно отличающимися свойствами. Трансполипентенамер по комплексу свойств близок к натуральному каучуку. Для его получения предложен гексахлорид вольфрама в сочетании с галогенидами, алюминий- и оловоорганическими соединениями [79–83], гидридами кремния и олова [84], бутиллитием [85], аллильными комплексами хрома, вольфрама, молибдена, циркония и др. [84, 86, 88]. Применялись также окси- и алкоксигалогениды вольфрама в сочетании с тетрабутилоловом, этилалюминийсесквихлоридом, а также кислородсодержащими соединениями – спиртами, фенолами, органическими пероксидами и гидропероксидами, молекулярным кислородом [84, 85, 89, 90].

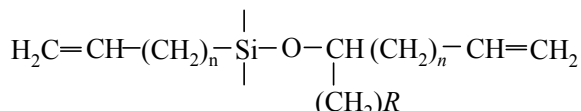
Цисполипентенамер, который представляет интерес как морозостойкий материал, впервые с небольшим

выходом был получен авторами работы [79]. В течение длительного времени система  $\text{MoCl}_5\text{--Et}_3\text{As}$  была единственным катализатором метатезисной полимеризации циклопентена. Однако со временем были предложены различные катализаторы, инициирующие высокий выход Z-изомера:  $\text{WCl}_6/\text{Et}_3\text{Al}/(\text{PhCOO})_2$  при  $-40^\circ\text{C}$  [91],  $\text{W}(=\text{CPh}_2)(\text{CO})_5$  при  $-40^\circ\text{C}$  [92],  $\text{WCl}_6(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_4\text{Si}$  при  $-30^\circ\text{C}$  [93–95], свежеприготовленный раствор  $\text{WCl}_6$ , предварительно облученный [96],  $\text{W}(=\text{CPh})\text{Br}(\text{CO})_4$  при  $-22^\circ\text{C}$  [97],  $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$  при  $-20^\circ\text{C}$  [98, 99],  $\text{Ti}(=\text{CHCMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CP}_2$  при  $-40^\circ\text{C}$  [100] и др. Интересен тот факт, что на некоторых катализаторах можно, изменяя условия метатезиса, получать оба изомера. Так, при использовании системы  $\text{WF}_6\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  при низких молярных соотношениях  $\text{Al}/\text{W}$  ( $\leq 1$ ) получается полимер с 83 % Z-звеньев, тогда как при  $\text{Al}/\text{W} \geq 4$  – с 90 % E-звеньев [84]. Еще одним фактором, определяющим стереоизомерную направленность, является температура проведения метатезисной полимеризации. На каталитической системе  $\text{WCl}_6/\text{Et}_3\text{Al}/$ пероксид бензоила установлено, что с повышением температуры полимеризации от  $-40$  до  $-20^\circ\text{C}$  содержание Z-звеньев уменьшается с 99–100 % до 15–20 % [101]. Общая закономерность уменьшения содержания Z-двойных связей при повышении температуры отмечена для различных каталитических систем [102, 103]. Влияние природы катализатора на характер протекания метатезиса убедительно прослеживается и на примере метатезисной полимеризации циклопентена. С использованием каталитических систем  $\text{WCl}_6\text{--Et}_3\text{Al}$  и  $\text{WCl}_6\text{--Et}_2\text{AlCl}$  в отсутствие растворителя получен полигептенамер с 95 %-м содержанием E-звеньев [104], в присутствии  $\text{WOCl}_4\text{--EtAlCl}_2$  выход E-звеньев составляет 66 % [85], а использование вольфрам- ( $\text{W}(=\text{CH-}t\text{-Bu})(\text{O-}t\text{-Bu})_2(\text{NAr})$ ) или молибден- ( $\text{Mo}(=\text{CH-}t\text{-Bu})(\text{OC}(\text{CH}_3)_{3-n}(\text{CF}_3)_n)_2(\text{NAr})$  ( $n = 0\text{--}2$ )) карбениевых комплексов приводит к образованию полимеров с содержанием 50–80 % E-связей [105–107]. Z-полигептенамер был получен при инициировании комплексами  $\text{W}(=\text{CPh}_2)(\text{CO})_5$  (98 % Z) [108] и  $\text{WCl}_5\text{PhC}\equiv\text{CH}$  (или  $\text{W}(=\text{CPh})(\text{Cl}(\text{CO})_4)\text{O}_2$  (80 % Z) [97, 109].

Важнейшее направление в развитии рассматриваемой реакции – это метатезис с замыканием цикла, ставший эффективной стратегией в тонком органическом синтезе аналогов природных соединений. Одним из определяющих требований к используемым в данном случае катализаторам является их толерантность к различным функциональным группам. Наиболее отвечающим указанным требованиям оказались карбеновые комплексы Широка, например  $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{-iso-Pr}_2[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2])_2$  (1) и Граббса –  $\text{Ru}(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  (2) или  $\text{Ru}(=\text{CHPh})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  (3), где  $\text{Cy}$  – циклогексил.

Хотя для карбеновых комплексов (2) и (3) часто наблюдаются более низкие скорости метатезиса по срав-

нению со скоростями (1) [110], особенно в случае субстратов со стерическими объемными заместителями, большая доступность и меньшая чувствительность (2) и (3) к примесям приводят к тому, что в большинстве исследований для протекания RCM-процесса [139] используют именно комплексы (2) или (3). Так, RCM аллил- или бутенилсилокси производных диенов

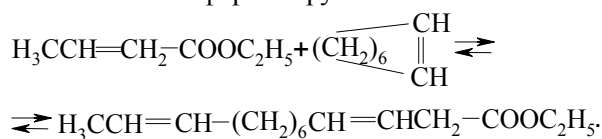


( $n = 1, 2$ ) происходит количественно в присутствии рутениевого катализатора (3), хотя для циклизации более пространственно затрудненных субстратов с винильными группами ( $n = 0$ ) эффективнее молибденовый комплекс (1).

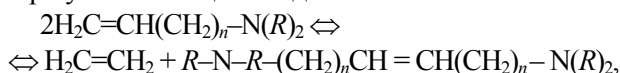
В присутствии катализатора (2) имеет место циклизация  $\alpha, \omega$ -диена  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COO}-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$  с образованием 16-членного лактона – олефинового предшественника экзальтолида – насыщенного лактона, являющегося ценным ингредиентом парфюмерной промышленности [111].

Эффективен рутениевый комплекс при синтезе функциональных производных эпитолонна – биологически активного природного антиканцерогена [112, 113], а также при формировании бициклических систем так называемым тандемным способом [114].

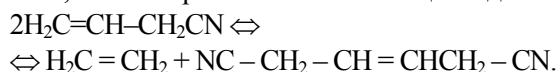
Кроме Mo- или Ru-содержащих комплексов нашли применение и комплексы других переходных металлов, например вольфрамсодержащий-бис-арилоксильный карбеновый комплекс [115]. Такие комплексы оказались активными в реакциях сометатезиса циклоолефинов (ЦО) с линейными олефинами. Так, в работе [116] достаточно полно рассмотрен сометатезис циклопентена, циклогексена, циклооктена, циклооктадиена и циклододекатриена с внутренними  $\alpha$ -олефинами в присутствии каталитических систем  $\text{WOCl}_4/\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$  и  $\text{WOCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2)_2$ , а в работе [117] исследован сометатезис ЦО с внутренними олефинами в присутствии  $\text{Mo}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_2(\text{WO})_2/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ . Вольфрамсодержащие катализаторы хорошо зарекомендовали себя при метатезисе и сометатезисе олефинов с функциональными группами [118, 119]. Сометатезис между ЦО и ненасыщенными сложными эфирами в присутствии гомогенной системы  $\text{WCl}_6\text{-Sn}(\text{CH}_3)_4$  приводит к образованию диолефинов с длинной цепью и конечной сложноэфирной группой:



Ненасыщенные вторичные и третичные амины в присутствии катализатора  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{мезитилен})\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{-O}_2$  образует ненасыщенные диамины

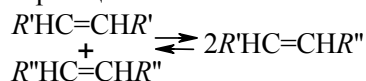


а каталитическая система  $\text{WCl}_6$ -тетраметилдисилациклобутан эффективна при метатезисе этилового эфира пентен-4-й кислоты и его сометатезисе с  $\alpha$ -олефинами, а также при метатезисе аллилцианида

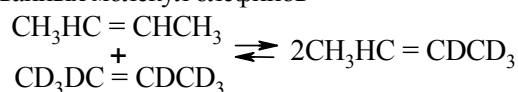


### Механизм реакции

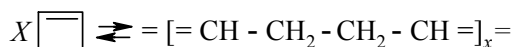
Спустя несколько лет после открытия каталитической реакции метатезиса авторы работы [19] доказали, что в реакции



происходит полный разрыв двойных связей координированных молекул олефинов



Параллельно и независимо развивались исследования по полимеризации ЦО – ROMP-процесс [139]. Этому событию суждено было стать важным звеном в эволюции выяснения механизма метатезиса. В начале 60-х годов прошлого столетия авторы работ [120, 121] сообщили о ROMP сильнонапряженного циклобутена на катализаторах циглеровского типа  $\text{TiCl}_4 - \text{Et}_3\text{Al}$  с получением полимера – химического аналога полибутиадена:



Считалось, что данная реакция протекает через разрыв  $\sigma$ -связи, однако уже спустя несколько лет появилось предположение, что полимеризация с раскрытием цикла представляет собой частный случай реакции метатезиса олефинов. В пользу этого свидетельствовал в первую очередь тот факт, что обе реакции инициировались одинаковыми катализаторами, а также установленное в работах [122, 123] протекание сометатезиса циклических и линейных олефинов. В дальнейшем протекание ROMP с разрывом двойных связей было экспериментально доказано G. Dall'Asta и соавт. [124, 125]. С этой целью использовали сополимеризацию ЦО с  $1\text{-}^{14}\text{C}$  – циклопентеном в присутствии каталитической системы  $\text{WOCl}_4\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  – пероксид бензоила. Полученный сополимер подвергали озонированию и дальнейшему восстановительному расщеплению озонидов. В образовавшихся продуктах радиоактивность обнаруживали только в  $\text{C}_5$  - фракции диолов и отмечали отсутствие ее в  $\text{C}_8$  - фракции, что является прямым доказательством раскрытия цикла только при участии двойных связей.

C. Bradshaw с сотрудниками [126] предположили, что метатезис проходит через промежуточное образование “квазициклобутанового” комплекса, возникающего при координации двух молекул олефина на переходном металле:





олефинов с внутренней двойной связью обусловлена замедлением реакции на стадии перехода от  $RCH : MX_n$  к  $CH_2 : MX_n$ , т. е. определяется невыгодностью перехода вторичного карбенового комплекса в первичный.

### Кинетика реакции

Опубликовано всего несколько работ, посвященных кинетическим исследованиям реакции метатезиса в жидкой фазе [7–9, 12, 14–17]. При этом сравнение каталитической активности экстраполируется на сравнение начальных скоростей.

В ранних работах для кинетических исследований жидкофазного метатезиса на твердых катализаторах без учета их дезактивации использованы традиционные кинетические модели, основанные на допущении однородности поверхности катализатора [7–9]. Так, авторы [9] исследовали кинетические закономерности метатезиса метилциклобутана (МЦБ) на катализаторе  $Re_2O_7/\gamma-Al_2O_3$  при 35 °С в установке статического типа с отводом этилена. Для обработки экспериментальных данных использовано кинетическое уравнение

$$W = K \cdot K_m^2 C_m^2 / (1 + K_m C_m)^2,$$

где  $W$  – скорость метатезиса, мл МЦБ/(г катализатора · мин);  $C_m^0$  – начальная концентрация МЦБ;  $C_m$  – текущая концентрация МЦБ,  $C_m = C_m^0 (1-X)$ ,  $X$  – степень превращения МЦБ;  $K_m$  – адсорбционный коэффициент скорости реакции, мл МЦБ/(г катализатора · мин).

Подобное уравнение, описывающее процессы, в которых лимитирующей стадией является взаимодействие двух адсорбированных молекул олефинов и отвечающее механизму Лэнгмюра–Хиншелвуда, было использовано в работе [7]. Однако, по мнению других исследователей [11], этот механизм, а также механизм Ридила–Или [8] неприемлемы для описания кинетики метатезиса олефинов на гетерогенных системах, поскольку не соблюдается допущение об однородности поверхности катализатора. Между тем сегодняшние взгляды на механизм реакции метатезиса не предполагают участия всей поверхности катализатора, так как метатезис протекает только на карбеновых центрах.

Изучению реакционной способности ряда линейных алкенов-1 (гексена-1, октена-1 и децена-1) в метатезисе на твердом катализаторе  $Re_2O_7/\gamma-Al_2O_3$  в микрокаталитическом проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора без учета его дезактивации посвящена работа [12]. Данные о зависимости конверсии  $\alpha$ -олефина ( $X$ ) от времени контакта ( $W/F$ ) авторы описали нелинейной регрессией с полуэмпирической функцией следующего вида:

$$X = A/B \cdot (1 - \exp(-B \cdot W/F)),$$

где  $A$  и  $B$  – эмпирически выбираемые параметры, моль/(кг · с);  $W$  – масса катализатора, кг;  $F$  – молярная скорость потока, моль/с.

Полученное уменьшение начальных скоростей реакции  $r_0$  с ростом длины углеродной цепи объяснено в

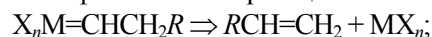
данной работе тем, что десорбция продукта является лимитирующей стадией данной реакции, т. е. скорость десорбции определяется длиной цепи.

Вместе с тем следует отметить, что описание кинетических закономерностей метатезиса без учета дезактивации катализатора не является адекватным, поскольку скорости катализируемой реакции и процесса дезактивации сравнимы. Поэтому исключить из рассмотрения процесс дезактивации нельзя.

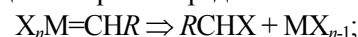
Дезактивация катализатора, сопровождающаяся потерей его активности и селективности, является чрезвычайно важной проблемой катализа в целом и гетерогенного в частности. Поскольку большинство промышленных процессов осуществлено на твердых катализаторах, то их кинетическое описание важно не столько с теоретической, сколько с практической точки зрения. Это очевидно, поскольку изменение активности катализатора по ходу реакции изменяет технологические режимы. В этом отношении метатезис не является исключением.

На сегодняшний день предложено несколько возможных механизмов дезактивации катализаторов метатезиса:

1) карбен-олефиновая изомеризация:



2) превращение карбена в радикал:



3) образование более стабильного и нереакционноспособного карбенового комплекса.

Считается, что для жидких катализаторов метатезиса дезактивация может быть связана с бимолекулярным взаимодействием алкилиденных интермедиатов, особенно метиленовых комплексов, и последующим восстановлением атома металла комплексообразователя [51].

Известно всего несколько работ, посвященных исследованию кинетики метатезиса  $\alpha$ -олефинов в жидкой фазе в проточном реакторе на твердом катализаторе с учетом его дезактивации [14–17]. Так, авторы [14] смоделировали кинетику метатезиса октена-1 на дезактивирующемся катализаторе  $Re_2O_7/Al_2O_3$  с его неподвижным слоем. При рассмотрении кинетики были использованы представления о приближении квазистационарности, предпосылка относительно однородности поверхности, а также то, что суммарное количество активных центров не зависит от концентрации реагентов. Уменьшение количества активных металлокарбенов авторы описали как функцию времени кинетическим уравнением первого порядка

$$\frac{dN}{dt} = K_d \cdot N,$$

которое при интегрировании для изотермических условий приобретает следующий вид:

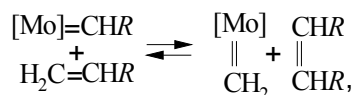
$$N_t = N_0 \exp(-k_d t),$$

где  $N_t$  – число активных центров в момент времени  $t$ , моль/кг катализатора;  $N_0$  – число активных центров

при  $t = 0$ , моль/кг катализатора;  $k_d$  – константа скорости дезактивации,  $\text{с}^{-1}$ .

Хотя авторы не приводят кинетических параметров для обратной реакции, не рассматривают вероятные механизмы дезактивации и не предлагают путей восстановления каталитической активности, из полученных ими данных следует, что отравление катализатора примесями не является доминирующей составляющей его дезактивации.

Изучали [15–17] кинетику метатезиса децена-1, октена-1 и гексена-1. Реакцию проводили в присутствии каталитической системы  $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2 - \text{Me}_4\text{Sn}$ . В каждой серии опытов сокатализатор  $\text{Me}_4\text{Sn}$  добавляли только с первой порцией  $\alpha$ -олефина, поскольку его последующее введение не влияет на скорость метатезиса [16]. Основной вывод этих работ – на кинетических кривых отсутствует индукционный период. Это свидетельствует о том, что скорость формирования активных центров выше скорости реакции метатезиса. Кроме того, при равных условиях скорость реакции прямо пропорциональна количеству катализатора, т. е. порядок реакции по катализатору равен единице. Первый порядок реакции метатезиса имеет место и по  $\alpha$ -олефину. Несмотря на то что в условиях экспериментов этилен постоянно выводится из зоны реакции, равновесная концентрация  $\alpha$ -олефинов не достигает 100 %, что обусловлено достижением термодинамического равновесия:



где  $R$  –  $n$ -октил,  $n$ -гексил,  $n$ -бутил.

Экспериментально определенные кинетические порядки по  $\alpha$ -олефину и катализатору, равные единице, отвечают термодинамическим порядкам (стехиометрическим коэффициентам) по данным реагентам в приведенной выше схеме.

С учетом отмеченного для реакции метатезиса предложено следующее дифференциальное уравнение:

$$r = dC_s/dt = k_1' C_\alpha n_{\text{а.ц.2}} - k_{-1}' C_s n_{\text{а.ц.1}},$$

где  $r$  – скорость реакции, моль/(л · с);  $C_s$  – концентрация симметричного олефина, моль/л;  $C_\alpha$  – концентрация  $\alpha$ -олефина, моль/л;  $n_{\text{а.ц.1}}$  и  $n_{\text{а.ц.2}}$  – количество первичных и вторичных активных центров соответственно, моль;  $k_1'$  и  $k_{-1}'$  – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно,  $\text{с}^{-1}$  · моль $^{-1}$ .

Экспериментально установлено, что дезактивация катализатора прекращается с завершением реакции метатезиса. Блокирование активных центров катализатора примесями  $\alpha$ -олефинов не преобладает в механизме дезактивации, что подтверждается возможностью реактивации катализатора. Попытка провести дополнительную очистку  $\alpha$ -олефинов не увеличивает заметно скорость метатезиса. Это свидетельствует о том, что механизм дезактивации катализатора – внут-

ренний и связан с самой реакцией метатезиса. Дальнейшее исследование этого вопроса привело к выводу о том, что уменьшение числа активных центров катализатора хорошо описывается следующим уравнением:

$$n_{\text{а.ц.}} = n_0 \cdot e^{-k_d \cdot n_{\text{tot}}},$$

где  $n_0$  – исходное количество активных центров, пропорциональное количеству молибдена  $n_{\text{Mo}}$ , моль;  $k_d$  – константа дезактивации катализатора;  $n_{\text{tot}}$  – суммарное количество симметричного олефина, отнесенное к 1 моль атомов молибдена, моль/моль.

При отнесении скорости реакции к 1 моль атомов молибдена легко получить следующее дифференциальное кинетическое уравнение:

$$r = \frac{dC_s}{d_t n_{\text{Mo}}} = (k_1 C_\alpha - k_{-1} C_s) e^{-k_d \cdot n_{\text{tot}}},$$

где  $r$  – скорость метатезиса, моль симметричного олефина/(л · с · моль Мо).

С учетом условий материального баланса при постоянном объеме жидкой фазы,  $C_\alpha = C_\alpha^0 - 2 C_s$ , где  $C_\alpha^0$  – исходная концентрация  $\alpha$ -олефин. Тогда

$$r = \frac{dC_s}{d_t n_{\text{Mo}}} = \{(k_1 C_\alpha^0 - 2k_1 + k_{-1}) C_s\} e^{-k_d \cdot n_{\text{tot}}}.$$

Таким образом, кинетические исследования дают возможность более глубоко понять специфику реакции метатезиса, что может иметь решающее значение при его технологическом оформлении.

Авторы выражают искреннюю благодарность академику НАН Украины В.П. Кухарю за постоянный интерес к нашей работе.

1. Banks R.L., Bailey G.C. *Prod. Res. and Develop.*, 1964, **3** (3), 170.
2. Долгоплоск Б.А., Голенко Т.Г., Маковецкий К.Л. и др., *Докл. АН СССР*, 1974, **216** (4), 807.
3. Голенко Т.Г., Долгоплоск Б.А., Островская И.Я. и др., *Докл. АН СССР*, 1975, **220** (4), 863.
4. Dolgoplosk B.A., Makovetsky K.L., Golenko T.G. et al., *Eur. Polym. J.*, 1974, **10** (10), 901.
5. Grubs R.H., Burk P.L., Carr D.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97** (11), 3265.
6. Kress J., Osborn J.A., Greene R.M.E. et al., *Ibid*, 1987, **109** (3), 899.
7. Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н., Фридман Р.А. и др., *Нефтехимия*, 1974, **14** (6), 847.
8. Плетнева Э.В., Усов Ю.Н., Сиворцова Е.В., *Кинетика и катализ*, 1975, **3**, 347.
9. Стрельчик Б.С., Фридман Р.А., Финкельштейн Е.Ш. и др., *Изв. АН СССР, Серия хим.*, 1976, **3**, 579.
10. Стрельчик Б.С., *Дис. ... канд. хим. наук*, Москва, 1978.
11. Nakamura R., Ichikawa K., Echigoja E., *J. Chem. and Ind. Chem.*, 1978, **1**, 36.

12. Spronk R., Mol J. C., *Appl. Catal., A: General*, 1991, **70**, 295.
13. Uchida A., Mukai Y., Hamano Y. et al., *Prod. Res. and Develop.*, 1971, **10** (4), 372.
14. Spronk R., Dekker F.H.M., Mol. J. C., *Appl. Catal., A: General*, 1992, **83**, 213.
15. Bykov V.I., Belyaev B.A., Finkelshtein E. Sh., *NATO Advanced Study Institute (ASI) Novel Metathesis Chemistry Designing Well-Defined Initiator Systems For Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Materials Application (Antalya 2002, Turkey)*, Abstracts, 66.
16. Беляев Б.А., *Дис... канд. хим. наук*, Москва, 2000.
17. Быков В.И., *Дис... д-ра хим. наук*, Москва, 2003.
18. Banks R.L., *Top. Curr. Chem.*, 1972, **25**: Catalysis, 9.
19. Calderon N., Chen H.Y., Scott K.W., *Tetrahedron Lett.*, 1967, **34**, 3327.
20. Schrock R.R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96** (21), 6796.
21. Nguyen S.B.T., Johnson L.K., Grubbs R.H., *Ibid.*, 1992, **114** (10), 3974.
22. Nguyen S.B.T., Grubbs R.H., Ziller J. V., *Ibid.*, 1993, **115** (21), 9858.
23. Nguyen S.B.T., Grubbs R.H., Ziller J. V., *Ibid.*, 1995, **117** (20), 5503.
24. Nguyen S.B.T., Grubbs R.H., *J. Organometal. Chem.*, 1995, **497** (1/2), 195.
25. Mohr B., Lynn D. M., Grubbs R.H., *Organometallics*, 1996, **15** (20), 4317.
26. Lynn D. M., Kanaoka S., Grubbs R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (4), 784.
27. Schwab P., France M.B., Ziller J.W. et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34** (18), 2039.
28. Schwab P., Grubbs R.H., Ziller J.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (1), 100.
29. Фельдблом В.Ш., *Димеризация и диспропорционирование олефинов*, Москва, Химия, 1978.
30. Ряженцева М.А., Миначев Х.М., *Рений и его соединения в гетерогенном катализе*, Москва, Наука, 1983.
31. Быков В.И., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш., *Ас. 1666177 СССР*, Опубл. 1991, Бюл. № 28.
32. Ivin K.J., Mol J.C., *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, London, Acad. press, 1977.
33. Быков В.И., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш и др., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1988, **6**, 1580.
34. Першин А.Н., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б., *Кинетика и катализ*, 1988, **21**, 494.
35. Shelimov B.N., Elev I.V., Kazansky V.B., *J. Catal.*, 1987, **98** (2), 70.
36. Елев И.В., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б., *Кинетика и катализ*, 1987, **28**, 409.
37. Елев И.В., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б., *Там же*, 1987, **28**, 415.
38. Shelimov B.N., Elev I.V., Kazansky V.B., *J. Mol. Catal.*, 1988, **46**, 187.
39. Schneider V., Frolich P.K., *Ind. and Eng. Chem.*, 1931, **23** (12), 1405.
40. Basset J., Mutin R., Descotes G. et al., *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques*, 1975, **280** (19), 1181.
41. Беспалова Н. Б., *Дис. ... докт. хим. наук*, Москва, 2003.
42. Haines R.J., Leigh G.J., *Chem. Soc. Rev.*, 1975, **4**, 155.
43. Hughes W.B., *Organometal. Chem. Synth.*, 1972, **1**, 341.
44. Schrock R.R., Rockage S., *J. Mol. Catal.*, 1980, **8**, 73.
45. Kress J., Wesolek M., Osborn J., *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, 1981, 1039.
46. Kress J., Wesolek M., Osborn J., *Ibid.*, 1982, 514.
47. Alexander J.B., La D.S., Cefalo D.R. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 4041.
48. Schrock R.R., Murdzek J.S., Bazan G.C. et al., *Ibid.*, 1990, **112**, 3875.
49. Schrock R.R., DePue R.T., Feldman J. et al., *Organometallics*, 1990, **9**, 2262.
50. Grubbs R.H., Johnson L.K., Virgil S.C. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5384.
51. Fox H.H., Schrock R.R., O'Dell R., *Organometallics*, 1994, **13** (2), 635.
52. Kroll W.R., Doyle G., *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.*, 1971, **15**, 839.
53. Chauvin Y., Commerenc D., Cruypelinck D., *Makromol. Chem.*, 1976, **177** (9), 2637.
54. Katz T.J., Action N., *Tetrahedron Lett.*, 1976, **47**, 4251.
55. Katz T.J., Lee S.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, **102** (1), 422.
56. Katz T.J., Lee S.J., Shippey M.A., *J. Mol. Catal.*, 1980, **8** (1-3), 219.
57. Колесников С.П., Митенина Т.П., Радзинский А.Я. и др., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, (10), 2303.
58. Warwel S., Siekermann V., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1983, **4** (6), 423.
59. Soum A., Fontanille M., Rudder H. et al., *Ibid.*, 1986, **7** (8), 525.
60. Doherty M., Siove A., Parlier A. et al., *Ibid.*, 1986, **6**, 33.
61. Leymet J., Siove A., Parlier A. et al., *Makromol. Chem.*, 1989, **190** (10), 2397.
62. Liaw D.Y., Lin C. L., *J. Polymer., Sci.: A. Polym. Chem.*, 1993, **31**, 3151.
63. Nguyen S.B.T., Johnson L.K., Grubbs R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, **114** (10), 3974.
64. Nguyen S.B.T., Grubbs R.H., Ziller J. V., *Ibid.*, 1993, **115** (21), 9858.
65. Nguyen S.B.T., Grubbs R.H., Ziller J. V., *Ibid.*, 1995, **117** (20), 5503.
66. Nguyen S.B.T., Grubbs R.H., *J. Organometal. Chem. Synth.*, 1995, **497** (1/2), 195.

67. Mohr B., Lynn D.M., Grubbs R.H., *Organometallics*, 1996, **15** (20), 4317.
68. Lynn D.M., Kanaoka S., Grubbs R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (4), 784.
69. Schwab P., France M.B., Ziller J.W. et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34** (18), 2039.
70. Schwab P., Grubbs R.H., Ziller J.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (1), 100.
71. Kapteij F., Mol. J. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. Soc.*, 1982, **78**, 2583.
72. Leconte M., Basset J. M., *J. Chem. Soc.*, 1979, **101** (24), 7296.
73. Basset J.M., Leconte M., *Fund. Res. Homog. Catal.*, 1979, **3**, 285.
74. Leconte M., Bilhou J.L., Reimann W. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, **8**, 341.
75. Garnier F., Krausz P., *J. Mol. Catal.*, 1980, **8** (1–3), 91.
76. Kawai T., Goto H., Yamazaki Y. et al., *J. Mol. Catal.*, 1988, **46** (1–3), 157.
77. Fox H.H., Schrock R.R., O'Dell, *Organometallics*, 1994, **13** (2), 635.
78. Kawai T., Marioka N., Goke M. et al., *J. Mol. Catal.*, 1989, **49** (3), 261.
79. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., *Angew. Chem.*, 1964, **76**, 765.
80. Amass A.J., Zurimendi J.A., *J. Mol. Catal.*, 1980, **8** (1–3), 243.
81. Ceasescu E., *J. Mol. Catal.*, 1985, **28**, 351.
82. Hein P.R., *J. Polym. Chem. Ed.*, 1973, **11** (1), 163.
83. Haas F., Nutzal K., Pampus G. et al., *Rubber Chem. and Technol.*, 1970, **43** (5), 1116.
84. Herrisson J.-L., *These. Univer. De Paris*, 1970, **1**, 54.
85. Gunther P., Haas F., Marwede G. et al., *Angew. makromol. Chem.*, 1970, **14**, 87.
86. Kormer V.A., Poletaeva I.A., Yuta T.L., *J. Polym. Sci: A-1*, 1972, **10** (1), 251.
87. Кормер В.А., Юфа Т.Л., Полетаева И.А. и др., *Докл. АН СССР*, 1969, **185** (4), 873.
88. Dall'Asta G., Motroni G., *Angew. makromol. Chem.*, 1971, **16/17**, 51.
89. Ходжемиров В.А., Евдокимова В.А., Чередниченко В.М., *Высокомолекулярные соединения*, 1972, **14** (10), 727.
90. Zuech E.A., Kittleman E.T., Kubicek D.H., *Makromol. Prepr.*, 1971, **2**, 1063.
91. Пакуро Н.И., Маковецкий К.Л., Гантмахер А.Р. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1982, (3), 509.
92. Katz T.J., Lee V.J., Acton N., *Tetrahedron Lett.*, 1976, **47**, 4247.
93. Oreshkin I.A., Red'kina L.I., Kershenbaum I.L. et al., *Eur. Polymer*, 1977, **13** (6), 447.
94. Маковецкий К.Л., Редькина Л.И., Долгопосок Б.А., *Докл. АН СССР*, 1985, **284** (1), 170.
95. Яковлева М.К., Шейнкер А.П., Котин Е.Б. и др., *Высокомолекуляр. соединения*, 1977, **19** (8), 604.
96. Katz T.J., Ho T.H., Shin N.-Y. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, **106** (9), 2659.
97. Ceausescu E., *J. Mol. Catal.*, 1986, **36**, 163.
98. Ceausescu E., *Ibid.*, 1988, **46** (1/2), 423.
99. Grubbs R.H., Gilltom L., *NATO ASI series. Series C, Mathematical and physical sciences*, 1987, **215**, 343.
100. Долгопосок Б.А., Тинякова Е.И., *Металло-органический катализ в процессах полимеризации*, Москва, Наука, 1985, 536.
101. Herrisson J.-L., *These. Univ. De Paris*, 1970, **1**, 54.
102. Шейнкер А.П., Яковлева М.К., Бессонова Н.П. и др., *Докл. АН СССР*, 1979, **247**, 160.
103. Ofstead E.A., Calderon N., *Makromol. Chem.*, 1972, **154**, 21.
104. Маковецкий К.Л., Редькина Л.И., *Докл. АН СССР*, 1976, **231** (1), 143.
105. Kres J., *J. Mol. Catal.*, 1995, **102**, 7.
106. Dounis P., Feast W.J., Kenwright A.M., *Polymer*, 1995, **36** (4), 2787.
107. Porri L., Diversi P., Lucherini A. et al., *Makromol. Chem.*, 1995, **176**, 3121.
108. Katz T.J., Han C.-C., *Organometallics*, 1982, **1** (8), 1093.
109. Bailey G.C., *Catal. Revs.*, 1969, **3**, 37.
110. Dias E.L., Nguen S.T., Grubbs R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, **119** (17), 3887.
111. Fuerstner A., Langemann K., *J. Org. Chem.*, 1996, **61** (12), 3942.
112. Nicolaou K.C., He Y., Vourloumis D. et al., *Angew. Chem.*, 1996, **108** (20), 2554.
113. Yang Z., He Y., Vourloumis D. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36** (1/2), 166.
114. Zuercher W.J., Hashimoto M., Grubbs R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (28), 6634.
115. Couturier J.-L., Paillet C., Leconte M. et al., *Angew. Chem.*, 1992, **104** (5), 622.
116. Herisson J.L., Chauvin Y., *Die Makromol. Chem.*, 1970, **141**, 161.
117. Katz T.L., McGinnis J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1592.
118. Коршак Ю.В., Гленкопачев М.А., *Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева*, 1989, **34** (6), 665.
119. Bosma R.H.A., Van den Aardweg G.C.N., Mol. J.C., *J. Organometal Chem. Synth.*, 1983, **255**, 159.
120. Dall'Asta G., Mazzanti G., Natta G. et al., *Makromol. Chem.*, 1962, **56**, 224.
121. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. et al., *Ibid.*, 1963, **69**, 163.
122. Ray G.C., Crain D.L., *Fr. Pat.* 1511381 (Cl. C 07c), 26 Jan. 1968, U.S. Appl. 23 Feb. 1966, Chem. Abstr., 1969, **70**, 25, 281, 114580 p.
123. Zuech E.A., Hughes W.B., Kuviccek D.H. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92** (3), 528.
124. Dall'Asta G., Motroni G., *Eur. Polym. J.*, 1971, **79** (6), 707.

125. Dall' Asta G., Montroni G., Motta L., *J. Polym. Sci., A-1*, 1972, **10** (6), 1601.
126. Bradshaw C.P.C., Howman E.J., Turner L., *J. Cat.*, 1967, **7** (3), 269.
127. Долгоп্লоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И., *Докл. АН СССР*, 1972, **202** (4), 871.
128. Коршак Ю.В., Варданыян Л.М., Долгоп্লоск Б.А., *Там же*, **208** (5), 1138.
129. Herisson J. L., Chauvin Y., *Die Makromol. Chem.*, 1970, **141**, 161.
130. Soufflet J.P., Comereuc D., Chauvin Y., *Comp. Rend.*, 1973, **276**, Ser. C, 169.
131. Arlie J.-P., Chauvin Y., Commereuc D. et al., *Makromol. Chem.*, 1974, **175** (3), 861.
132. Casey C.P., Burkhardt T.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96** (25), 7808.
133. Casey C.P., Tuinstra H.E., Saeman M.C., *Ibid.*, **98**, 608.
134. Katz T.L., McGinnis J., *Ibid.*, 1975, **97**, 1592.
135. Muetterties E.L., *Inorg. Chem.*, 1975, **14** (4), 951.
136. Levisalles J., Rudler H., Villemin D., *J. Org. Chem.*, 1975, **87**, 7.
137. Долгоп্লоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1976, (5), 1084.
138. Долгоп্লоск Б.А., Тинякова Е.И., Яковлев В.А., *Докл. АН СССР*, 1977, **232** (5), 1075.
139. В.И. Кашковский, А.А. Григорьев, *Каталіз и нефтехімія*, 2006, **14**, 1.

Поступила в редакцію 25.10.2005 г.

## Метатезис олефінів – каталізатори, механізм, кінетика

*В.І. Кашковський, А.О. Григор'єв*

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

У статті узагальнено літературні напрацювання щодо рідких і твердих каталізаторів метатезису олефінів, наведено сучасний механізм і кінетичні підходи до однієї з найбільш цікавих хімічних реакцій.

## The olefins metathesis – catalysts, mechanism, kinetic

*V.I. Kashkovsky, A.A. Grigor'ev*

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

In the article information available in literature on liquid and solid olefins metathesis catalysts has been generalized. A modern mechanism and kinetic approaches to one of the most interesting chemical reactions were given.

## Коксоутворення на цеолітних каталізаторах

*Л.К. Патрляк, М.В. Охріменко*

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

До огляду увійшли останні публікації з дезактивації цеолітних каталізаторів у результаті закоксування та з природи утворюваного коксу. Проаналізовано фактори, що впливають на процес коксування. Перелічено фізичні, фізико-хімічні, хімічні та математичні методи, використовувані для дослідження коксових відкладень. Наведено сучасні погляди на механізм утворення коксу й останні досягнення у вивченні коксових утворень.

При конверсії органічних сполук на твердих кислотних каталізаторах завжди має місце утворення й утримування важких побічних продуктів пористою системою каталізатора та його зовнішньою поверхнею. Формування цих недесорбованих продуктів, узагальнено поіменованих коксом, є найпоширенішою причиною дезактивації каталізаторів у промислових процесах внаслідок блокування активних центрів і пористого простору [1]. Основними карбоній-іонними реакціями вуглеводнів є, як відомо, крекінг, ізомеризація, алкілування, ароматизація та диспропорціонування. Промислові процеси на основі цих реакцій реалізуються сьогодні на кислотних формах цеолітів, які були широко введені у каталітично-технологічну практику з 70-х років минулого століття [2]. Цеоліти використовують як в іонообмінних формах (крекінг, алкілування, диспропорціонування) [3–5], так і в додатково модифікованому металами вигляді (ізомеризація, ароматизація) [6–12]. Каталізатори цеолітної основи характеризуються високою активністю та селективністю: їхні каталітичні властивості залежать не лише від природи кислотних центрів, а й від особливостей пористої структури. Цеоліти демонструють високу термічну стабільність, непогану стійкість до каталітичних отрут [2–5, 13–18].

Однак, незважаючи на низку достоїнств, цеолітні каталізатори, як й інші тверді кислоти, дезактивуються в процесі роботи за рахунок утворення коксових відкладень. Саме коксування є основною та досі нездоланною причиною дезактивації каталізаторів у карбоній-іонних перетвореннях. Утворення коксу йде паралельно з основною реакцією і фактично на тих самих кислотних центрах із залученням до зародження коксу як сировинних вуглеводнів, так і продуктів реакції. Вплив вуглистих відкладень на падіння активності каталізатора є різним для різних реакцій. Якщо за наявності гідруюче-дегідруючого компонента у водневому середовищі дезактивація відбувається порівняно повільно – упродовж днів, місяців, а то й років, то у випадку, наприклад, каталітичного крекінгу каталізатор дезактивується за лічені секунди і потребує частих і порівняно тривалих (~20–30 хв) регенерацій [3, 4]. Окиснення коксу при 700–750 °С і парціальному тиску во-

дяної пари 26,7–40 кПа призводить до значної втрати каталізатором активності. Далеко не кожен матеріал може витримувати такі жорсткі умови регенерації, а тому забезпеченню високої стабільності каталізаторів приділяють так само багато уваги, як і проблемам підвищення їхньої активності та селективності [19–26].

Питання дезактивації каталізаторів внаслідок коксування, вдосконалення методів регенерації, дослідження динаміки відкладення коксу та природи останнього широко досліджуються в усіх провідних каталітичних науково-дослідних центрах світу. Комплексу цих проблем присвячують міжнародні симпозиуми під загальною назвою “Catalyst Deactivation” (1997 – Cancun, Mexico; 1999 – Brugge, Belgium; 2001 – Lexington, KY, USA; 2006 – Berlin, Germany), на яких основну увагу приділяють дезактивації каталізаторів саме внаслідок коксування.

### **Класифікація коксу та факторів, що визначають його природу**

Коксові відкладення на поверхні каталізаторів утворюються переважно в результаті реакцій конденсації й водневого переносу на основі реагентів і продуктів перетворення через відповідні інтермедіати.

Коксоутворення на цеолітах залежить від факторів, спричинених як каталізатором (пористою структурою, кислотністю, наявністю позаграткових частинок тощо), так і природою сировини, продуктів реакції, умовами реалізації процесу [27–31].

*Пориста структура.* Коксоутворення, будучи формселективним процесом, суттєво залежить від пористої структури цеоліту [27–31], зокрема молекулярно-ситового ефекту, коли каталізатор “регулює” доступ реагентів за розмірами їх молекул до тих чи інших порожнин і, відповідно, кислотних центрів, розташованих в останніх. Такі стеричні затруднення можуть суттєво впливати на перебіг процесу та виникнення відповідних інтермедіатів [32, 33].

При цьому важливим є не тільки розмір основних порожнин і вхідних вікон до них, а й форма порожнин: сферична, як у фожазитів, чи канална, як у морденіту та пентасилу [13, 34]. Пористу систему фожазитів, з точки зору доступності її порожнин для різних молекул, вва-

жають трирозмірною, тоді як у морденіті вона є однорозмірною щодо порівняно громіздких органічних молекул і дворозмірною щодо малих молекул аміаку.

Наявність перетинів каналів, на яких також розташовуються кислотні центри, є визначальною для зародження й поширення коксу. Важливим є і можливе утворення мезопористості за рахунок деалюмінівання цеолітів. Ступінь останнього можна регулювати у досить широких межах, забезпечуючи навіть переміщення молекул органічних речовин у морденіті в усіх трьох просторових вимірах [35].

Природа активних центрів (кислотна, основна, кислотно-основна, металічна і т.п.) суттєво впливає на склад продуктів ущільнення, оскільки визначає реакційні маршрути, які можуть бути каталізовані.

Швидкість перетворення вуглеводнів на кислотних цеолітах залежить передусім від бренстедової кислотності, причому як від концентрації центрів, так і їх сили. Це підтверджують відомі закономірності для реакцій, наприклад, крекінгу кумолу [36], ізомеризації ксилолів [37], диспропорціонування толуолу й етилбензолу [38], крекінгу *n*-гексану [39]. Принциповий вплив кислотності на швидкість закоксування було досліджено на каталізаторах фожазитової [40–43] та морденітової [44] основ.

Сила кислотного центру, що забезпечує перебіг тої чи іншої реакції, визначається природою останньої, зокрема тими активаційними бар'єрами, які мають бути подолані на ключовій стадії реакційного механізму. Оскільки процеси утворення коксу ідуть фактично на тих самих кислотних центрах, що й основна реакція, то інтенсивність зародження й поширення коксу має великий вплив на селективність процесу. Проте звуження кислотного спектра каталізатора може сповільнювати коксування. Найбільш небажаними є центри середньої сили, неспроможні вести основну реакцію, але активні в коксуванні [45–50].

*Природа сировини та продуктів реакції.* Вплив цього фактора на коксування є мало не визначальним. Зрозуміло, що під час перетворення олефінів полімеризація на кислотних центрах каталізатора буде домінуючою. Так, M. Guisnet і P. Magnoux [1] виділили два типи коксування: первинне – пряме утворення коксу з алкенів, ароматики, циклічних алкенів і особливо циклічних дієнів, вторинне – із продуктів перетворення алканів і нафтенів. Ароматичні вуглеводні без алкільних груп за високих температур можуть переходити у коксові молекули безпосередньо, тоді як найважче конвертують до коксу насичені вуглеводні, які потребують попереднього перегрупування у відповідні інтермедіати [27, 51].

Склад коксу істотно залежить і від кількості утримуваних на каталізаторі продуктів. Чим триваліший час перебування сировини на каталізаторі, тим вищий ступінь конденсації та поліароматичності коксових відкладень [1].

*Температура реакції* відіграє важливу роль у процесі коксування. Так, для високотемпературних (> 350 °C) вуглеводневих перетворень недесорбовані продукти в основному складаються з високополіароматичних сполук, тоді як за низьких температур (< 200 °C) недесорбовані продукти не є поліароматичними [30].

На цеолітах прийнято розрізняти два типи утвореного коксу – низько- та високотемпературний [1, 52].

*Низькотемпературний (легкий, м'який) кокс* формується переважно за температур до 200 °C, практично він повністю розчинний. Часто його можна видалити безокиснювальною високотемпературною обробкою, наприклад при 600 °C у чистому азоті [53].

Цікаво, що під час крекінгу *n*-гептану на цеоліті HY при 100 °C кокс не утворюється, оскільки просто не починається перетворення сировини [28], тоді як за цієї ж температури спостережено суттєве коксування у випадку 2,2,4-триметилпентану, який крекується до ізобутану та ізобутену. На цеолітах HM та HY при 80 °C не зафіксовано перетворення бензолу і, відповідно, коксування, але ці ж цеоліти з 0,5 % платини дають масову частку вуглецевих відкладень 1 % вже через 2 хв після початку реакції [54]. Такий кокс складається із 2–5  $C_6$ -нафтоєвих структурних елементів, асоційованих з 1–2 бензолними кільцями, утвореними в результаті каталізованої кислотними центрами співолігомеризації бензолу та циклогексанових молекул.

M. Guisnet зі співавт. [52] наводять різні гомологічні ряди сполук, розшифрованих у легкому, розчинному коксі. Загалом для всіх указаних вуглеводнів атомарні співвідношення водню до вуглецю (H/C) досить високі – від 0,63 до 1,33. Найменшим характеризується пірен – 0,63, далі йде хризен – 0,67, найбільше значення характерне для пропілбензолу – 1,33.

*Високотемпературний кокс* є частково поліароматичним і певною мірою розчинним в органічних розчинниках (наприклад,  $CH_2Cl_2$ ), а тому може бути досліджений такими класичними методами, як газова хроматографія та маспектрометрія. Вивчення ж нерозчинної частини коксу спричинює значні затруднення, бо цю його частину можна відділити лише через руйнування каталізатора (цеолітів – у плавиковій кислоті). У цьому випадку використовують інші методи дослідження: елементний аналіз, електронну мікроскопію, ІЧ-спектроскопію тощо, і отримана інформація є значно обмеженою, ніж у випадку розчинного коксу. А втім можна стверджувати, що нерозчинний кокс складається з молекул дуже високого ступеня поліароматичності, що виникають у результаті перетворення розчинного коксу, замкнутого всередині цеолітних мікропор [27]. Так, коксові сполуки, утворені на HY (450 °C) при перетворенні *n*-гептану, метилциклогексану, циклогексану, толуолу [55], належать до трьох основних груп [1]: алкілциклопентапіренів, чи алкілбензофлуоронафтенів ( $C_nH_{2n-26}$ ); алкілбензопіруленів, або

алкіліндонопіренів ( $C_nH_{2n-32}$ ), а також алкілкороненів, чи алкілбензоіндопіренів ( $C_nH_{2n-36}$ ). Усі ці коксові молекули мають розміри, середні між розмірами великих порожнин і вхідних вікон, і тому фактично є заблокованими у великих порожнинах.

Тобто пориста структура цеоліту є основним параметром, який визначає склад високотемпературного коксу. Цей тип коксу є найцікавішим із прикладного погляду, оскільки реальні температури більшості процесів перетворення вуглеводнів є доволі високими. Розмір і форма каналів, порожнин і перетинів каналів визначають форму і максимальний розмір коксових молекул, які заблоковані всередині.

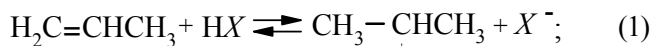
Утворення високотемпературного коксу включає стадії не лише конденсації й перегрупування, а й гідридний перенос. Деякі дослідники [56] на основі ІЧ-спектрального вивчення закоксованих каталізаторів і термопрограмованого їх окиснення [57] стверджують, що крім висококонденсованої поліароматики високотемпературний кокс вміщує графітоподібні структури.

Звільнення каталізатора від високотемпературного коксу можливе лише окисненням за високих температур.

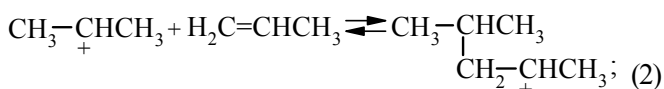
### Механізм коксуутворення

Нещодавно [58] запропоновано детальний карбоній-іонний механізм коксуутворення, згідно з яким прекурсорами коксу є олефіни. Їх полімеризація відбувається у три стадії:

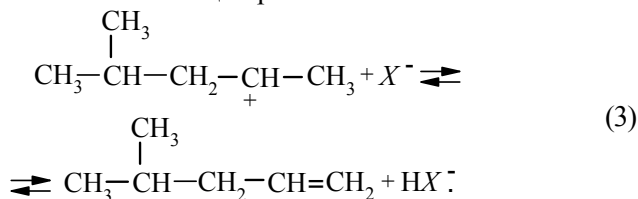
- взаємодія олефіну та бренстедового кислотного центра з утворенням вторинного карбенійового іона, асоційованого з аніонним залишком кислотного центра:



- конденсація карбкатіона стадії (1) з олефіном  $C_3$  до розгалуженого карбенійового іона  $C_6$ :



- реакція карбенійового іона стадії (2) з аніонним залишком бренстедового центра до олефіну та відновлення кислотного центра:

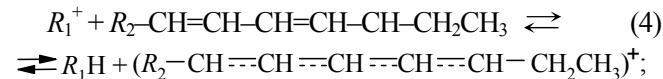


У цій схемі протонування олефіну – стадію (1) – показано у відповідності до правила Марковникова.

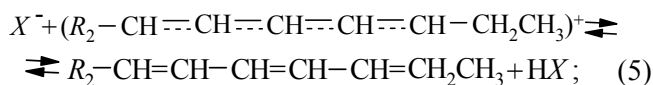
Далі відбуваються нарощування вуглеводневого ланцюга за аналогією зі стадіями (1–3) та дегідрогенізація олефінів до дієнів, оскільки до подальшої циклізації олефінів залучаються саме дієнові структури;

- формування алільного карбкатіона в результаті взаємодії дієнового вуглеводня з первинним карбкаті-

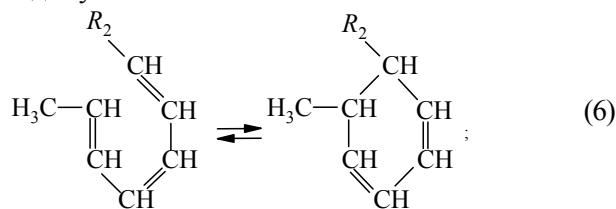
оном:



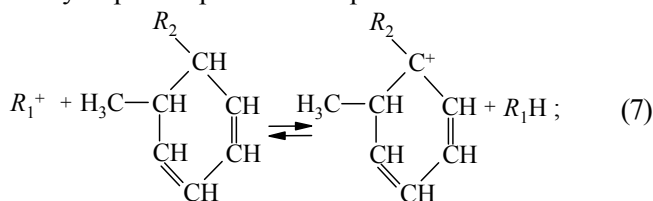
- взаємодія алільного карбкатіона з аніонним залишком бренстедового центра до трієну:



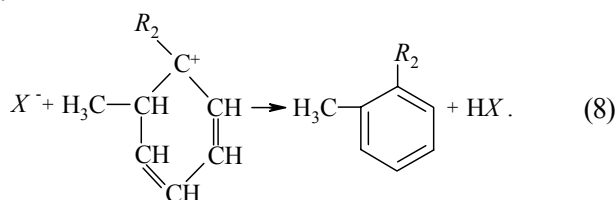
- циклізація утвореного інтермедіату до алкілциклогексадієну:



- утворення третинного карбкатіона:



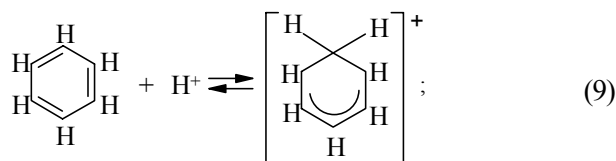
- взаємодія третинного карбкатіона стадії (7) з аніонним залишком бренстедового центра до алкілбензолу:



На нашу думку, для трактовки ароматизації олефінів немає жодної потреби вдаватись до дієнів: ароматизуються не лише олефіни, а й парафіни, в тому числі *n*-гексан – до бензолу [59–61] з залученням уявлення про утворення первинного лінійного карбкатіона  $C_6$ , стабілізованого негативно зарядженими позиціями кристалічної ґратки цеоліту [62, 63], та уявлення про глибoku дегідрокіклізацію цього карбкатіона на льюїсовому кислотному центрі до первинного карбкатіона алільного типу, який циклізує в кінцевому підсумку до бензолу.

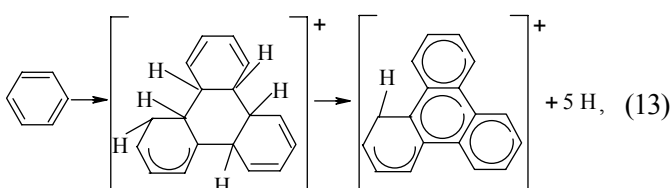
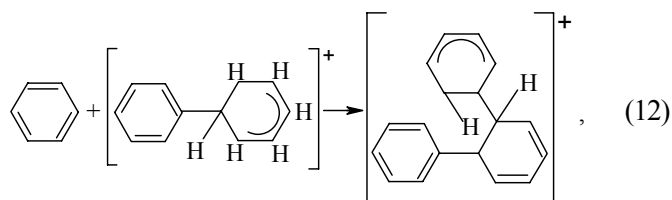
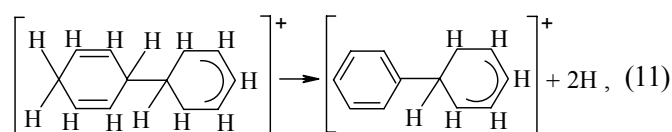
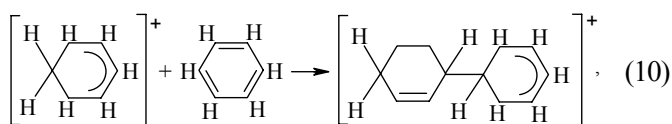
Утворення поліядерної ароматики з бензолу в огляді [58] подано таким чином:

- протонування бензолу:

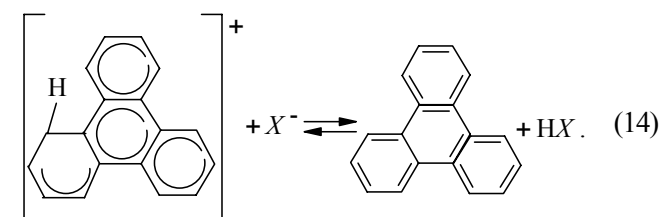


- конденсація фенільного карбкатіона з бензолом, яка супроводжується виділенням водню





• завершальна реакція карбкатиона стадії (13) з аніонним залишком бренстедового центра:



### Коксоутворення на біфункціональних каталізаторах

Наявність активних центрів двох типів у складі біфункціональних каталізаторів – металу в нульвалентному стані та кислотних центрів – уможлиблює утворення й акумуляцію коксу навколо них обох. Вважається, що коксові прекурсори, початково утворюючись на металічних частинках, у подальшому мігрують до кислотних центрів. Кокс першого типу (багаті на водень полімерні вуглецеві відкладення) вигоряє за низьких температур, другого (аморфний графітоподібний вуглець) – горить за значно вищих температур [64, 65]. Дослідженню доступна, як правило, сумарна кількість коксових відкладень, більшу частину яких складає кокс, локалізований на носії.

J. Barbier зі співавт. [66], а також М.М. Островський і Ю.К. Деманов [67] встановили, що для повної дезактивації каталізатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакції дегідрування циклогексану достатньо усього масової частки коксу, відкладеного на платині, 0,07–0,2%. Термогравіметричні вимірювання [67–69] вказують на те, що здебільшого кокс акумулюється на носії. Згідно з даними пра-

ці [70], в умовах реакції риформінгу коксові острівки незалежно від концентрації коксу репрезентовані поліароматичними сполуками розміром ~ 2 нм з числом кілець менше 12 і завтовшки 2–3 моношари.

Крім явних відмінностей у закоксуванні та дезактивації нанесеного металу й носія існує значна неоднорідність коксуутворення на самому металі. Більшість дослідників виділяють два різних типи коксових відкладень на благородних металах: смолоподібні конденсовані структури – “полієни”, або “поліарени” [71] та щільний, графітоподібний кокс [64, 72]. “Полімерний” кокс відносно легко гідрується й таким чином видаляється, а графітоподібний практично не взаємодіє з воднем. Тому в першому випадку кокс є “зворотним”, в останньому – “незворотним”. Саме за рахунок наявності “зворотного” коксу відбувається часткова саморегенерація металовмісних каталізаторів воднем, що подовжує їхню експлуатацію. Однак наприкінці робочого періоду загальна кількість коксу на каталізаторі (переважно завдяки відкладенням на носії) досягає кількох десятків відсотків [64, 69]. За такого рівня закоксування можливе значне або й повне закупорення пор.

Авторами робіт [73, 74] запропоновано моделі, які демонструють взаємозв'язок між активністю нанесеного металу та сумарною концентрацією коксу на каталізаторі.

Згідно з грубою моделлю незалежного закоксування металу та носія, падіння активності каталізатора спричинюється коксуутворенням на металі, а маса коксу зростає переважно на носії. Ця модель постулює, отже, що основною причиною нелінійності залежності активності каталізатора від концентрації коксу є саме біфункціональна природа каталізатора, а не структура коксових відкладень.

Комплексна модель [74] усуває недоліки попередньої, яка фактично виключає вплив коксових відкладень на носії на активність каталізатора.

На першому, швидкому, етапі утворюється “зворотний” кокс, причому швидкість цього процесу зрівнюється зі швидкістю саморегенерації воднем [64, 75]. На другому, повільному, етапі частина “зворотного” коксу графітізується в “незворотний”. “Графітізація” призводить до зсуву рівноваги між утворенням “полімерного” коксу та саморегенерацією. Для підтримання рівноваги перетворення “полімерного” коксу компенсується еквівалентним його утворенням. Активність змінюється подібно: спочатку – швидка дезактивація, потім – повільне її падіння.

М.М. Островським [74] запропоновано математичне оформлення цієї моделі, що з високою точністю якісно та кількісно описує експеримент. Модель відбиває відмінності швидкостей утворення “полімерного” і “графітоподібного” коксу на металі, дає змогу зв'язати концентрацію різних видів коксу та сумарну їх концентрацію з активністю каталізатора в різних реакціях, що йдуть як на металі, так і на носії.

### Методи експериментального дослідження коксу та процесу його формування

Сучасне експериментальне вивчення реакцій на твердих каталізаторах намагаються реалізувати у такий спосіб, щоб максимально наблизити вимірювальний вузол того чи іншого інструментального методу безпосередньо до зони реакції. У цьому зв'язку все ширшого розповсюдження набувають так звані методи дослідження зразків *in situ* [76, 77]. Це, наприклад, вивчення процесу коксоутворення методом ІЧ-спектроскопії *in situ* [78]. Такий підхід, на жаль, не завжди вдається належним чином реалізувати через несумісність умов проведення процесу з умовами реалізації того чи іншого методу.

А тому, як правило, спочатку проводять дезактивацію зразка, а сам кокс вивчають окремо після розчинення останнього або й самого каталізатора [79–82] з наступним використанням цілого арсеналу сучасних методів, серед яких слід виділити: зважування за Мак-Беном [83], спеціальної конструкції реактори з мікрозважуванням [84], термогравіметрію [85, 86], прийом додавання спеціальних домішок до індивідуальних вуглеводнів у процесі дезактивації каталізаторів для інтенсифікації чи пригнічення коксоутворення [87], ІЧ-спектроскопію з Фур'є-перетворенням [78, 88], ультрафіолетову Раман-спектроскопію [89], термопрограмоване окиснення коксу [57, 90–93], термопрограмовану гідрогенізацію [57], електронний парамагнітний резонанс [56, 94–96], протонний магнітний резонанс [97, 98], методи молекулярно-силової мікроскопії та мікрокалориметрії [99], спеціальні рентгеноструктурні методи [100], низькотемпературну адсорбцію азоту [81], сканувальну електронну мікроскопію [81], метод випалювання коксу в тліючому розряді [101], кінетичні методи при коксоутворенні [102], лабораторне моделювання коксоутворення з урахуванням структурних особливостей каталізатора [103], нестационарний режим дезактивації каталізатора [104], машинне моделювання [105], розподіл продуктів перетворення при дезактивації каталізатора [106, 107], вивчення прекурсорів коксу [77, 108], дослідження еволюції коксу при старінні [109], моделювання ліфт-реактора процесу каталітичного крекінгу [110, 111]. При цьому вивчають коксуочу здатність не лише каталізаторів чи активних їхніх компонентів, а й матриць [48, 112, 113].

Спробу суміщення реакції крекінгу з одночасним одержанням уявлень про коксоутворення на каталізаторі вперше зроблено Z. Liu і D. Dadyburjor [83], які запропонували оригінальний імпульсний метод крекінгу кумолу з безперервним зважуванням проби каталізатора для оцінки поточного коксоутворення. Установа дає змогу поєднати крекінг кумолу з паралельним аналізом каталізату та одночасним визначенням маси утримуваного зразком продуктів – коксу чи його прекурсорів. Суміщення цих операцій у межах однієї уста-

новки дає змогу обходитись без відбору проб – небажаної процедури, що завжди є джерелом додаткових похибок і певних технічних незручностей. Незаперечним достоїнством описаної методики є можливість звести баланс досліду, чого не було б без вузла зважування. Однак основним недоліком цієї методики є лише кількісне визначення коксових відкладень. Жодного уявлення про їхню природу отримати при цьому неможливо.

Серед перелічених методів на особливу увагу заслуговують термопрограмовані методи, які широко застосовують для вивчення як самих реакцій [114, 115], так і утвореного коксу. Вони ґрунтуються на дослідженні активності коксу стосовно водню (термопрограмована гідрогенізація – ТРПГ) [57, 90, 116–122] та кисню (термопрограмоване окиснення – ТРПО) [90–93, 116, 117, 119–127]. Були також спроби застосування  $\text{CO}_2$  як окислювача коксу [117, 128].

ТРПО є дуже важливим методом вивчення каталізаторів, оскільки дає змогу визначати загальний вміст коксу, середнє співвідношення Н/С у ньому, робити висновки про локалізацію коксу на поверхні каталізатора. Суттєвим недоліком методу є інтегральність одержуваних величин. Рідше кокс характеризують, виходячи з його схильності перетворюватись на метан у середовищі водню.

Утримувані каталізатором неперетворені вуглеводні, прекурсори коксу чи сам кокс горять, як відомо, з великими екзотермічними ефектами. Це робить процес некеровано-автоприскорюваним, а тому для попередження саморозігріву каталізатора при вивченні горіння коксу використовують, як правило, дуже розбавлені потоки кисню [92, 93, 129–135]. Дефіцит кисню веде до неповного поточного згоряння вуглистих відкладень з утворенням оксиду вуглецю(II), який є досить незручним компонентом з погляду аналізу (у суміші з  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ ) і заставляє вдаватись, наприклад, до використання реакційної хроматографії з перетворенням  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  на вуглеводні [92].

У відділі каталітичного синтезу ІБОНХ НАН України розроблено принципово новий метод [48, 136, 137] кількісного елементного аналізу вуглецевих відкладень на основі дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) за умов надлишку кисню і недостатнього часу окиснення, що дає можливість поєднувати, здавалось би, несполучувальне: надлишок і дефіцит кисню. Використано імпульсну подачу доз кисню на каталізатор після його дезактивації на бажану глибину – теж в імпульсному режимі. Це дає змогу вельми широко маневрувати експериментальними параметрами: кисень можна подавати на свіжоутворений чи термооброблений за будь-яких температур коксу; можна міняти газове середовище, а сам процес парціального окиснення проводити за різних температур; можна маніпулювати як величиною дози кисню, так і кількістю доз; зміною швидкості газу-носія можна змінювати час перебування

як вуглеводня, так і кисню на шарі каталізатора тощо.

Установка складається з двох хроматографічних систем: основної – з полум'яно-іонізаційним детектором для аналізу продуктів вуглеводневої конверсії при дезактивації каталізатора, наприклад крекінгу, та додаткової – з власною хроматографічною колонкою та детектором за теплопровідністю для визначення продуктів горіння – вуглекислого газу й води. При цьому обидві колонки перебувають в одному й тому ж термостаті хроматографа. Конструкційно передбачено кран для перемикання потоку з режиму крекінгу на режим парціального окиснення вуглецевих відкладень. Техніка аналізу як в одному, так і в іншому режимах іде через виморожування відповідно вуглеводнів і продуктів згоряння рідким азотом у одній і тій самій ловушці з наступним різким її підігрівом портативною піччю для імпульсної подачі на відповідну колонку для розділення й подальшого аналізу на тому чи іншому детекторі. З метою підвищення точності методу запропоновано застосування оригінальної восьмиступінчастої ловушки, охолоджуваної рідким азотом, для очищення газу-носія гелію від домішок води та вуглекислого газу.

Для перетворення CO на CO<sub>2</sub> передбачено пропускати газовий потік над металічною платиною (300 °C). Однак у процесі роботи встановлено, що за описаних умов CO взагалі не утворюється – виключення нагріву печі на реакторі з платиновим каталізатором не веде до жодної зміни вигляду хроматограми.

Цей метод, характеризуючись високою прецизійністю, несе одночасно дуже привабливі специфічні можливості:

- зведення балансу за крекованою речовиною;
- різке скорочення часу закоксування зразка до часток секунди, якщо обмежитись, наприклад, одним-двома імпульсами вуглеводня; виходячи з того, що кокс утворюється протягом перших часток секунди (згідно з роботами [110, 111], – менше 0,15 с), методика дає змогу простежити за найважливішою для експериментального дослідження стадією зародження коксу з вивченням його кількості та природи;
- дає змогу тонко вивчати динаміку накопичення коксу та відслідковувати його якісні зміни;
- за умов надлишку кисню та дефіциту часу його перебування на каталізаторі є можливість звести процес окиснення майже до ізотермічного режиму; відсутність CO в продуктах окиснення значно спрощує їх аналіз безпосередньо в потоці газу-носія з застосуванням детектора за теплопровідністю;
- дає змогу одержувати динаміку окиснення та зміни співвідношення N/C у процесі горіння коксу, а не відповідні інтегральні величини; наявність такої динаміки дає змогу робити висновки як про хімічну природу утворених коксових відкладень, так і їх локалізацію на поверхні каталізатора.

У режимах дезактивації каталізатора й окиснення коксу дуже важливою є теплова характеристика шару з

погляду можливого відхилення фактичної його температури від заданої та грубо вимірюваної, інтегральної температури реактора в зоні каталізатора з використанням термопар чи термометра опору. Відхилення в кожному з режимів можуть носити протилежний характер. Так, під час крекінгу дози кумолу має місце поглинання теплоти, величину якого можна розрахувати через енергію C–C-зв'язків і яке спричинює деяке зниження температури шару каталізатора. Можна стверджувати, що цей ендоефект не призведе до помітного охолодження шару, оскільки на досить велику за масою молекулу кумолу розривається в середньому лише один C–C-зв'язок. Тим більше, що крекінг супроводжується реакціями конденсації олефінів, тобто коксоутворенням, а ці реакції, навпаки, є екзотермічними. Зовсім інше – тепловий удар, що його зазнає шар каталізатора в результаті часткового окиснення коксу, особливо окиснення в першому імпульсі подачі кисню.

Авторами методики [48] було оцінено тепловий удар для цеолітного каталізатора за умови максимального вмісту водню у коксі. Він становив ~ 56 °C. Така величина показує, що навіть за найнесприятливіших умов (збагачений воднем кокс, велика доза кисню в імпульсі) температура шару каталізатора може піднятися максимально і лише короткочасно на кілька десятків градусів. На каталітичних властивостях зразка таке короткочасне підвищення температури навряд чи може позначитись, оскільки час перебування дози кисню на шарі становить ~ 0,8 с. За такий період часу не лише каталізатор, а й делікатніша субстанція – кокс – навряд чи зможуть помітно відчувати цей короткочасний перегрів.

#### Останні досягнення у дослідженні коксових відкладень

Дослідженням процесу коксоутворення і природи коксових відкладень, як згадувалося, присвячено значні зусилля науковців усього світу [1, 27–44, 51–57, 79–86].

Докладне вивчення коксових відкладень на ультрастабільному цеоліті Y, утворених у результаті крекінгу бензолу в середовищі гелію та водню при 1,0 і 5,0 МПа в температурному діапазоні 500–800 °C з використанням низькотемпературної (–196 °C) адсорбції азоту та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), було проведено у праці [81]. Дослідження здійснювали як безпосередньо на закоксованих зразках, так і після розчинення цеоліту в суміші HF і HCl. Було знайдено, що мікропористість зразка особливо інтенсивно падає зі збільшенням температури реакції в разі реалізації процесу у гелії. Результати СЕМ свіжого цеоліту та закоксованих зразків вказують на подібність зовнішнього вигляду зразків, що викликано концентрацією коксових відкладень у мікропорах, тоді як на зовнішній поверхні коксоутворення є незначним.

Хімічний аналіз вивільненого коксу показав, що його

го склад істотно залежить від температури реакції. Чим температура вища, тим нижче співвідношення Н/С. Кокс, утворений при 500 °С у середовищі гелію, має Н/С = 0,52, що може відповідати 6–7-конденсованим бензольним кільцям. Тоді як кокс, сформований за вищих температур, є ще більш конденсованим.

Подібні тенденції характерні й для інших систем. Наприклад, методами ЯМР-, ЕПР-, ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного аналізу та ТРПО [56] було встановлено, що коксові відкладення, утворені на Н-галосилікаті в процесі ароматизації пропану за низьких (до 400 °С) температур, розчинні у  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , тоді як кокс, отриманий при 550 °С і вище, – абсолютно нерозчинний. Перший складається переважно із заміщених піренів і може бути легко видалений термічною десорбцією, тоді як другий є сильно поліароматичним за природою і має графітоподібний характер. Каталізатор може бути звільнений від такого коксу лише високотемпературною окиснювальною обробкою.

Разом з тим слід відзначити, що коксоутворення не завжди є небажаним процесом. Так, відомо, що для підвищення селективності процесів ізомеризації ксилолу та диспропорціонування толуолу на HZSM-5 використовують часткову дезактивацію каталізатора, у тому числі й через закоксування [138–145]. Ф. Вауер зі співав. [138] таке попереднє закоксування провели з використанням метанолу як прекурсора коксу з подальшою обробкою пропаном. ЕПР-дослідження зразків із масовою часткою коксу за термогравіметричним аналізом 0,3 і 19,2 % показали наявність поліароматичних вуглецевих відкладень, причому зразок нижчого ступеня закоксування вміщує вуглецеві відкладення з високим Н/С, тоді як на каталізаторі з вищим вмістом коксу розглядається утворення багатошарового, графітоподібного важкого коксу. На основі комплексних досліджень із застосуванням низки фізико-хімічних методів (ЯМР-, ЕПР-, ІЧ-спектроскопія, ТРПО) дійшли висновку, що в результаті додаткової обробки пропаном утворений з метанолу внутрішньокристалічний аліфатичний (м'який) кокс видаляється, тоді як зовнішньопверхневий (важкий) кокс залишається практично без змін. У такий спосіб вдається досягти селективної дезактивації кислотних центрів зовнішньої поверхні.

Дезактивація екстернальних центрів у реакціях диспропорціонування ароматики [140, 141] відбувається при безпосередній обробці перетворюваним ароматичним субстратом протягом тривалого (десятки або й сотні годин) часу у водневому середовищі з молекулярним співвідношенням водень : субстрат не більше 0,7 за температури, на 55–100 °С вищій за температуру диспропорціонування. Вміст коксу доводять до 15–25 % маси цеоліту [141], і це дає змогу істотно підвищити селективність за *n*-ксиліолом при диспропорціонуванні толуолу. Процес знайшов промислове втілення [139].

Багато праць присвячено дослідженню коксоутво-

рення на промислових зразках каталізатора крекінгу [57, 92, 93, 146, 147]. При цьому вивчають вплив природи сировини (гексен-1, циклогексан, октен-1) [92, 93] на процес дезактивації, а також вплив нікелю і ванадію, що, як правило, містяться у реальній сировині каталітичного крекінгу, на характер окиснення коксу під час регенерації каталізатора [146, 147].

Детальне дослідження рівноважного каталізатора крекінгу, забрудненого нікелем і ванадієм, з використанням стандартної сировини каталітичного крекінгу було здійснено у праці [57]. Методом ТРПО ідентифіковано чотири типи коксу: перший – це, по суті, десорбований з каталізатора вуглеводні; другий – пов'язують з відкладеннями на металі; третій – з коксом, утвореним на кислотних центрах; останній – це графітоподібний кокс. Встановлено, що вуглецеві відкладення, сформовані з гексану як коксуючого агента, демонструють лише три типи коксу, за винятком останнього. Слід зазначити, що найбільшим є внесок коксу третього типу, тобто локалізованого на кислотних центрах. Ці дослідження показали, що кокс починає окиснюватись при 200 °С, максимуму процес горіння досягає близько 500 °С, а до 650 °С він практично весь вигоріє.

ТРПГ є менш придатним методом вивчення коксу. На математично розкладених спектрах спостерігали лише три піки, які автори відносять до перших трьох піків ТРПО-спектрів. Високотемпературний пік, пов'язаний з графітоподібним коксом, не спостерігали. Це пояснюється тим, що графітизований кокс є більш реакційноздатним у кисні, ніж у водні, тобто гідрогенізація графіту потребує вищих температур, ніж ті, що були забезпечені у експерименті (865 °С).

З використанням методу ДПМК вперше було вивчено коксуючі властивості низки кислотних каталізаторів на основі цеолітів різних типів (фожазиту, морденіту, пентасилу) з використанням субстратів, які моделюють основні класи нафтових вуглеводнів: кумолу, *n*-гексану, суміші гексанів і циклогексану [49, 136, 137, 148–152].

При дезактивації каталізатора за м'яких умов коксоутворення на своїй початковій стадії має коливальний характер, що сповільнює процес дезактивації [148, 149]. Спостережений факт вказує шляхи подовження міжрегенераційного строку служби каталізатора: коливальність дезактивації засвідчує, що субстрат і кокс певний час конкурують за активну поверхню каталізатора. Завдання технології – максимально подовжити цей період конкуренції, оскільки втрата субстратом здатності протидіяти наступаючому коксу веде до утворення останнього за експоненціальною залежністю з дуже швидко прогресуючою дезактивацією каталізатора.

Виявлено аномально високу коксуючу здатність цеоліту НЦВМ по відношенню до циклогексану. Показано, що вуглисті відкладення, утворені на НМ під час крекінгу суміші гексанів, ущільнюються до графітопо-

дібних структур, тоді як при крекінзі циклогексану на НЦВМ і НМ формуються переважно ланцюжкові поліфенільні структури, а LaNaY дає щільний кокс типу антрациту [152].

Досліджено диференціальне окиснення вуглих вуглих відкладень на дезактивованих зразках. Виявлено коливальність процесу окиснення та коливальність динаміки зміни співвідношення Н/С у випалюваному коксі, що пов'язано з різною реакційною здатністю багатого та бідного воднем коксу, а також особливостями пористої структури каталізаторів [152].

На основі величин Н/С дійшли висновку, що на різних каталізаторах з використанням дезактивуючих агентів різної природи формується кокс чотирьох типів [136]: бензолний, чи фенільний з Н/С, близьким до одиниці; поліфенільний, коли Н/С = 0,6–0,8; щільний кокс типу антрациту зі співвідношенням Н/С = 0,2–0,3 та практично безводневий, графітоподібний кокс.

Таким чином, поруч з незаперечним прогресом у дослідженні коксоутворення на цеолітах із застосуванням десятків методів все ще залишається багато дискусійних питань, що потребують подальшого дослідження, зокрема, щодо вивчення впливу пористої структури та сили кислотності цеолітів, з одного боку, та природи перетворюваної сировини – з іншого, на процес формування та природу коксу.

### Висновки

1. Коксоутворення є основним фактором, який спричинює дезактивацію цеолітних каталізаторів кислотної природи в результаті блокування активних центрів і заповнення пористої структури цеоліту.

2. Для вивчення процесу утворення коксу, хімічного складу останнього та процесу окиснення використовують десятки фізичних, хімічних, фізико-хімічних і математичних методів дослідження, які передбачають, як правило, попереднє відділення коксу від каталізатора, що має цілу низку недоліків.

3. Останнім часом на основі хроматографічної техніки запропоновано високопрецизійний метод дискретно-последовного мікроокиснення коксу (ДПМК), який дає змогу дезактивувати цеолітні каталізатори на будь-яку, в тому числі дуже малу глибину, а також вивчати *in situ* динаміку поступового окиснення коксу з одночасним визначенням поточної кількості CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>O без утворення СО серед продуктів окиснення.

4. З використанням методу ДПМК вивчено дезактивацію кислотних цеолітів типу фожазиту, морденіту й пентасилу, в результаті чого встановлено утворення коксу чотирьох типів: бензолного чи фенільного (Н/С~1), поліфенільного (Н/С = 0,6–0,8), щільного коксу типу антрациту (Н/С = 0,2–0,3) і практично безводневого графітоподібного коксу.

5. Застосування гнучкого і високопрецизійного методу ДПМК уявляється вельми перспективним для дослідження коксоутворення на цеолітних каталізаторах.

1. Guisnet M., Magnoux P., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **212** (1/2), 83.

2. Venuto P.V., Habib E.T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1978, **18** (1), 1.

3. Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П., Зиновьев В.Р. и др., *Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах*, Под ред. С.Н. Хаджиева, Москва, Химия, 1982.

4. Войцеховский Б.В., Корма А., *Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика*, Москва, Химия, 1990.

5. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., *Катализаторы процессов глубокой переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.

6. Егизаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я., *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*, Минск, Наука и техника, 1989.

7. Ali A.-G.A., Ali L.A., Aboul-Fotouh S.M., Aboul-Gheit A.K., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **215** (1/2), 161.

8. Sander B., Thelen M., Kraushaar-Czarnetzki B., *Catal. Today*, 2002, **75** (1/4), 119.

9. Dorado F., Romero R., Canizares P., *Appl. Catal. A: General*, 2002, **236** (1/2), 235.

10. Gianetto G., Monque R., Galiasso R., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1994, **36** (2), 271.

11. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **174** (1/2), 187.

12. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65** (2/4), 129.

13. Брек Д., *Цеолитовые молекулярные сита: структура, химия, использование*, Москва, Химия, 1976.

14. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н., *Синтетические цеолиты*, Москва, Химия, 1981.

15. Рабо Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т. 1.

16. Рабо Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т. 2.

17. Corma A., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 559.

18. Якобс П., *Карбонийонная активность цеолитов*, Москва, Химия, 1983.

19. *Fluid Cracking Catalysts*, Ed. by M.L. Ocelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker Inc., 1997.

20. Roelofsen J.W. *AKZO Catalytic Symposium, Fluid Catalytic Cracking*, Amersfoort (Netherlands), 1991, 235.

21. Бобонич Ф.М. *Химия, физика и технология поверхности*, 1997, (2), 32.

22. Hayward C.-M., Winkler W.S., *Hydrocarbon Process*, 1990, **69** (2), 55.

23. Fajula F., Kubicek N., Vaudry F. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **175** (1/2), 159.

24. Chu P., *Pat.*, 4845063 USA, Publ. 04.07.89.

25. Патриляк Л.К., Ліхнівський Р.В., Кукушкіна А.В. та ін., *Укр. хім. журн.*, 2000, **66** (1/2), 100.

26. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Manza I.A. et al., *Book Abs. 4th Eur. Cong. on Catalysis (EuropaCat-IV)*, Rimini (Italy), 1999, 122.

27. Guisnet M., Magnoux P., *Appl. Catal.*, 1989, **54** (1), 1.
28. Guisnet M., Magnoux P., *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*, Dordrecht, Kluwer, 1992, 437.
29. Karge H.G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **58**, 531.
30. Guisnet M., Magnoux P., *Ibid.*, 1994, **88**, 53.
31. Bibby D.M., Howe R.F., McLellen G.D., *Appl. Catal. A: General*, 1992, **93** (1), 1.
32. Weisz P.B., Frilette V.J., Maatman R.W. et al., *J. Catal.*, 1962, **1** (1), 307.
33. Csicsery S.M., *Ibid.*, 1971, **23** (1), 124.
34. Atlas of zeolite structure types, *Zeolites*, 1992, **12** (5), 200.
35. Gnep N.S., Roger Ph., Cartraud P. et al., *C. r. Acad. sci.*, 1989, **309** (18), 1743.
36. Jacobs P.A., Leeman H.E., Uytterhoeven J.B., *J. Catal.*, 1974, **33** (1), 17.
37. Ward J.W., Hansford R.C. *Ibid.*, 1969, **13** (2), 154.
38. Karge H.G., Hatada K., Zhang Y. et al., *Zeolites*, 1983, **3** (1), 13.
39. Ward J. W., *J. Catal.*, 1968, **10** (1), 34.
40. Moljord K., Magnoux P., Guisnet M., *Appl. Catal. A: General*, 1995, **122** (1), 21.
41. Wang Q.L., Giannetto G., Guisnet M., *J. Catal.*, 1991, **130** (2), 471.
42. Ino T., Al-Khataff S., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **142** (1), 5.
43. Rajagopalan K., Peters A. W., *J. Catal.*, 1987, **106** (2), 410.
44. Karge H.G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **58**, 531.
45. Яковенко А.В., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2001.
46. Патриляк Л.К., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2001.
47. Бартош П.И., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2001.
48. Ліхньовський Р.В., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2001.
49. Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Ліхньовський Р.В., *Катализ и нефтехимия*, 2005, (13), 27.
50. Филиппова О.Н., Мирский Я.В., Александрова И.Л., *Всесоюз. конф. "Преобразования углеводородов на кислотно-основных гетерогенных катализаторах"*, Грозный, 1977, 131.
51. Gallezot P., Leclercq C., Guisnet M. et al., *J. Catal.*, 1988, **117** (1), 100.
52. Guisnet M., Magnoux P., Martin D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 1.
53. Choudhary V.R., Kinage A.K., Devadas P. et al., *J. Catal.*, 1997, **166** (2), 380.
54. Fouche V., Magnoux P., Guisnet M., *Appl. Catal.*, 1990, **58** (1), 189.
55. Magnoux P., Machado F., Guisnet M., *Proc. 10<sup>th</sup> Int. Cong. Catal.*, Budapest (Hungary), 1993, 435.
56. Choudhary V.R., Sivadinarayana C., Devadas P. et al., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 1998, **21** (3), 91.
57. Bayraktar O., Kugler E.L., *Appl. Catal. A: General*, 2002, **233** (1/2), 197.
58. Bartholomew C.H., *Ibid*, 2001, **212** (1/2), 17.
59. Patrylak K.I., Manza I.A., Urusova N.P. et al., *Preprints. Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, 1997, **42** (4), 773.
60. Патриляк К.И., Манза І.А., Зуб Ю.Л., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка", Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 227.
61. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Манза И.А. и др., *Нефтехимия*, 2001, **41** (6), 417.
62. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (3), 172.
63. Патриляк Л.К., Манза И.А., Выпирайленко В.И. *Там же*, 2003, **39** (4), 255.
64. Biswas J., Gray P.O., Do D.D., *Appl. Catal.*, 1987, **32** (1), 249.
65. Barbier J., *Catalyst Deactivation*, Amsterdam, Elsevier, 1987, 1.
66. Barbier J., Marecot P., Martin N. et al., *Catalyst Deactivation*, Amsterdam, Elsevier, 1980, 53.
67. Островский Н.М., Деманов Ю.К., *Химия и технология топлив и масел*, 1991, (2), 35.
68. Frank J.-P., Martino G.P., *Chem. Ind.*, 1985, **20**, 205.
69. Parera J.M., Figoli N.S., Trassano E.M. et al., *Appl. Catal.*, 1983, **5** (1), 33.
70. Cabrol R.A., Oberlin A., *J. Catal.*, 1984, **89** (2), 256.
71. Sarkany A., Lieske H., Szilagyi T. et al., *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Congr. on Catalysis*, Berlin (Germany), 1984, **2**, 613.
72. Боронин А.Н., Бухтияров В.И., Квон Р. и др., *Изв. СО АН СССР, Сер. химия*, 1990, (2), 75.
73. Реутова О.А., Островский Н.М., *Изв. вузов: Сер. химия и хим. технология*, 1993, **36** (7), 64.
74. Островский Н.М., *Кинетика и катализ*, 2001, **42** (3), 364.
75. Biswas J., Bickle G.M., Gray P.G. et al., *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Symp. Catalyst Deactivation*, Antwerpen (Belgium), 1987, 553.
76. Thomas J.M., *Program and Abstracts (CD) 6<sup>th</sup> Eur. Congr. on Catalysis EuropaCat-VI*, Innsbruck (Austria), 2003, PL 1.
77. Chen S., Manos G., *J. Catal.*, 2004, **226** (2), 343.
78. Karge H.G., Niessen W., Bludau H., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **146** (2), 339.
79. Галич П.Н., Голубченко И.Т., Гутьря А.А. и др., *Нефтехимия*, 1962, **2** (2), 193.
80. Dominiconi T., Bonardet J.-L., Springuel-Huet M.-A. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 647.
81. Radwan A.M., Kyotani T., Tomita A., *Appl. Catal. A: General*, 2000, **192** (1), 43.
82. Magnoux P., Guisnet M., Mignard S. et al., *J. Catal.*, 1989, **117** (2), 495.
83. Liu Z., Dadyburjor D.B., *Ibid.*, 1992, **134** (2), 583.
84. Holmen A., Chen D., Rebo H.P. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **137** (1), 11.

85. Silva A.O.S., Souza M.J.B., Aquino J.M.F.B. et al., *J. Termal. Anal. Calorimetry*, 2004, **75** (2), 699.
86. Chen S., Manos G., *Catal. Lett.*, 2004, **96** (3/4), 195.
87. Hughes R., Koon C.L., Yu D. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **144** (1/2), 269.
88. Kubika D., Kumar N., Mäki-Arvela P. et al., *J. Catal.*, 2004, **222** (1), 65.
89. Li C., Stair P.C., *Catal. Today*, 1997, **33** (1/3), 353.
90. Querini C.A., Fung S.C., *Ibid.*, 1997, **37** (3), 277.
91. Le Minh C., Li C., Brown T.C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 383.
92. Li C., Le Minh C., Brown T.C., *J. Catal.*, 1998, **178** (1), 275.
93. Li C., Brown T.C., *Energy and Fuels*, 1999, **13** (4), 888.
94. Sunee S., Piyasan P., *Catal. Today*, 2004, **93/95**, 723.
95. Lukyanov D.B., Vazhnova T., *Program and Abstracts (CD) 6<sup>th</sup> Eur. Congr. on Catalysis EuropaCat-VI*, Innsbruck (Austria), 2003, B3. 171.
96. Meinhold R.H., Bibby D.M., *Zeolites*, 1990, **10** (2), 121.
97. Gladden L.F., Cheah K.Y., Alexander P., *Appl. Catal. A: General*, 1997, **148** (2), 387.
98. Bär N.-K., Bauer F., Ruthven D.M. et al., *J. Catal.*, 2002, **208** (1), 224.
99. Occelli M.L., Olivier J.P., Auroux A., *Ibid.*, 2002, **209** (2), 385.
100. Shimada H., Imamura M., Matsubayashi N. et al., *Topics Catal.*, 2000, **10** (3/4), 265.
101. Khan M.A., Al-Jalal A.A., *Appl. Catal. A: General*, 2004, **272** (1/2), 141.
102. Pinheiro C.I.C., Lemos F., Ribeiro F.R., *Reac. Kinet. and Catal. Lett.*, 2000, **69** (1), 39.
103. Muhammad O.H.J., Kam E.K.T., *Catal. Today*, 1997, **38** (1), 85.
104. Andersson B., Larsson M., Henriksson N., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **166** (1), 9.
105. Guo X., Liu Z., Zhong B., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 1998, **23** (3/4), 203.
106. Michalakos P.M., Robinson R.C., Tang Y., *Catal. Today*, 1998, **46** (1), 13.
107. Brillis A.A., Manos G., *Catal. Lett.*, 2003, **91** (3/4), 185.
108. Bjørgen M., Olsbye U., Kolboe S., *J. Catal.*, 2003, **215** (1), 30.
109. Magnoux P., Cerqueira H.S., Guisnet M., *Appl. Catal. A: General*, 2002, **235** (1/2), 93.
110. Den Hollander M.A., Makkee M., Moulijn J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 295.
111. Den Hollander M.A., Makkee M., Moulijn J.A., *Catal. Today*, 1998, **46** (1), 27.
112. Gamero M.P., Maldonado M.C., Morenno M.J.C. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 375.
113. Alerasool S., Doolin P.K., Hoffman J.F., *Fluid Cracking Catalysts*, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997,
- 99.
114. Брей В.В., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (1), 60.
115. Брей В.В., Шистка Д.В., Гребенюк А.Г., *Там же*, 2004, **40** (3), 186.
116. Duprez D., Fadili K., Barbier J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36** (8), 3180.
117. Van Doom J., Verheul R.C.S., Singoredjo L. et al., *Fuel*, 1986, **65** (10), 1383.
118. Figueiredo J.L., *Ibid.*, 1986, **65** (10), 1377.
119. Goula M.A., Lemonidou A.A., Efstathiou A.M., *J. Catal.*, 1996, **161** (2), 626.
120. Baker R.T., Metcalfe I.S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34** (5), 1558.
121. Teixeira S.V.L.S., Frety R., Schmal M., *Ibid.*, 1994, **33** (7), 1692.
122. Wrammerfors A., Anderson B., *J. Catal.*, 1994, **147** (1), 82.
123. Oh E.S., Park Y.C., Lee I.C. et al., *Ibid.*, 1997, **172** (2), 314.
124. Larsson M., Jansson J., Asplund S., *Ibid.*, 1998, **178** (1), 49.
125. Grau J.M., Parera J.M., *Appl. Catal.*, 1991, **70** (1), 9.
126. Barbier J., Churin E., Marecot P., *J. Catal.*, 1990, **126** (1), 228.
127. Chen D., Moljord K., Fuglerud T. et al., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 1999, **29** (1/2), 191.
128. Liu Z., Dadyburjor D.B., *Catal. Today*, 1997, **37** (3), 249.
129. Гапоненко О.И., Патриляк К.И., Назарок В.И. та ін., *Доп. АН УРСР, Сер. Б.*, 1970, (10), 931.
130. Гапоненко О.И., Патриляк К.И., Назарок В.И. та ін., *Там само*, 1970, (11), 1002.
131. Гапоненко О.И., Назарок В.И., Патриляк К.И., *Там само*, 1972, (2), 151.
132. Назарок В.И., Гапоненко О.И., Шмелев А.С. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1975, (1), 11.
133. Гапоненко О.И., Назарок В.И., Патриляк К.И. и др., *Хим. технология*, 1975, (5), 45.
134. Назарок В.И., Гапоненко О.И., Патриляк К.И. и др., *Теорет. основы хим. технологи*, 1977, **11** (2), 199.
135. Манза И.А., Цупрык И.Н., Бортышевский В.А. и др., *Журн. прикл. хим.*, 1986, **59** (6), 1365.
136. Охріменко М.В., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2005.
137. Patrylak L., Okhrimenko M., Manza I. et al., *Program and Abstracts (CD) 6<sup>th</sup> Eur. Congr. on Catalysis EuropaCat-VI*, Innsbruck (Austria), 2003, A2. 107.
138. Bauer F., Chen W.-H., Zhao Q. et al., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2001, **47** (1), 67.
139. Gorra F., Breckenridge L.L., Guy W.M., Sailor R.A., *Oil and Gas J.*, 1992, **90** (41), 60.
140. Haag W.O., Olson D.H., Pat., 4117026 USA, Publ. 26.09.78.
141. Haag W.O., Olson D.H., Pat., 4097543 USA,

Publ. 27.06.78.

142. Kaeding W.W., Young L.B., Chu C.-C., *J. Catal.*, 1984, **89** (2), 267.

143. Young L.B., Butter S.A., Kaeding W.W., *Ibid.*, 1982, **76** (2) 418.

144. Chen W.H., Jong S.J., Pradhan A. et al., *J. Chin. Chem. Soc.*, 1996, **43**, 305.

145. Tsai T.-C., Liu S.B., Wang I., *Appl. Catal. A: General*, 1999, **181** (2), 355.

146. Doolin P.K., Hoffman J.F., Mitchell M.M.Jr., *Appl. Catal.*, 1991, **71** (2), 233.

147. Dimitriadis V.D., Lappas A.A., Vasalos L.A., *Fuel*, 1998, **77** (12), 1377.

148. Патриляк К.І., Охріменко М.В., Патриляк Л.К. та ін., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 13.

149. Охріменко М.В., Патриляк Л.К., Ліхнівський Р.В., *Тези доп. всеукраїн. конф. молодих вчених з акту-*

*альних питань хімії*, Київ, 2003, 103.

150. Patrylak K., Patrylak L., Okhrimenko M. et al., *Program and Proc. VII Pol.-Ukr. Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application"*, Lublin (Poland), 2003, 170.

151. Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Ліхнівський Р.В., Іваненко В.В., *Тези III наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості"*, Львів, 2004, 249.

152. Patrylak L., Okhrimenko M., Taranookha O. et al., *Program and Proc. IX Pol.-Ukr. Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application"*, Sandomierz – Wólka Milanowska (Poland), 2005, 223.

Надійшла до редакції 12.11.2003 р.

## Коксообразование на цеолитных катализаторах

*Л.К. Патриляк, М.В. Охрименко*

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

Обзор включает последние публикации по дезактивации цеолитных катализаторов вследствие закоксования и по природе образующегося кокса. Проанализированы факторы, влияющие на процесс коксообразования. Перечислены физические, физико-химические, химические и математические методы, используемые для исследования коксовых отложений. Приведены современные взгляды на механизм образования кокса и последние достижения в изучении коксовых образований.

## Coke formation over zeolite catalysts

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

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

The review includes the latest publications on deactivation of zeolite catalysts due to coking and on the nature of coke having formed. Factors influencing the deactivation process have been analyzed. Physical, physicochemical, chemical and mathematical methods applied in investigation of coke deposits were enumerated. Modern views on the coke formation mechanism as well as the last achievements in studying coke deposits were covered.



## Створення поверхнево-активних систем та колоїдно-хімічні важелі керування їхніми властивостями

Г.С. Поп, В.І. Біленька

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

Проаналізовано хімічну будову та колоїдну структуру поверхнево-активних речовин у взаємозв'язку з особливостями поведінки їх в об'ємі розчинів та на межі поділу фаз вода/вуглеводень. На їх основі створена низка поверхнево-активних емульсій, а у разі введення твердих наповнювачів – емульсійно-суспензійних систем. Досліджено їхні структурно-реологічні властивості, зміну густини й стійкості. Показано, що фосфатиди рослинних олій мають найбільшу структуротвірну здатність, тоді як емульгуючі властивості виражені дещо слабше. Розглянуто основні закономірності утворення дисперсій, шляхи їх приготування та вивчено кінетику розподілу газонаповнених часточок.

Розвиток багатьох галузей виробництва тісно пов'язаний з використанням технологічних систем різного призначення. Донедавна основні компоненти для їх приготування синтезували переважно з нафтової сировини. Це стосується як високомолекулярних дифільних реагентів неіоногенного типу чи поліелектролітів – полівініловий спирт, поліетиленоксид, поліетиленгліколь, поліакриламід, поліакрилонітрил, полімери та співполімери акрилової й метакрилової кислот, блокспівполімери оксиду етилену і пропілену тощо, так і численних низькомолекулярних поверхнево-активних речовини (ПАР) – ароматичні й аліфатичні сульфонати та їхні нафтові аналоги, оксиетильовані феноли, спирти, кислоти, аміни, амідні, іміди, імідазоліни та їх численні похідні. Незважаючи на те що в Україні поступово налагоджується виробництво ПАР, їхня вартість залишається високою (понад 1000 у.о. за 1 т), а відповідно вони є малодоступними для багатьох споживачів [1]. У сучасних умовах глобалізації забруднення навколишнього середовища особливе занепокоєння викликає повільне і неповне біорозщеплення використаних технічних ПАР (10–30 %). Їх застосування часто призводить до виникнення ксенобіотиків – високотоксичних речовин, які майже не беруть участі в обмінних процесах, тобто є сторонніми для біосфери, внаслідок чого накопичуються на Землі. Це й зумовлює посилену увагу до розроблення й використання продуктів з біологічно поновлюваної, переважно сільськогосподарської, сировини.

Починаючи з 70-х років минулого століття у нафтогазовидобувній галузі Радянського Союзу, а з 90-х років у країнах СНД широко використовували інвертні емульсії на основі олів, конденсату, нафти чи нафтопродуктів (20–50 %) і води (80–50 %) [2, 3]. Емульгаторами-стабілізаторами слугували емультал, нафтохім, ЕС-2, тарин, укрामін, дисін (дисперсія інвертна), тобто тою чи іншою мірою токсичні ПАР нафтохімічного

походження. За умов густонаселеної України, в якій переважна частина родовищ знаходиться по сусідству з житлом людей, на землях сільськогосподарського користування, курортних бальнеологічних територіях з питною та лікувальними водами, використання таких реагентів не бажане. У зв'язку з цим упродовж останніх років ми ведемо цілеспрямований пошук нових реагентів, які б мали мінімальний вплив на навколишнє середовище.

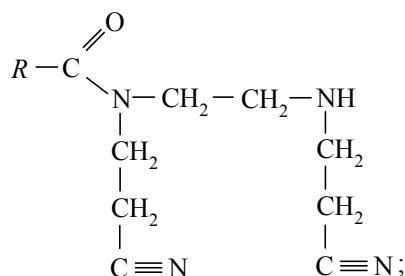
У попередніх роботах [4, 5] переконливо доведено, що поруч із синтезом нових екобезпечних ПАР в процесах розкриття продуктивних пластів, ліквідації флюїдопроявів, тимчасового блокування привибійної зони свердловин або високопроникних ділянок продуктивних пластів, перспективним є використання технологічних систем з регульованими властивостями на основі побічних продуктів від очищення рослинних олій, які містять значну кількість поверхнево-активних фосфатидів і є повноцінними ефективними замінниками нафтохімічних ПАР. Доцільність застосування їх в композиціях технологічних систем беззаперечно як з економічних міркувань, так і з боку кваліфікованого використання побічних продуктів і збереження чистоти навколишнього середовища.

У цій роботі проведено подальший пошук ефективних ПАР природного походження, встановлення закономірностей впливу хімічної будови і колоїдної структури ПАР на властивості емульсій та емульсійно-суспензійних систем з метою розроблення науково обґрунтованого вибору емульгаторів-стабілізаторів і створення технологічних систем з регульованими властивостями відповідно до умов їх застосування.

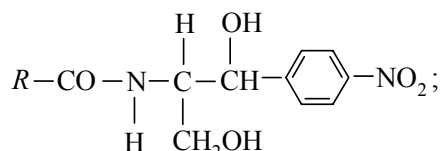
### Матеріали і методи досліджень

У дослідженнях використано неіоногенні ПАР:

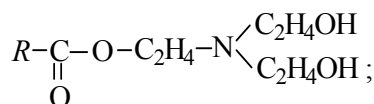
- нафтохім-3 – амідоаміни кислот талової олії з ціанетилендіамінами (40 %-й розчин у дизпаливі);



• ЕС-2 – продукт взаємодії кубових залишків синтетичних жирних кислот (СЖК) і декстраміну:

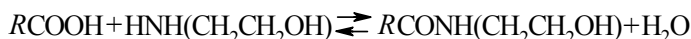


• емультал – естери вищих жирних (ліноленова, лінолева, олеїнова) і смоляних (абієтинова, неоабієтинова, пімарова, паллострова) кислот з триетаноламіном:



• з поміж ПАР, які піддаються біорозщепленню, використано: суміш гудронів рослинних і тваринних жирів (СГ) – високомолекулярні ПАР, що утворюються під час дистиляції жирних кислот із соапстоків олій (бавовняна, соняшникова) чи тваринних жирів та їхніх сумішей з вмістом до 99 % розчинних у вуглеводнях органічних речовин (переважно високомолекулярні насичені і ненасичені кислоти) та 0,5–2,5 % неорганічних речовин;

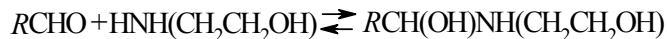
• укрामін – суміш складних алкілоламідів, які одержують у разі взаємодії жирних кислот гудронів рослинних і тваринних жирів з моноетаноламіном за схемою:



і в результаті реакції переамідування за схемою:



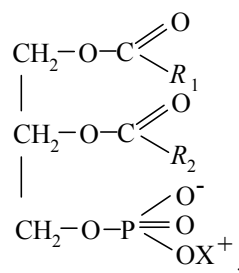
Наявність в гудронах госсиполу з альдегідною групою приводить до утворення з аміном колоїдно-набрякаючих у вуглеводнях сполук типу



Укрामін є розчинною у вуглеводнях пастою темно-коричневого кольору з температурою плавлення 45 °С і густиною 950 кг/м<sup>3</sup>;

• жир катіоноактивний Р-1 (Івано-Франківськ, фірма “Барва”) – продукт конденсації оксигілованого етанолдіаміну з кислотами соняшникової олії – в’язка коричнева мазеподібна маса, яка добре розчиняється у вуглеводнях і нерозчинна у воді;

• фосфатиди рослинних олій (фуз, гідрофуз) – побічні продукти очищення олій, є естерами гліцерину з вищими насиченими і ненасиченими кислотами та холіном, коламіном, серином чи інозитом [6, 7]:



де R – залишки кислот – пальмітинової (–C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>), стеаринової (–C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>), олеїнової (–C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>), лінолевої (–C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>); X<sup>+</sup> – холін (–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), серин (–CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH), коламін (–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), інозит (–C(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)).

Інвертні емульсії та емульсійно-суспензійні системи готували поступовим додаванням водної фази до попередньо приготовленого розчину ПАР у вуглеводневому розчиннику з наступним перемішуванням протягом 10–15 хв за допомогою диспергатора “Воронеж-3” за швидкості обертання 1800÷7000 об/хв.

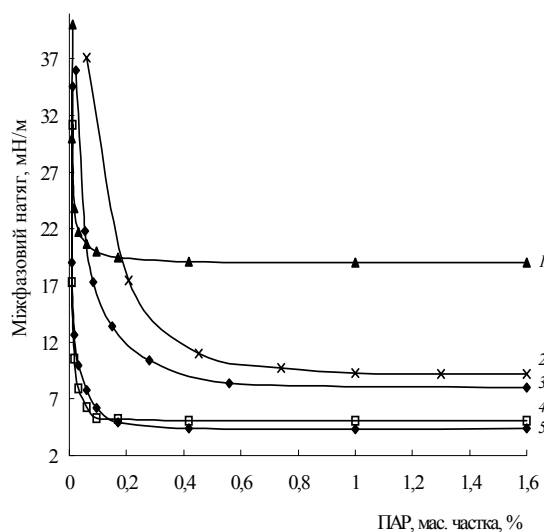
Реологічні властивості систем визначали на віскозиметрі “Reotest-2” за градієнта зсуву 145,8 с<sup>-1</sup>. Електростабільність досліджували на приладі “ПЕР-1”, фільтрацію (см<sup>3</sup>/30 хв) – на приладах ВМ-6 та ПФП-200. Стійкість емульсій оцінювали за температури 20 і 90 °С за зміною співвідношення фаз з часом або розшарування систем.

### Результати досліджень та їх обговорення

В емульсіях ПАР виконують роль емульгатора, стабілізатора чи поєднують у собі обидві функції одночасно.

За однією з теорій, в основі легкого і швидкого утворення емульсії є здатність ПАР знижувати міжфазовий натяг (σ) на межі поділу фаз. У зв’язку з цим перш за все ми узагальнили результати досліджень міжфазового натягу розчинів різних ПАР на межі з повітрям і протилежними за фільністю рідкими фазами. З рис.1, на якому зображено міжфазовий натяг розчинів ПАР у дизельному паливі на межі поділу з дистильованою водою, видно, що найбільшу поверхневу активність мають емультал та укрामін, дещо нижчу гідрофуз, СГ та ЕС-2. Такі відмінні значення міжфазового натягу і, відповідно, критичної концентрації міцелоутворення можна пояснити впливом хімічної будови емульгаторів на орієнтацію їхніх молекул в адсорбційному шарі, а також на роботу адсорбції полярних груп, тобто енергію гідратації гідрофільних груп на межі поділу фаз.

Найбільшу схильність до гідратації мав емультал. Наявність у його структурі третинної аміногрупи з яскраво вираженими основними властивостями надають емульталу максимальної здатності до зниження міжфазового натягу. Це зумовлено високою електронною густиною на атомі азоту за рахунок алкільних радикалів, які підсилюють електродонорний характер амінової



**Рис. 1.** Ізотерми поверхневого натягу розчинів ПАР у дизельному паливі на межі з дистильованою водою: 1 – суміш гудронів рослинних і тваринних жирів, 2 – ЕС-2, 3 – гідрофуз, 4 – украмін, 5 – емультал

групи, що дає змогу активно й міцно зв'язувати протони води.

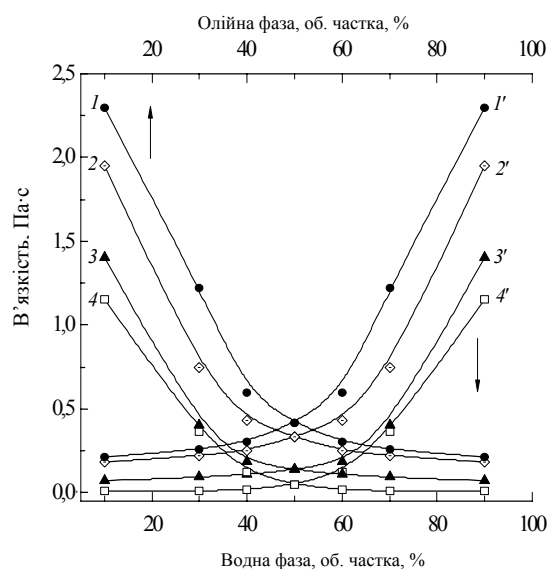
Децю нижчу активність мали украмін і нафтохім, які є амідними сполуками з послабленою основністю внаслідок зниження електронної густини на атомі азоту, тобто погіршеною здатністю до зв'язування протонів водню  $H^+$ .

Молекули ЕС-2 не лише мали чітко виражену дифільну структуру, а й через відтягування електронної густини з бензольного кільця, зв'язаною з ним електрофільною нітрогрупою, та об'ємність замісників формували розріджений адсорбційний шар з підвищеним міжфазовим натягом.

Олійнорозчинні СГ, фузи, гідрофузи чи концентрат фосфатидний у своєму складі містили естери – гліцериди та фосфатиди. Вони не мають високої поверхневої активності, а отже, і емульгуючої здатності. Проте завдяки гідрофобним вуглеводневим радикалам кислот вони сорбуються на межі поділу фаз і забезпечують сформованій мікрогетерогенній структурі високу стабільність.

Поведінка фосфоліпідів на межі поділу фаз істотно залежить від фосфатної групи, що розташовується між функціональними групами, наприклад холіну  $(-CH_2CH_2N^+(CH_3)_3)$  чи коламіну  $(-CH_2CH_2NH_2)$ , та жирнокислотними залишками насичених і ненасичених одноосновних карбонових кислот. Останні не виявляють помітного впливу на орієнтацію фосфатидів і структуру поверхневого шару, тоді як фосфатна група завдяки водневим зв'язкам й міжмолекулярній взаємодії формує на міжфазовій поверхні міцний адсорбційний шар з вертикальною орієнтацією молекул [8].

Як і слід було чекати, за наявності ПАР, які забезпечують низький міжфазовий натяг, процеси емульгуван-



**Рис. 2.** Залежність в'язкості емульсійних систем від концентрації водної (1–4) та олійної (1'–4') фаз при 2%-му вмісті емульгаторів. Тут і на рис. 3: 1 – гідрофуз, 2 – емультал, 3 – катіонний жир, 4 – нафтохім-3

ня води у вуглеводневих розчинах або дисперсіях цих ПАР проходили легко і швидко. Так, емульсії на основі емульталу, нафтохіму-3, катіонного жиру Р-1, ЕС-2 на відміну від фосфатидів, які потребують тривалого й інтенсивного перемішування, готували впродовж 2–5 хв за швидкості перемішування 500–1700 об/хв. Разом з тим агрегативна і седиментаційна стійкості цих систем істотно відрізнялися і залежали не лише від хімічної природи емульгатора-стабілізатора, а й від їх вмісту в розчині, співвідношення фаз та умов приготування емульсій. З метою встановлення факторів стабілізації ми отримали численні емульсійні композиції в широкому діапазоні співвідношення об'ємної частки водної і олійної фаз – 90/10–10/90 %, за об'ємної частки емульгаторів-стабілізаторів 1–3 %, що значно перевищує критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ).

З'ясовано, що за низького вмісту емульгаторів ступінь екранування гідрофільного ядра неполярними вуглеводневими радикалами молекул ПАР недостатня для стабілізації емульсій, що призводить до коалесценції крапель водної фази і в остаточному підсумку – до руйнування системи. Так, інвертні емульсії дистильованої води (об'ємна частка 60 %) в дизельному паливі, утворені емульталом (об'ємна частка 2 %) вже через 2–3 доби розшаровуються з повним розділенням фаз. Електростабільність як параметр, який характеризує стійкість дисперсних систем до фазового обернення і визначається величиною напруги на електродах при протіканні між ними певного за величиною електричного струму ( $E$ ), різко зменшувався від 300 до 10 В.

Емульсії на мінералізованій воді були стійкіші і зберігали високу седиментаційну та агрегативну стійкості впродовж понад 30 діб. Не зважаючи на різке збільшення електропровідності водної фази, електро-

стабільність емульсії залишалася високою – 220 В, що вказує на ущільнення адсорбційного шару молекулами емульталу і надійне екранування іонів хлориду кальцію.

Подібну поведінку реєстрували і для емульсії на основі Р-1 при співвідношенні об'ємних часток фаз вода/олія 60/40 %. Електростабільність сольових систем порівняно з дистильованою водою також дещо знижувалася (від 230 до 150 В), проте агрегативна стійкість залишалася високою, а седиментаційна навіть підвищувалася – відділення вуглеводню впродовж 3 місяців становила 7–9 %.

На відміну від розглянутих ПАР фосфатиди олій мали слабку емульгуючу здатність, проте на міжфазовій поверхні вони утворювали гелеподібні адсорбційні шари, які надійно екранували дисперсну фазу від коалесценції, на що вказують найвищі показники електростабільності як у системах на дистильованій воді, так і в разі додавання у водну фазу мінеральних солей.

Введення мінералізованих розчинів в емульсійні системи на основі ЕС-2 забезпечило підвищення електростабільності інвертних систем унаслідок створення міцного стабілізаційного шару з молекул емульгатора навколо глобул води і, відповідно, це сприяло зростанню агрегативної та седиментаційної стійкостей систем.

Протилежна поведінка відносно впливу мінералізації на стабільність емульсії властива системам на основі нафтохіму-3. Порівняно стійкі емульсії дистильованої води у вуглеводнях ( $E = 190$  В), малостійкі за наявності солей (40–50 В). Хоча повного руйнування емульсії не спостерігали, вже через 20 діб відділялося понад 25 % вуглеводневої фази. На нашу думку, мінералізація водної фази змінює структурно-реологічні показники емульсії. Зокрема, в разі введення в емульсійні системи на основі нафтохіму-3 та фосфатидів водних розчинів  $\text{CaCl}_2$  в'язкість зменшувалася і послаблювала цим самим структуру захисного міжфазового шару.

У системах на основі катіонного жиру, емульталу, ЕС-2 відбувалися протилежні зміни: в'язкість і тиксотропія підвищувалися внаслідок зміцнення адсорбційного шару ПАР на межі поділу фаз. Тобто робота адсорбції ПАР, яка є енергетичним бар'єром проти сил зчеплення, переважала їх десорбцію в об'єм будь-якої із фаз. Крім того, за таких умов зростала поверхнева активність ПАР, яка сприяла поліпшенню емульгування водної фази, формуванню дрібніших за розмірами глобул води і, як наслідок, підвищенню стійкості емульсії. Системи стабільні й за підвищеної температури – 90 °С, що обумовлено низьким об'ємним коефіцієнтом термічного розширення водної фази, а також істотним потоншенням і, відповідно, підвищенням міцності структури вуглеводневих прошарків насичених молекулами емульгатора, чого не можна спостерігати в емульсіях на дистильованій воді [9]. Проте з часом тонкі адсорбційно-сольватні прошарки, створені емульталом чи ЕС-2, проривали, оголені крапельки води коалесцювали і система розшаровувалася.

Порівняно з вищерозглянутими синтетичними ПАР фосфатиди мали найбільшу структуротвірну здатність, про що переконливо засвідчують дослідження, результати яких наведені на рис. 2.

Привертають увагу системи на основі катіонного жиру, в'язкість яких хоча і нижча, але стійкість в часі висока. На нашу думку, агрегативна стійкість цієї емульсійної системи забезпечується саме термодинамічними факторами, зокрема формуванням міцних сольватних оболонок, під час перекривання яких створюється осмотичний тиск, а з ним і тиск відштовхування (тиск розклинювання), який запобігає коагуляції як з часом, так і за підвищення температури до 85–90 °С. Не менш важливим є і ентропійний фактор стабілізації – результат рівномірного розподілу дисперсної фази по всьому об'єму системи. Зростання ентропії зумовлене, з одного боку, низьким міжфазовим натягом і легким диспергуванням водної фази, а з іншого – високою структурною організацією. Сферичні зворотні міцели, утворені молекулами катіонного жиру у вуглеводневих розчинниках, активно солнобілізують додану воду, при цьому збільшуються в розмірах і змінюють кривизну поверхні. Стійкість же систем на основі фосфатидів олій визначається кінетичним фактором, ключовим критерієм якого є структурно-механічний фактор стабілізації. Як згадувалося, рослинні фосфатиди формують на межі поділу фаз гелеподібні адсорбційно-сольватні шари, які мають високу пружність та механічну міцність. Стабілізація гелеподібними шарами підвищує стійкість системи аж до повної фіксації її часточок.

Отже, на основі одержаних експериментальних результатів можна констатувати, що за емульгуючою здатністю досліджені ПАР розміщуються у ряд (за спаданням) емультал > укрामін > катіонний жир > нафтохім > ЕС-2 > фосфатиди. Водночас за структуротвірною ефективністю вони утворюють майже протилежний ряд: фосфатиди > ЕС-2 > катіонний жир > укрामін > емультал > нафтохім. Якість і швидкість приготування, а також стійкість емульсії головним чином залежать від прояву, спрямованості й співвідношення цих факторів.

Подальша робота була спрямована нами на поліпшення емульгуючої здатності рослинних фосфатидів додаванням до інвертних емульсій на їх основі співемульгаторів з кращою поверхневою активністю. Системи готували у такій послідовності: співемульгатори розчиняли у вуглеводневій фазі, до якої під час інтенсивного перемішування поступово доливали воду чи водні розчини мінеральних солей заданої концентрації. Потім для створення змішаного адсорбційно-сольватного шару на межі поділу фаз, який би надійно екранував глобули води і забезпечував підвищену стійкість емульсії, до системи додавали гідрофуз чи фуз з попередньо розрахованою концентрацією фосфатидів і перемішували протягом 10 хв. до утворення якісних стабільних емульсій.

Таблиця 1. Склад і властивості емульсійних систем на основі фосфатидів олій та співемульгаторів

| Співемульгатор,<br>об. частка, % | Додана водна фаза<br>(CaCl <sub>2</sub> –10 %),<br>об. частка, % | Олійна фаза,<br>(диз. паливо),<br>об. частка, % | Тип емульсії,<br>консистенція | Густина,<br>кг/м <sup>3</sup> | В'язкість,<br>Па·с | Електро-<br>стабільність, В | Відділення вуглеводню<br>через добу,<br>об. частка, %. |
|----------------------------------|--|---|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------------|--|
| Відсутній                        | 17,1   | 62,9  | Зворотна, текуча              | 908                           | 0,021              | >500                        | 9  |
|                                  | 26,8   | 53,2  | Зворотна, легко текуча        | 932                           | 0,25               | >500                        | 3  |
|                                  | 36,5   | 43,5  | Те саме                       | 956                           | 0,44               | 370                         | 0  |
|                                  | 46,2   | 33,8  | Зворотна, рухлива             | 980                           | 0,88               | 260                         | 0  |
|                                  | 56,0   | 24,0  | Те саме                       | 1043                          | 1,45               | 160                         | 0  |
|                                  | 75,3   | 4,70  | Зворотна, нетекуча            | 1050                          | 3,70               | 80                          | 0  |
| Емультал                         | 16,6   | 62,4  | Зворотна, текуча              | 909                           | 0,024              | >500                        | 35   |
|                                  | 26,3   | 52,7  | Зворотна, легко текуча        | 933                           | 0,23               | 490                         | 2  |
|                                  | 36,0   | 43,0  | Те саме                       | 957                           | 0,42               | 390                         | 0  |
|                                  | 45,6   | 33,4  | Зворотна, рухлива             | 980                           | 0,85               | 300                         | 0  |
|                                  | 55,5   | 23,5  | Те саме                       | 1044                          | 1,50               | 195                         | 0  |
|                                  | 74,8   | 4,20  | Зворотна, нетекуча            | 1051                          | 3,55               | 100                         | 0  |
| Нафтохім-3                       | 16,6   | 62,4  | Зворотна, текуча              | 909                           | 0,015              | >500                        | 7  |
|                                  | 26,3   | 52,7  | Зворотна, легко текуча        | 933                           | 0,20               | 420                         | 2  |
|                                  | 36,0   | 43,0  | Те саме                       | 957                           | 0,39               | 330                         | 0  |
|                                  | 45,6   | 33,4  | Зворотна, рухлива             | 980                           | 0,73               | 260                         | 0  |
|                                  | 55,5   | 23,5  | Те саме                       | 1044                          | 1,25               | 150                         | 0  |
|                                  | 74,8   | 4,20  | Зворотна, нетекуча            | 1051                          | 3,20               | 70                          | 0  |
| Катіонний жир                    | 16,6   | 62,4  | Зворотна, текуча              | 909                           | 0,02               | >500                        | 8  |
|                                  | 26,3   | 52,7  | Зворотна, легко текуча        | 933                           | 0,24               | 450                         | 2  |
|                                  | 36,0   | 43,0  | Те саме                       | 957                           | 0,38               | 370                         | 0  |
|                                  | 45,6   | 33,4  | Зворотна, рухлива             | 980                           | 0,78               | 270                         | 0  |
|                                  | 55,5   | 23,5  | Те саме                       | 1044                          | 1,35               | 155                         | 0  |
|                                  | 74,8   | 4,20  | Зворотна, нетекуча            | 1051                          | 3,40               | 75                          | 0  |

Примітка. Фосфатиди, зв'язана вода, олія та співемульгатор співвідносяться в емульсіях відповідно як 3 : 12 : 5 : 1, об. часток, %.

Отримані результати сумісного використання фосфатидів і співдетергентів підтвердили справедливість задуму – всі емульсії готувалися легше і швидше. При цьому, як випливає з табл. 1, електростабільність і, відповідно, агрегативна стійкість систем підвищувалися. Проте седиментаційна стійкість залишалася майже незмінною. Це вказує на те, що визначальним є стеричний фактор стабілізації досліджуваних інвертних емульсій, який забезпечується фосфатидами рослинних олій.

Додатковими можливостями регулювання властивостей інвертних систем є введення до їх складу вискодисперсних наповнювачів: бариту, крейди, бентонітової глини тощо [5].

З урахуванням вищевикладеного можна констатувати, що незалежно від природи стійкі емульсії утворюються за концентрації ПАР, що перевищує ККМ. Підвищення стійкості емульсійно-суспензійних систем досягається додатковим уведенням як співемульгаторів, так і вискодисперсних наповнювачів або водних розчинів солей, що супроводжується істотним збільшенням густини.

Високі густини технологічних розчинів, особливо на пізніх стадіях розроблення нафтогазоконденсатних родовищ, коли пластові тиски значно менші від нормального гідростатичного тиску, часто перешкоджають використанню розглянутих стабільних систем на практиці. З метою зменшення густини емульсій при збереженні стійкості систем у подальшій роботі ми використали газонаповнені скляні мікросфери з середньою питомою вагою  $200 \text{ кг/м}^3$ .

Приготування цих перспективних емульсійно-суспензійних систем проводили у двох напрямках. За першим з них вихідні системи з максимальною концентрацією мікросфер поступово розводили вуглеводнями. За другим – мікросфери вводили в попередньо приготовлену емульсію заданих складу і властивостей.

Експериментальними дослідженнями встановлено, що прямі емульсії на основі рослинних фосфатидів мають низькі структурно-механічні властивості й незалежно від методу додавання до них мікросфер майже миттєво розділялися з відшаруванням понад 80 % їх у верхньому шарі.

Зрозуміло, що у зворотних емульсіях мікросфери, маючи мозаїчну структуру поверхні з переважною більшістю гідрофільних центрів, активно приєднують полярні групи дифільних ПАР, споріднюючись таким чином вуглеводневими радикалами з неполярним середовищем. При концентрації ПАР, меншій за ККМ, адсорбційно-сольватний шар навколо твердих часточок ненасичений, а отже, як показано вище, порушується цілісність системи і спостерігається її миттєве розшарування як в результаті конкуренції за молекули емульгатора між водною фазою та наповнювачем, так і через незахищеність поверхні поділу мікросфера/емульсія емульгатором. Із збільшенням об'ємної частки емульгатора до 0,01–0,05 % при постійному

співвідношенні фаз вода/олія 58/42 і поступовому введенні близько 50 % мікросфер спостерігали миттєве відділення об'ємної частки водної фази лише 8–10 % і далі 25 %. Очевидно, за таких умов ПАР заемульговує лише приблизно 4 % води, яка утримує газонаповнені часточки у своєму об'ємі, інша ж частина води відділяється у вигляді окремої фази. Подальше підвищення вмісту емульгатора до 0,1–0,5 % призводило до повного заемульговування води (водна фаза не відділялася), проте структурованість систем була слабкою і основна маса мікросфер, не утримуючись в об'ємі, спливала разом із сорбованою на поверхні емульсією. Інша частина емульсії внаслідок низької структурованості також розшарувалася на олійну фазу та емульсію із залишковою кількістю тонкодисперсних газонаповнених мікросфер.

Нарешті, утримання мікросфер і відсутність візуального розшарування дисперсії спостерігали за концентрації емульгаторів  $\geq 1$  %. Однак вимірювання густини свіжоприготовлених суспензій з вмістом мікросфер 19,7 % у різних частинах систем вказує на невелике, проте закономірне збільшення густини при переході від верхнього ( $789 \text{ кг/м}^3$ ) до середнього ( $804 \text{ кг/м}^3$ ) і нижнього ( $810 \text{ кг/м}^3$ ) шарів, що засвідчує наявність повільного відшарування газонаповнених мікросфер.

З урахуванням викладеного та результатів реологічних досліджень інвертних емульсій ми дійшли висновку, що тверді мікросфери утримуються в об'ємі завдяки утворенню тиксотропної структури. За умов її формування системи зберігають текучість аж до концентрації мікросфер 70 %. Подальше їх введення призводить до втрати рухливості, а потім і пластичності систем з утворенням при об'ємній частці мікросфер близько 80 % пухкої розсипчастої маси. Додавання до такої концентрованої суспензії вуглеводневих розчинників спричинює руйнування вуглеводнями адсорбційно-сольватного шару ПАР і структури системи в цілому, внаслідок чого, незважаючи на відновлення текучості, навіть за умов додаткового інтенсивного перемішування, утворені системи є нестабільними й досить швидко поділяються на окремі фази.

Інакше поводити системи під час введення мікросфер у попередньо приготовлену емульсію заданого складу. Сферичні попередньо гідрофобізовані тонкодисперсні наповнювачі, маючи високий коефіцієнт розтікання, легко і рівномірно розподілялися по усьому об'єму структурованої системи, зберігали її цілісність і стійкість протягом тривалого часу. Наповнення емульсій мікросферами підвищувало в'язкість і, відповідно, структурованість та міцність систем, що переконливо підтверджується результатами, які наведені на рис. 3 і 4. Як і очікувалось, в'язкість системи в цілому є величиною адитивною і складається з в'язкості вихідної емульсії та в'язкості, зумовленої уведенням мікросфер. Проте вона залежить не лише від концентрації мікросфер, а й від їх дисперсності.

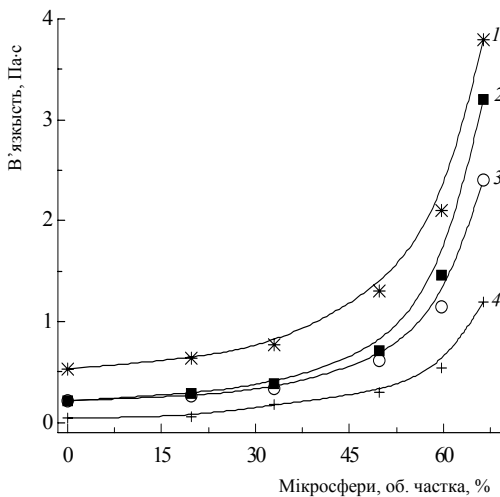


Рис. 3. Залежність в'язкості інвертних дисперсій від концентрації мікросфер і природи емульгаторів

Як випливає з рис. 3, зі збільшенням питомої поверхні часточок в'язкість і статичне напруження зсуву закономірно збільшуються. Симбатно зростанню в'язкості підвищувалася і електростабільність, досягаючи при об'ємній частці 43–66 % граничних величин (рис. 4). Очевидно, за таких умов досягається максимальна фіксація мікросфер в адсорбційно-сольватному шарі ПАР. Це дуже добре прослідковується на емульсіях, утворених емульталом і катіонним жиром.

В емульсіях, стабілізованих гідрофузом чи фузом (рис. 4, 1), при додаванні мікро-сфер електростабільність змінювалася вже мало, оскільки система гранично структурована фосфатидами і додаткове введення мікросфер істотних змін не вносило.

Отже, для забезпечення високої стабільності й стійкості полегшених емульсійно-суспензійних систем у часі мікросфери треба вводити у готову зворотну емульсію із сформованою об'ємною структурою.

Для кількісного з'ясування кінетики перебігу процесу розшарування та розподілення газонаповнених часточок у полегшеній емульсійно-суспензійній системі досліджували фізико-хімічні властивості кожного окремо взятого шару. Отримані результати зведені в табл. 2. Як видно з цієї таблиці вихідна система складається з, об'ємних часток води 47,94, олії 31,86, емульгатора 0,5 і мікросфер 19,7 %. Густина цієї емульсії становить 972 кг/м<sup>3</sup>. Після уведення скляних мікросфер радіусом 3–85 мкм і середньою густиною 200 кг/м<sup>3</sup>, густина полегшених інвертних дисперсій (ПД) зменшилася до 825 кг/м<sup>3</sup>. При цьому ефективна в'язкість її дорівнювала 180 мПа·с.

Відстоювання за статичних умов протягом 1–30 діб призвело до часткового поступового розшарування дисперсій з утворенням трифазової системи, верхній та нижній шари якої представлені емульсійно-суспензійною системою, а середній – олійною фазою (дизельне паливо) з частковим включенням мікросфер.

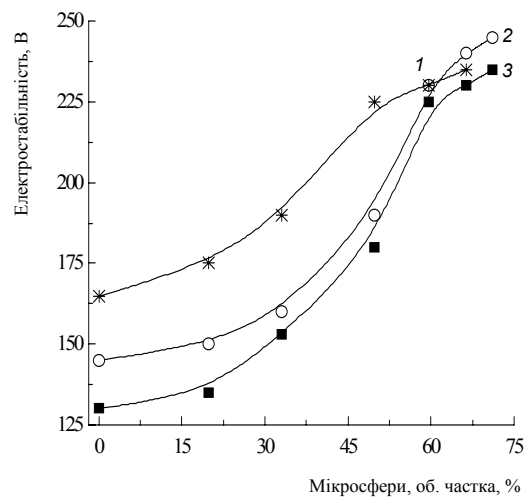


Рис. 4. Залежність електростабільності інвертних дисперсій від концентрації мікросфер при мінералізації водної фази CaCl<sub>2</sub> –10 % та 2%-му вмісті емульгаторів: 1 – гідрофуз, 2 – катіонний жир, 3 – емультал

Об'єм і густина кожного шару, а також розподіл в них мікросфер визначали за такими рівняннями:

$$V_2 = \frac{V_1(\rho_3 - \rho_1)}{\rho_3 - \rho_2}, \quad V_2 = \frac{V_1(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_3 - \rho_2};$$

де  $V_1, \rho_1$  – об'єм і густина емульсійно-суспензійної системи;  $V_2, \rho_2$  – об'єм і густина емульсії;  $V_3, \rho_3$  – об'єм і густина мікросфер.

Отримані експериментальні дані та результати розрахунків зведені в табл. 3.

Детальний аналіз окремих фаз, що утворилися через 30 діб після приготування інвертної емульсійно-суспензійної системи, показав, що, як і очікувалося, найменшу густину (635 кг/м<sup>3</sup>) та найбільшу в'язкість (710 мПа·с) мав верхній шар (об'ємна частка 20 %) з максимально можливою щільністю упаковки сферичних твердих часточок (79 %) та середньою їх величиною (30,7 мкм). Найбільший обсяг (об'ємна частка 65 %) становив нижній шар густиною 878 кг/м<sup>3</sup>, з мінімальним вмістом мікросфер 15 %, середньочисельний радіус яких дорівнював 12,69 мкм. До того ж розподіл в ньому мікросфер за густиною у трьох відібраних частинах мав такі значення: 930, 871 і 835 кг/м<sup>3</sup>, тобто, незважаючи на візуальну однорідність і стійкість, процес розподілу мікросфер за дисперсністю продовжувався. На наявність газонаповнених часточок вказує і зменшення густини середньої олійної фази до 800 кг/м<sup>3</sup> (вихідне дизельне паливо – 830 кг/м<sup>3</sup>).

Результати детальнішого дисперсного аналізу мікросфер у вихідній суспензії і її складових після розшарування через 30 діб, які наведені в табл. 3, підтверджують полідисперсність мікросфер (3–85 мкм) та їх седиментаційний розподіл у структурованій в'язкій емульсії. З рис. 5, на якому зображена гістограма розподілу мікросфер за дисперсністю, видно, що щільність мікросфер в емульсійно-суспензійній системі зростала від верхнього шару до нижнього, а їх середньостатистичний радіус, навпаки, зменшувався. При

Таблиця 2. Властивості вихідної суспензії та її складових після розшарування

| Система або її складові | Час розшарування, діб | Властивості системи та її складових |                            |               |          |                            |            |                            |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------|----------|----------------------------|------------|----------------------------|
|                         |                       | Емульсійно-суспензійна система      |                            |               | Емульсія |                            | Мікросфери |                            |
|                         |                       | V, мл                               | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $\eta$ , Па·с | V, мл    | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | V, мл      | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> |
| Вихідна суспензія       | 0                     | 100                                 | 825                        | 0,18          | 80,3     | 979                        | 19,7       | 200                        |
| Верхній шар             | 1                     | 15                                  | 704                        | 0,58          | 9,7      | 981,3                      | 5,30       | 196,5                      |
| Середній шар            | 1                     | 6                                   | 805                        | 0,009         | 5,85     | 820                        | 0,15       | 200                        |
| Нижній шар              | 1                     | 79                                  | 838                        | 0,18          | 64,73    | 987,1                      | 14,27      | 163,5                      |
| верх                    | 1                     | 26                                  | 825                        | 0,18          | 21,12    | 987,1                      | 5,21       | 166,7                      |
| середина                | 1                     | 26                                  | 837                        | 0,18          | 21,53    | 987,1                      | 4,80       | 164,5                      |
| низ                     | 1                     | 27                                  | 853                        | 0,18          | 22,07    | 987,1                      | 4,26       | 159,2                      |
| Верхній шар             | 3                     | 17                                  | 680                        | 0,61          | 10,47    | 983,7                      | 6,53       | 193,1                      |
| Середній шар            | 3                     | 10                                  | 810                        | 0,009         | 9,84     | 820                        | 0,16       | 200                        |
| Нижній шар              | 3                     | 73                                  | 855                        | 0,20          | 61,38    | 991,8                      | 11,62      | 130                        |
| верх                    | 3                     | 24                                  | 835                        | 0,20          | 19,84    | 991,8                      | 4,50       | 142,4                      |
| середина                | 3                     | 24                                  | 847                        | 0,20          | 20,21    | 991,8                      | 4,12       | 137,4                      |
| низ                     | 3                     | 25                                  | 883                        | 0,20          | 21,33    | 991,8                      | 3,00       | 110,4                      |
| Верхній шар             | 10                    | 17                                  | 665                        | 0,65          | 10,15    | 985,7                      | 6,85       | 189,8                      |
| Середній шар            | 10                    | 13                                  | 810                        | 0,009         | 12,80    | 820                        | 0,20       | 200                        |
| Нижній шар              | 10                    | 70                                  | 860                        | 0,24          | 59,34    | 995,2                      | 10,66      | 105,5                      |
| верх                    | 10                    | 23                                  | 840                        | 0,24          | 19,17    | 995,2                      | 4,16       | 125,5                      |
| середина                | 10                    | 23                                  | 851                        | 0,24          | 19,50    | 995,2                      | 3,83       | 117,5                      |
| низ                     | 10                    | 24                                  | 890                        | 0,24          | 20,67    | 995,2                      | 2,67       | 73,4                       |
| Верхній шар             | 18                    | 18                                  | 655                        | 0,70          | 10,51    | 986,6                      | 7,49       | 189,5                      |
| Середній шар            | 18                    | 14                                  | 800                        | 0,009         | 13,55    | 820                        | 0,45       | 200                        |
| Нижній шар              | 18                    | 68                                  | 867                        | 0,25          | 58,28    | 995,8                      | 9,72       | 92,3                       |
| верх                    | 18                    | 22                                  | 838                        | 0,25          | 18,56    | 995,8                      | 4,10       | 125,0                      |
| середина                | 18                    | 23                                  | 865                        | 0,25          | 19,35    | 995,8                      | 3,32       | 101,7                      |
| низ                     | 18                    | 23                                  | 900                        | 0,25          | 20,37    | 995,8                      | 2,30       | 50,2                       |
| Верхній шар             | 30                    | 20                                  | 635                        | 0,71          | 11,17    | 987,7                      | 8,83       | 188,8                      |
| Середній шар            | 30                    | 15                                  | 805                        | 0,009         | 14,64    | 820                        | 0,36       | 200                        |
| Нижній шар              | 30                    | 65                                  | 878                        | 0,26          | 56,62    | 996,3                      | 8,38       | 88,5                       |
| верх                    | 30                    | 21                                  | 835                        | 0,26          | 17,66    | 996,3                      | 4,01       | 123,9                      |
| середина                | 30                    | 22                                  | 871                        | 0,26          | 18,66    | 996,3                      | 3,01       | 93,5                       |
| низ                     | 30                    | 22                                  | 930                        | 0,26          | 20,30    | 996,3                      | 1,36       | 48,00                      |

Таблиця 3. Результати дисперсного аналізу мікросфер у вихідній суспензії та її складових після розшарування через 30 діб

| Система або її складові | Середньочисельний радіус | Середній об'ємповерховий радіус | Середньоваговий радіус | Коефіцієнт полідисперсності | Питома поверхня |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------|
| Вихідна суспензія       | 20,37                    | 36,13                           | 42,47                  | 0,48                        | 0,080           |
| Верхній шар             | 30,70                    | 40,50                           | 45,00                  | 0,68                        | 0,074           |
| Середній шар            | 15,03                    | 20,26                           | 23,44                  | 0,64                        | 0,146           |
| Нижній шар              | 12,69                    | 29,51                           | 39,20                  | 0,32                        | 0,102           |



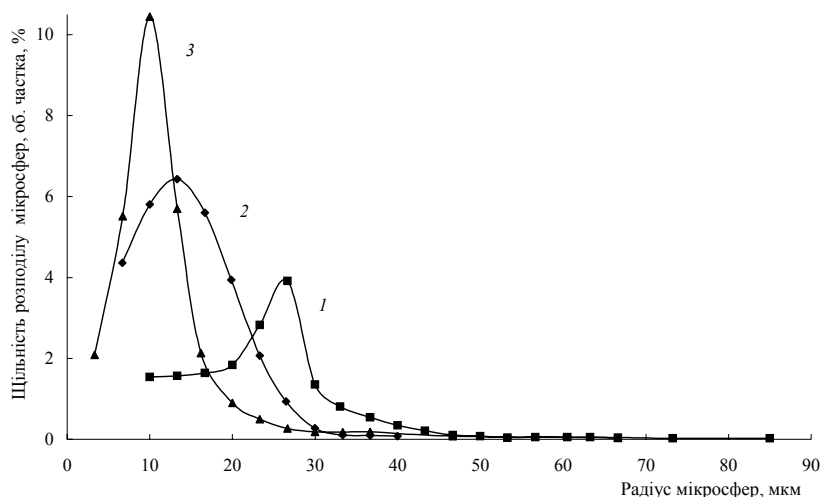


Рис. 5. Гістограма розподілення мікросфер за дисперсністю: 1 – верхній, 2 – середній, 3 – нижній шари

цьому в ділянці максимальної щільності їх розміри зменшувалися від 26 мкм у верхньому шарі до 13 мкм у середньому шарі і 10 мкм у нижньому. Це вказує на повільний, але постійний рух часточок. Динаміка руху безпосередньо пов'язана з в'язкістю емульсії та розмірами мікросфер. За сталої величини в'язкості зі збільшенням розміру газонаповнених часточок швидкість їх відшарування зростала. Тому цілком зрозуміло, що у верхньому шарі суспензії концентрувалися найгрубіші часточки діаметром 25–85 мкм (рис. 5, 1). Проте зі збільшенням поверхні частинок у концентрованих системах зростала ймовірність флотаційного зв'язування менших частинок, що й реєструється лівою гілкою кривої 1.

Найширшим за розподілом часточок за дисперсністю виявився нижній шар, розмір мікросфер в якому коливався в межах 3–70 мкм. Водночас цей шар характеризувався низьким коефіцієнтом полідисперсності, оскільки переважна більшість мікросфер, які входили до його складу, мала радіус 3–25 мкм (рис. 5, 3). Очевидно, невелика кількість мікросфер радіусом понад 30 мкм утримувалася поміж сольватних оболонок сформованої структури, яка після 30 діб залишалася стійкою і не зазнавала відчутних змін щодо розшарування – вуглеводень не відділявся та об'єми усіх шарів не змінювалися.

## Висновки

1. Проведено аналіз хімічної будови і колоїдної структури численних ПАР у взаємозв'язку з особливостями поведінки їх в об'ємі розчинів і на межі поділу фаз вода/вуглеводень.

2. Створена низка композицій поверхнево-активних систем і досліджено їх структурно-реологічні властивості, зміни густини й стійкості в широкому діапазоні співвідношень фаз вода/вуглеводень (об'ємна частка 90/10–10/90 %) і об'ємних часток емульгаторів-стабілізаторів – 1,0–3,0 %.

3. Показано, що широкий спектр екологічно безпечних емульгаторів рослинного походження дає змогу створювати численні дисперсні системи з великим розмаїттям властивостей та можливістю цілеспрямованого регулювання їх густини, стійкості й структурно-реологічної поведінки, відповідно до конкретних умов їх використання.

1. Поп Г.С., Кухар В.П., Білик С.Ф., *Нафтова і газ. пром-сть України*, 1996, (2), 34–40.

2. Поп Г.С., Кучеровский В.М., Гереш П.А., *Технико-экономический анализ результатов воздействия технологических жидкостей на призабойную зону продуктивных пластов газоконденсатных месторождений*, Обз. информ., Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений, М., ВНИИЭГазпром, 1995.

3. Орлов Г.А., Кендис М.Ш., Глуценко В.Н., *Использование обратных эмульсий в добыче нефти*, Обзор информ., Сер. Нефтепромышленное дело, Москва, ВНИИОЭНГ, 1986, Вып. 6.

4. Поп Г.С., Біленька В.І., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5/6), 1–9.

5. Поп Г.С., Біленька В.І., *Экотехнологии и ресурсосбережение*, 2002, (5), 38–44.

6. Тютюнников Б.Н., *Химия жиров*, Москва, Пищ. технология, 1974.

7. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., *Фосфолипиды растительных масел*, Москва, Агропром-издат, 1986.

8. Щипунов Ю.А., Драчев Г.Ю., *Коллоидн. журн.*, 1983, 45, (6), 1212–1217.

9. Вольфензон И.И., *Там же*, 1965, 27, (1), 8–13.

Надійшла до редакції 24.06.2005 р.

## Получение поверхностно-активных систем и коллоидно-химические рычаги регулирования их свойствами

*Г.С. Поп, В.І. Беленькая*

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

Проанализированы химическое строение и коллоидная структура поверхностно-активных веществ во взаимосвязи с особенностями поведения их в объеме растворов и на границе раздела фаз вода/углеводород. На их основе создан ряд поверхностно-активных эмульсий, а при введении твердых наполнителей – эмульсионно-суспензионных систем. Исследованы их структурно-реологические свойства, изменения плотности и стойкости. Показано, что фосфатиды растительных масел характеризуются высокой структурообразующей способностью, тогда как эмульгирующие свойства выражены слабее. Рассмотрены основные закономерности образования дисперсий, пути их приготовления, а также изучена кинетика распределения газонаполненных частиц.

## Obtaining surface active systems and colloid-chemical levers controlling their properties

*G.S. Pop, V.I. Bilenka*

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

Chemical and colloid structure of surface-active agents in interconnection with particularities of their behavior in bulk solutions and at the “water/hydrocarbon” phase separation border-line were studied. A series of surface active emulsions was obtained on their basis with emulsive – suspension systems created in case of solid fillers being introduction. It was shown that phosphatides of vegetal oils have the greatest structure formation ability, while emulsifying characteristics appear to be a bit weaker. Main regularities of the dispersal systems creation and ways of their preparation were considered, and kinetics of the gas-filled particles distribution was studied.

### **Пропонується до впровадження**

**Нова технологія одержання ізопропілового спирту** – високоефективного розчинника та екстрагента, замітника етилового спирту в ряді випадків –гідратацією пропену на полімерних протонопровідних мембранних катализаторах за температури 150–160 °С і тиску 2,0 МПа. Селективність процесу за ізопропіловим спиртом становить 100 %, продуктивність катализатора досягає 90 мг<sub>спирту</sub>/(мг·екв·кат·год.). Розроблена технологія захищена Патентом України.

Тел. 559-04-95

## Вольтамперометрическое исследование каталитических redox-процессов с участием аминокислот

Г.С. Шаповал, И.Е. Миронюк, В.Ф. Громова, О.С. Кругляк

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

Методами импульсной вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса исследованы redox-процессы с участием кислорода и ряда протеиногенных аминокислот на медном катоде. Показано, что аспарагиновая и глутаминовая кислоты и в меньшей степени их амиды благодаря адсорбции на медном электроде оказывают каталитическое действие на восстановление кислорода. Высказано предположение об образовании комплекса этих аминокислот с кислородом как механизме этого влияния.

### Введение

Каталитические процессы электронного переноса (ЭП) в биосистемах представляют значительный интерес для изучения из-за их уникальной эффективности, связанной с высокой специфичностью ферментов-катализаторов. Как правило, процесс ЭП происходит на заряженной поверхности биомембраны, служащей матриksom для ферментов электронпереносящей цепи [1]. Изменение поверхностного заряда мембраны может регулировать активность ферментов и, следовательно, скорость ЭП [2].

Электронный перенос является либо стартовой, либо промежуточной реакцией в цепочке redox-процессов, которые в зависимости от природы задействованных субстратов могут приводить к образованию как продуктов нормальной жизнедеятельности организма, так и к патогенным соединениям, атакующим и повреждающим белковые молекулы, биомембраны клетки.

Изучение механизмов ЭП в биосистемах, в которых этот каталитический процесс сопровождается быстрыми химическими превращениями, такими, как перенос протонов и других ионов, связывание лигандов при комплексообразовании, изменение структуры белковых молекул, – задача очень трудная и не всегда разрешимая. В то же время электрохимические методы исследования позволяют напрямую получать информацию об ЭП между электродом и исследуемым объектом, что облегчает понимание механизмов этого процесса. Поэтому для изучения каталитических процессов ЭП в биосистемах успешно используют их моделирование в условиях электрохимической ячейки с участием фрагментов белковых молекул и известных redox-агентов с постепенным усложнением и приближением исследуемых систем к живым организмам.

Известно [1, 3], что некоторые из аминокислот (АК) – простейших фрагментов белковых молекул – сами участвуют в процессах ЭП на отрицательно заряженных клеточных мембранах.

С этой точки зрения чрезвычайно перспективным является изучение электрохимического поведения в

отрицательной области потенциалов систем, содержащих АК и кислород, ступенчатое восстановление которого позволяет получать активные интермедиаты, способные взаимодействовать с биомакромолекулами, а метод вольтамперометрии – фиксировать эти интермедиаты. Процесс ЭП электрод-кислород протекает на поверхности электрода подобно тому, как это происходит *in vivo* на поверхности биомембран. Поэтому одним из условий корректности моделирования каталитического ЭП является адсорбция участников redox-реакций.

Исходя из этих представлений, мы исследовали электрохимическими методами процесс взаимодействия некоторых протеиногенных АК с продуктами восстановления кислорода, а также их адсорбцию на поверхности медного катода.

### Материалы и методы исследования

Для изучения были взяты  $\alpha$ -АК L-ряда: аспарагиновая (Asp) и глутаминовая (Glu) кислоты, играющие важную роль в процессе электронного транспорта через клеточные мембраны [3–5], их амиды (Asn, Gln), а также АК с короткой боковой цепью, играющие преимущественно структурную роль в белках: глицин (Gly), аланин (Ala).

Их способность к адсорбции на отрицательно заряженной поверхности изучали методом спектроскопии электрического импеданса с помощью универсальной системы ACM Instruments Auto по 3-электродной схеме на фоне 0,1 М NaCl по методике, описанной в [6]. В качестве рабочего электрода использовали медный торцевой электрод, вспомогательным электродом служила платиновая пластина, потенциал (-0,2 – -1,3 В) задавали относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Значение дифференциальной емкости двойного электрического слоя (ДЭС)  $C_{дэс}$  рассчитывали в приближении последовательно-параллельной эквивалентной схемы электролитической ячейки по формуле

$$C = \text{Im}(Z) / [2\pi f (\text{Im}(Z)^2 + (\text{Re}(Z) - R_э)^2)],$$

где  $\text{Re}(Z)$  и  $\text{Im}(Z)$  – активная и емкостная части импеданса;  $f$  – частота;  $R_э$  – параметр, соответствующий

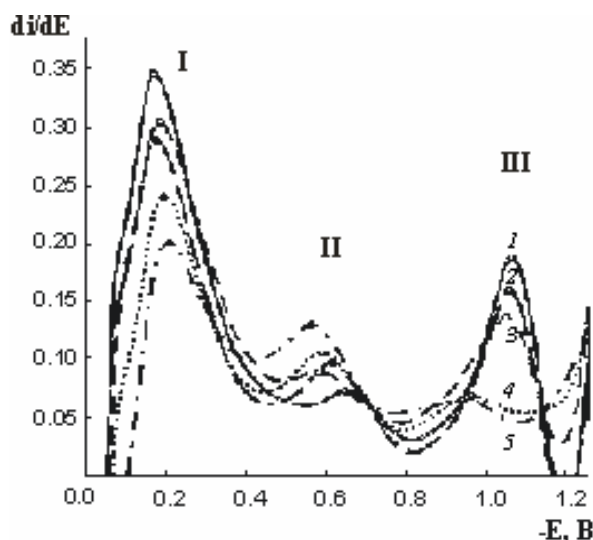


Рис. 1. Хроновольтамперограмма восстановления кислорода на медном электроде в фоновом растворе 0,1 М NaCl (I) и при наличии Asp: 2 –  $2,0 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $4,8 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $7,1 \cdot 10^{-4}$ ; 5 –  $9,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, I–III – волны восстановления кислорода

активному сопротивлению электролита, который определяли как  $R_{\infty} = \text{Re}(Z)_{f \rightarrow \infty}$ . Измерения проводили в области частот 400 Гц–30 кГц.

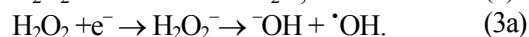
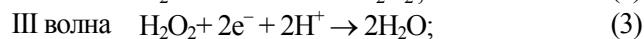
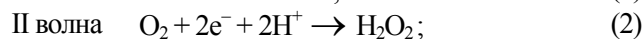
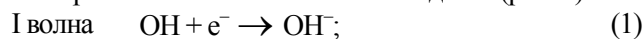
Величину степени заполнения электрода  $\Theta$  рассчитывали по классической модели параллельных конденсаторов [7]:

$$\Theta(c_k) = (C_{\phi} - C(c_k)) / (C_{\phi} - C_{\infty}),$$

где  $c_k$  – концентрация исследуемого вещества;  $C(c_k)$  – емкость при концентрации  $c_k$ ;  $C_{\phi}$  – емкость фона;  $C_{\infty}$  – экстраполированное значение емкости при бесконечно большой концентрации исследуемого вещества.

Вольтамперное исследование АК проводили с помощью полярографа ПУ-1 в той же 3-электродной ячейке по разработанной нами и ранее опубликованной методике [8, 9].

При электрохимическом восстановлении кислорода на медном электроде в специальном режиме на вольтамперной кривой можно выделить волну восстановления кислорода до пероксида водорода, волну восстановления пероксида водорода, а также волну гидроксильных радикалов, образующихся в процессе одноэлектронного восстановления последнего (рис. 1).



Изменение предельного тока и потенциалов соответствующих волн при добавлении в фоновый раствор АК позволяет оценивать взаимодействие последних с интермедиатами восстановления кислорода. Концентрация кислорода в исследуемом растворе соответствовала равновесной при атмосферном давлении и температуре 20 °С.

Влияние добавки  $9 \cdot 10^{-4}$  моль/л аминокислот на параметры вольтамперограмм восстановления кислорода на медном катоде и снижение его дифференциальной емкости при потенциале максимальной адсорбции  $E = -0,3$  В

| Аминокислота | Относительная величина предельного тока волн восстановления кислорода |      |      | $\Delta E_{II} = E - E_0$ , мВ | $\Delta C = C - C_{\phi_2}$ , мкФ/см <sup>2</sup> | рН   |
|--------------|---|------|------|--------------------------------|---|------|
|              | I   | II   | III  |                                |   |      |
| Gly          | 1,00  | 1,02 | 0,95 | 0                              | 4,6   | 6,7  |
| Ala          | 0,95  | 1,04 | 0,90 | 0                              | 1,7   | 6,7  |
| Asn          | 1,25  | 1,23 | 0,72 | 30                             | 3,3   | 7,6  |
| Gln          | 1,18  | 1,25 | 0,84 | 30                             | 4,5   | 7,6  |
| Asp          | 0,84  | 1,95 | 0,37 | 140                            | 3,9   | 3,55 |
| Glu          | 0,85  | 1,9  | 0,45 | 150                            | 2,4   | 3,85 |

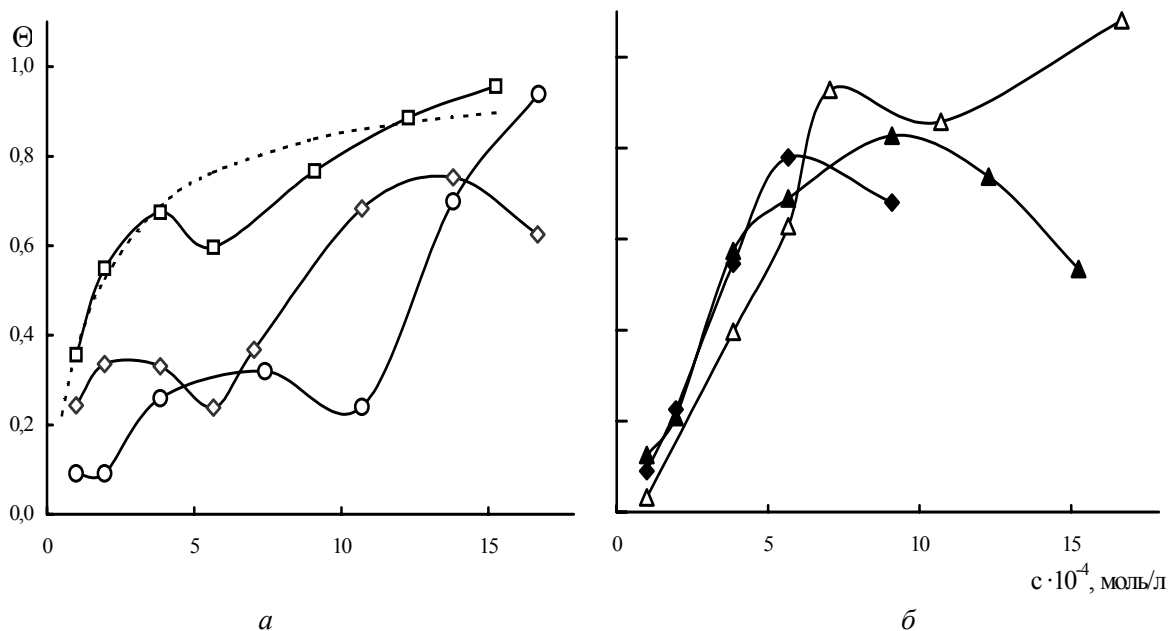
Примечание.  $\Delta E_{II} = E - E_0$  – сдвиг потенциала II волны восстановления кислорода;  $\Delta C = C - C_{\phi}$  – изменение дифференциальной емкости медного катода относительно фонового значения  $C_{\phi}$ .

### Результаты исследований и их обсуждение

Добавление каждой из вышеназванных АК в раствор фонового электролита, содержащий атмосферный кислород, вызывает снижение емкости ДЭС во всей исследуемой области потенциалов, что свидетельствует о способности АК адсорбироваться на поверхности медного электрода (таблица). Максимальное снижение СДЭС наблюдали в присутствии Gly и Gln, наименьшее – для Ala.

Изотермы адсорбции АК, представленные на рис. 2, рассчитаны для потенциала,  $E = -0,3$  В, вблизи потенциала нулевого заряда рабочего электрода. Характер изотерм достаточно сложен: все они содержат один или несколько максимумов, за которыми может следовать локальный минимум и новый рост  $\Theta$ , как это наблюдается для Asn и Ala в области концентраций  $1,0$ – $7,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 2, а), и в меньшей степени для Gly и Gln (рис. 2, а, б). По-видимому, такая форма изотерм связана с пространственной переориентацией адсорбированных молекул с возрастанием концентрации АК.

Изотермы адсорбции, рассчитанные для потенциала  $E = -0,6$  В восстановления кислорода по реакции (2), практически совпадают с изотермами для потенциала нулевого заряда (рис. 2) для всех исследованных АК. При потенциале  $E = -1,1$ , соответствующем восстановлению  $\text{H}_2\text{O}_2$  (реакция 3), форма изотерм для Gly, Asn, Ala остается неизменной при меньших значениях степени заполнения, что согласуется с представлениями о максимальной адсорбции нейтральных частиц в точке нулевого заряда электрода [10]. Для двухосновных АК Asp и Glu в области высоких концентраций (более 10 ммоль/л) максимальные степени заполнения наблюдали для более отрицательных потенциалов, что характерно для адсорбции катионов. Такие особенности,



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции: *а* – глицина (□), (○) аланина, аспарагина (◇); *б* – глутамина (Δ), аспарагиновой (◆) и глутаминовой (▲) кислот в присутствии кислорода на медном электроде при потенциале  $-0,3$  В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Для глицина приведен теоретический расчет изотермы адсорбции по уравнению Ленгмюра (-----)

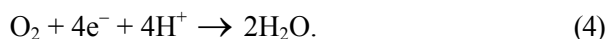
вероятно, связаны с тем, что АК в растворе находятся в виде биполярных цвиттер-ионов и могут ориентироваться к поверхности катода как нейтральной частью, так и положительно заряженной аминогруппой.

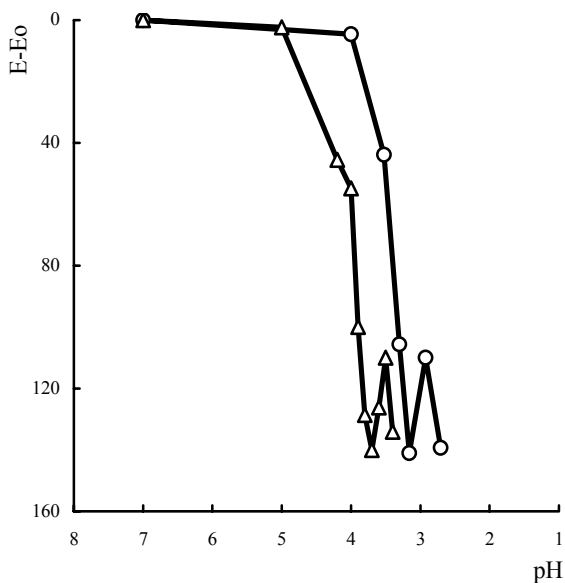
Наиболее простой вид, приближающийся к классической изотерме Ленгмюра, имеют изотермы адсорбции глицина (рис. 2, *а*). Это свидетельствует о том, что молекулы глицина адсорбируются в виде нейтральных цвиттер-ионов, практически не взаимодействуя между собой. Значительное снижение емкости в присутствии Glu и высокие значения степени заполнения  $\Theta_{\max} = 0,9$  свидетельствуют о значительной адсорбции этой АК на поверхности электрода, однако предельный ток I и II волн восстановления кислорода при этом практически не изменился (таблица). Следовательно, адсорбированная АК не препятствует диффузии кислорода к поверхности электрода и последующему его восстановлению. В то же время предельный ток III волны кислорода в присутствии Glu снизился на 5 %, что не может быть вызвано адсорбцией АК, так как значение степени заполнения электрода при потенциале III волны меньше, чем при потенциале волн I и II. Вероятно, оно связано с уменьшением количества  $\text{H}_2\text{O}_2$  в приэлектродном пространстве в результате его взаимодействия с АК. Аналогично на 10 % снижается III волна в присутствии Ala (таблица), причем в этом случае несколько уменьшается и волна восстановления гидроксильных радикалов (I), образующихся при потенциале III волны (реакции 3а, 1).

В присутствии всех исследованных АК наблюдается увеличение предельного тока волны восстановления кислорода (таблица), причем Asp и Glu вызывают наи-

большее его увеличение (до 95 %) и значительный сдвиг потенциала восстановления кислорода в положительную область, что свидетельствует об облегчении этого процесса в их присутствии.

Поскольку изоионные точки Asp и Glu лежат в области кислых pH ( $\text{pI}_{\text{Glu}} = 3,22$ ;  $\text{pI}_{\text{Asp}} = 2,77$  [1]), их добавки снижают pH фонового электролита соответственно до 4,2–3,7 и 4,0–3,55. Независимым методом установлено, что концентрация кислорода в растворе с изменением pH при добавлении Asp не изменяется. Таким образом, облегчение восстановления кислорода может быть связано с его предварительной протонизацией при высоких концентрациях  $\text{H}^+$  [10], либо со взаимодействием кислорода с АК. Для выяснения природы этого явления изучали воздействие на вольтамперограммы восстановления кислорода добавок 0,1 М HCl в тех же условиях. В этом случае при снижении pH фонового электролита до 3,55 при неизменной концентрации кислорода предельный ток его восстановления на медном электроде также увеличился на 70 %, однако сдвиг потенциала восстановления кислорода составил лишь 40 мВ, что на 100 мВ меньше, чем для Asp при том же pH (рис. 3). Волна восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  (реакция 3) уменьшилась примерно на 40 %. На основании этого мы предполагаем, что увеличение предельного тока восстановления кислорода может быть вызвано изменением механизма ЭП при увеличении концентрации протонов, в результате чего часть кислорода восстанавливается по 4-электронному механизму:



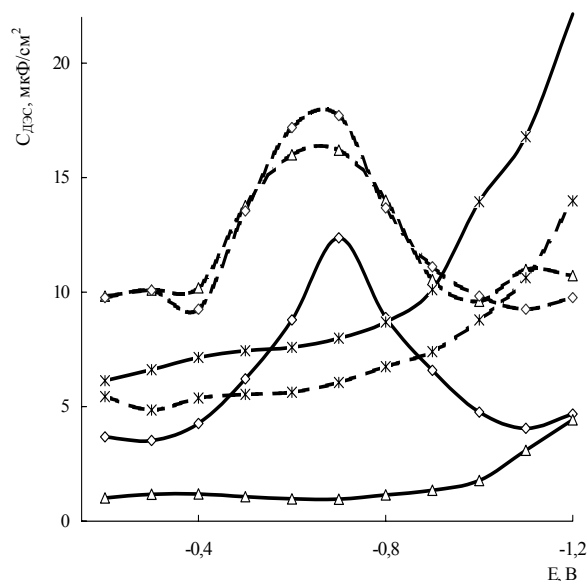
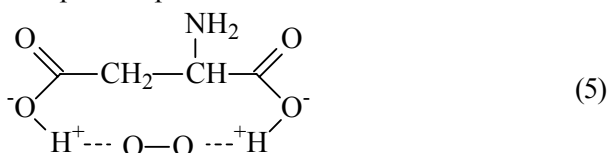


**Рис. 3.** Сдвиг потенциала волны восстановления кислорода на медном электроде в присутствии Asp ( $\Delta$ ) и соляной ( $\circ$ ) кислот

Согласно уравнению Рендлса–Шевчика [11], предельный ток  $I = kCn$ , где  $C$  – концентрация кислорода, которая остается в эксперименте неизменной, а  $n$  – число электронов, изменяется с  $n = 2$  до  $n = 4$ . Восстановление части кислорода по 4-электронному пути ведет к соответствующему сокращению продуцирования промежуточного продукта 2-электронного восстановления (реакции 1, 2) – пероксида водорода.

Подобное явление облегчения восстановления молекулярного кислорода на ртутном капельном электроде и изменения механизма с двухстадийного с присоединением одного электрона на каждой стадии в одностадийный 2-электронный процесс в неводной апротонной среде наблюдали в присутствии изоцианатов [10].

Таким образом, предварительная протонизация молекулярного кислорода в присутствии избытка протонов во многом объясняет влияние двухосновных АК на процесс восстановления кислорода, однако, сдвиг потенциала восстановления кислорода в присутствии Asp при гораздо более высоких значениях pH (рис. 3) позволяет предположить, что в облегчении этого процесса играет определенную роль также взаимодействие с АК. Возможно, это происходит за счет формирования на заряженной поверхности электрода комплекса кислорода и протонов АК:



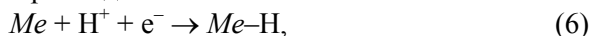
**Рис. 4.** Дифференциальная емкость медного электрода в 0,1 М фоновом растворе NaCl, содержащем аспарагиновую кислоту в концентрации  $3,85 \cdot 10^{-4}$  ( $\Delta$ ) и  $16,7 \cdot 10^{-4}$  ( $\circ$ ) моль/л в присутствии (—) и в отсутствие (---) кислорода

Особенности адсорбции Asp в присутствии и в отсутствие кислорода также свидетельствуют в пользу предположения об образовании ее комплекса с кислородом.

В присутствии кислорода Asp снижает  $C_{дэс}$ , причем максимальное снижение наблюдается при концентрации  $3,85 \cdot 10^{-4}$  моль/л, что сравнимо с концентрацией кислорода в исследуемом растворе (рис. 4). Именно это свидетельствует об адсорбции Asp в виде нейтральных частиц, возможно, в виде комплекса (5), облегчающего восстановление кислорода (рис.1). Когда кислород удален из ячейки, значения  $C_{дэс}$  в присутствии Asp в области потенциалов (-0,2 – -0,8) В превышают фоновые значения, что свидетельствует об адсорбции Asp в этом случае в виде анионов (степень диссоциации  $\beta$ -карбоксильной группы Asp при исследованных концентрациях составляет 0,75–0,35).

Следует отметить, что максимальное влияние на вольтамперные кривые восстановления кислорода Asp и Glu оказывают именно вблизи концентраций их максимальной адсорбции ( $7,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, рис. 1, 2, б).

Максимум, наблюдающийся на С–Е - кривых в области потенциалов -0,4 – -1,0 В в отсутствие кислорода и при высоких концентрациях Asp в присутствии  $\text{O}_2$  (рис. 4), вероятно, связан с адсорбцией и восстановлением диссоциированных ионов водорода  $\text{H}^+$ , концентрация которых в растворе кислых АК достаточно высока (таблица). Адсорбция  $\text{H}^+$  на поверхности электрода сопровождается ЭП



что ведет к соответствующему увеличению измеряемого значения  $C_{дэс}$ . Для подтверждения этого предпо-

ложения сняты С–Е-кривые HCl на фоне 0,1 М NaCl. На этих кривых процесс адсорбции ионов водорода (6) проявляется в виде максимума в области потенциалов -0,4 – -0,9 В.

Появление этого максимума на С–Е-кривых Asp в присутствии кислорода при более высоких, чем в отсутствие кислорода, концентрациях свидетельствует о том, что адсорбция Asp (или ее комплекса с кислородом) энергетически более выгодный процесс, чем (6). Аналогичный максимум  $S_{дэс}$  также наблюдали для Glu при концентрации  $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л, при которой рН исследуемого раствора соответствует рН появления максимума на С–Е-кривых Asp и составляет 3,7.

Таким образом, различия в адсорбции Asp в присутствии и в отсутствие кислорода позволяют предположить, что в результате ее взаимодействия с кислородом на поверхности медного электрода адсорбируются частицы большего размера, скорее всего комплексные соединения.

В присутствии Asn и Gln повышение предельного тока и небольшой сдвиг потенциала восстановления кислорода в положительную область (таблица) также свидетельствуют в пользу последнего предположения. При этом, возможно, образование комплекса происходит с участием двух молекул АК.

На основании сопоставления данных исследования адсорбции АК на медном катоде и влияния АК на волны восстановления кислорода можно предположить следующее:

– отрицательно заряженная поверхность электрода благодаря адсорбции АК оказывает каталитическое действие на процесс ЭП, реакции кислорода и продуктов его восстановления с АК; эффективность этого действия симбатна степени заполнения поверхности электрода адсорбированным веществом и зависит от строения АК;

– Glu и Ala практически не оказывают влияния на механизм ЭП на молекулу кислорода;

– адсорбированные на поверхности катода в виде комплекса с кислородом и двухосновные АК (Asp и Glu) влияют на ЭП значительно в большей степени, чем одноосновные Asn и Gln.

Полученные в результате проведенных исследований представления о каталитическом эффекте отрицательно заряженной поверхности электрода на механизм redox-процессов с участием  $O_2$ , активных форм его восстановления и АК могут быть использованы при изучении процессов, протекающих на отрицательно заряженных биомембранах.

1. Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э. и др., *Основы биохимии*, Москва, Мир, 1981.

2. Гринштейн С.В., Кост О.А., *Успехи биол. химии*, 2001, **41**, 77.

3. Griffiths H.R., *Free Radic. Res.*, 2000, **33**, 47.

4. Feng Z.Q., Imabayashi S., Kakiuchi T. et al., *J. Electroanal. Interface. Electrochem.*, 1995, **394**, 149.

5. Amores-Sainchez M.I., Medina M.A., *Mol. Genet. Metab.*, 1999, **67** (2), 100.

6. Миронюк И.Е., Шаповал Г.С., Громовая В.Ф. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2001, **37** (2), 105.

7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В., *Адсорбция органических соединений на электродах*, Москва, Наука, 1968.

8. Шаповал Г.С., Громовая В.Ф., Миронюк И.Е., *Теорет. и эксперим. химия*, 1996, **32** (2), 124.

9. Shapoval G.S., Gromovaya V.F., Myronyuk I.Ye., *Bioelectrochem. and Bioenerg.*, **44**, 289.

10. Шаповал Г.С., Майрановский С.Г., Маркова Н.П. и др., *Электрохимические процессы с участием органических веществ*, Москва, Наука, 1970.

11. Галлос З., *Теоретические основы электрохимического анализа*, Москва, Мир, 1974.

Поступила в редакцию 10.11.2005 г.

## Вольтамперометричне дослідження каталітичних redox-процесів за участю амінокислот

Г.С. Шаповал, І.Є. Миронюк, В.П. Громова, О.С. Кругляк

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

Методами імпульсної вольтамперометрії та спектроскопії електрохімічного імпедансу досліджено redox-процеси за участю кисню та деяких протеїногенних амінокислот на мідному катоді. Показано, що аспарагінова і глутамінова кислоти та меншою мірою їх аміді завдяки адсорбції на мідному електроді виявляють каталітичну дію щодо процесу відновлення кисню. Висловлено припущення про утворення комплексу амінокислот з киснем як про механізм такої дії.

## **Voltamperometric investigation of catalytic redox-processes involving aminoacids**

*G.S. Shapoval, I.Ye. Myronyuk, V.P. Gromova, O.S. Kruglyak*

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

Redox processes involving oxygen and some proteinogenous amino acids are investigated with impulse voltammetry and by virtue of the electrochemical impedance spectroscopy technique at a copper cathode. Aspartic and glutamic acids and their amides, to a lesser degree, are shown to exert a catalytic effect on oxygen reduction as a result of their adsorption on the copper electrode. A supposition is made that the formation of a complex of amino acids with oxygen is a mechanism of the catalytic effect.

Реклама Киселева 1



## Влияние скорости охлаждения мыло-масляных растворов и наличия ПАВ на дисперсность, строение кристаллов 12-гидроксистеарата лития и его загущающую способность

*Л.В. Подленных, Ю.Г. Никуличев*

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности  
“МАСМА” (УкрНИИ НП “МАСМА”),*

*Украина, 03680 Киев-142, МСП, просп. Палладина, 46; тел.(044) 422-72-12*

С использованием рентгеноструктурного и седиментационного методов анализа показано влияние на дисперсность, строение кристаллов и загущающую способность коллоидного 12-гидроксистеарата лития скорости охлаждения растворов 12-гидроксистеарата лития в индустриальном масле И-12А и наличия технологических ПАВ, содержащихся в дисперсионной среде – индустриальном масле.

Известно [1], что мыльные литиевые смазки на основе 12-гидроксистеарата лития (12-LioSt) представляют собой олеогели, дисперсионной средой которых является нефтяное или синтетическое масло, а дисперсной фазой – коллоидно-дисперсный 12-LioSt.

Олеогели получают, нагревая мыло-масляную смесь до температуры полного плавления мыла и образования мыло-масляного раствора с последующим его охлаждением. При этом 12-LioSt кристаллизуется, образуя длинные нитевидные кристаллы, которые и формируют пространственный каркас олеогеля (твёрдую фазу). Вначале его структура является кристаллизационной, после гомогенизации кристаллические контакты необратимо разрушаются и образуются коагуляционные, т.е. частицы твёрдой фазы взаимодействуют между собой через прослойку жидкой фазы.

Ранее было установлено [2], что у 12-LioSt отсутствуют мезоморфные состояния при охлаждении его растворов в масляных средах. Первые изменения в структуре системы 12-LioSt–масло при охлаждении, находящие свое отражение в кривых зависимостей вязкости, электропроводности, светорассеяния от температуры, связаны с образованием частиц твёрдой фазы, зародышей и кристаллов мыла [3, 4].

Прочностные свойства олеогелей определяются количеством контактов в объеме системы и их прочностью, а эти характеристики напрямую зависят от дисперсного состава загустителя и анизотричности его кристаллов. Дисперсность и анизотричность кристаллов мыла зависят от соотношения скоростей зародышеобразования и роста кристаллов, а последние, в свою очередь, – от многих факторов: химического состава дисперсионной среды, скорости охлаждения, наличия и интенсивности перемешивания, присутствия ПАВ, их природы и др.

Нами показано [5] влияние физико-химических свойств дисперсионной среды на дисперсность, строение кристаллов 12-LioSt и его загущающую способность. В настоящей работе представлены результаты исследова-

ния влияния скорости охлаждения мыло-масляных растворов и наличия ПАВ на дисперсность, строение кристаллов и загущающую способность 12-LioSt.

Для изучения влияния скорости охлаждения готовили два олеогеля на кристаллическом порошкообразном мыле (масс. доля 7 %) и масле И-12А. Для этого суспензии мыла в масле нагревали до 215 °С, а затем образец № 1 охлаждали со скоростью 12 °С/мин, а образец № 2 – 4 °С/мин, после этого оба образца подвергали 4-кратной гомогенизации на фарфоровых вальцах с зазором 0,3 мм. Для полученных образцов при комнатной температуре определяли предел прочности на сдвиг на приборе типа Вейлера–Ребиндера (вытягивание рифленой пластинки из кассеты, заполненной олеогелем). Результаты исследований приведены в табл. 1.

Дисперсность элементов структурного каркаса оценивали методом седиментационного анализа [5], для чего 2 г олеогеля размывали 2 л уайт-спирита до полного удаления масла. Суспензию коллоидного мыла в 100 мл уайт-спирита подвергали седиментационному анализу. Для уменьшения коагуляции частиц коллоидно-дисперсного мыла в суспензию последнего в уайт-спирите добавляли 0,01 % ПАВ (9,0 %-й раствор цетилпиридиния хлористого в этаноле). Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам в координатах  $\Delta g/\Delta r-r$  приведены на рисунке, где  $\Delta g$  – доля определенной фракции, %;  $r$  – радиус равновеликой сферической частицы, м, рассчитанный по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9\zeta}{2(c - c_n)g}} \cdot \sqrt{\frac{H}{\phi}}, \quad (1)$$

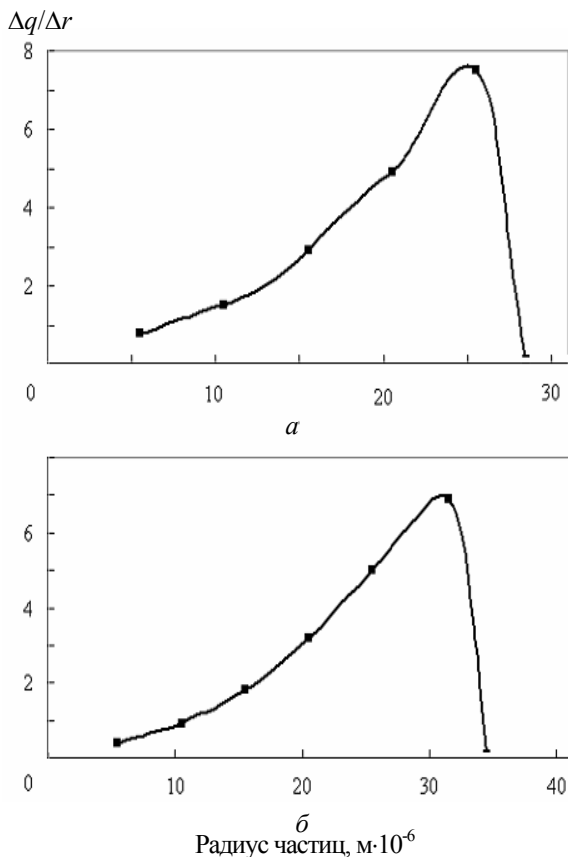
где  $\eta$  – динамическая вязкость уайт-спирита, равная 0,000529 кг/(м·с);  $\rho$  – плотность кристаллического мыла, равная 1050 кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_0$  – плотность уайт-спирита, равная 751 кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – ускорение свободного падения, равное 9,8155 м/с<sup>2</sup>;  $H$  – расстояние от поверхности суспензии до чашки торсионных весов, 0,01 м;  $\tau$  – время оседания, с.

Таблица 1. Влияние скорости охлаждения мыло-масляных растворов на дисперсность, строение кристаллов и загущающую способность коллоидно-дисперсного 12-LioSt

| Номер образца | Скорость охлаждения, °С/мин | Предел прочности, Па | Характеристика коллоидно-дисперсного мыла |                    | Загущающая способность |
|---------------|-----------------------------|----------------------|---|--------------------|------------------------|
|               |                             |                      | Радиус частиц, м · 10 <sup>6</sup>        | Количество бислоев |                        |
| 1             | 12                          | 775                  | 24  | 2,7                | 620                    |
| 2             | 4                           | 615                  | 29  | 4,4                | 810                    |

Кристаллическую структуру мыл, выделенных из образцов олеогелей № 1 и 2, изучали методом рентгеноструктурного анализа, используя методику, приведенную в работе [6] и заключающуюся в определении радиуса корреляции по ширине первого рефлекса отражения 001 на половине высоты. По значениям межплоскостного расстояния  $d_{001}$  и соответствующего радиуса корреляции определяли количество упорядоченных бислоев молекул 12-LioSt в кристаллах мыла.

Результаты седиментационного и рентгеноструктурного методов анализа мыл, приведенные на рисунке и в табл. 1, свидетельствуют о том, что быстро охлажденное мыло имеет меньший радиус частиц преобладающей фракции, а его кристаллы – меньшее количество бислоев по сравнению с медленно охлажденным.



Кривые распределения частиц по размерам для образцов коллоидно-дисперсного 12-LioSt, кристаллизовавшихся в масле И-12А с разными скоростями охлаждения: а – быстрое охлаждение, б – медленное охлаждение

Данный факт можно объяснить, проанализировав уравнение скорости зародышеобразования при кристаллизации из расплава [7]

$$I = c \cdot e^{-\frac{U}{RT}} \cdot e^{-\frac{A}{T(T_0-T)^2}}, \quad (2)$$

где  $I$  – скорость зародышеобразования;  $c$  – множитель, не зависящий от температуры;  $e$  – основание натурального логарифма;  $U$  – энергия активации при переходе атома из исходной фазы в решетку зародыша;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура экспозиции, К;  $T_0$  – температура плавления, К;  $A$  – работа образования трехмерного зародыша

$$A = \frac{16\pi\sigma^3 T_0^3 v_B^2}{3\lambda^2 K},$$

где  $\sigma$  – межфазная поверхностная энергия;  $v_B$  – средний объем молекулы кристаллизующегося вещества;  $K$  – постоянная Больцмана;  $\lambda$  – теплота плавления, рассчитанная на одну молекулу.

Из приведенного уравнения следует, что скорость зародышеобразования прямо пропорциональна квадрату величины переохлаждения. При быстром охлаждении величина переохлаждения больше, чем при медленном, и, следовательно, скорость зародышеобразования выше, поэтому и происходит формирование более мелких кристаллов мыла.

Ранее нами показано, что с увеличением радиуса частиц коллоидно-дисперсного 12-LioSt и количества бислоев в кристаллах повышается загущающая способность мыла. Результаты, приведенные в табл. 1, на первый взгляд противоречат выводам, сделанным нами ранее, так как предел прочности олеогеля, охлажденного со скоростью 12 °С/мин и имеющего более мелкие кристаллы мыла выше (775 Па), чем олеогеля, охлажденного со скоростью 4 °С/мин (615 Па).

Для объяснения этого результата мы использовали метод замещения дисперсионной среды, для чего из обоих образцов отмыли масло И-12А многократным смешением с уайт-спиритом при интенсивном перемешивании и декантированием раствора масла в уайт-спирите. Окончательную отмывку проводили гексаном, после чего мыльно-гексановые суспензии смешивали с маслом цилиндрическое-2 из расчета содержания загустителя в олеогеле 7 %. Через сутки олеогели гомогенизировали для полноты удаления гексана и определяли предел прочности. Полученные результаты (табл. 1, колонка б) подтверждают выводы, сделанные нами ранее, а именно: коллоидно-дисперсное мыло, характеризующееся большим радиусом частиц преобладающей фракции и количеством бислоев в кристаллах мыла, обладает более высокой загущающей способностью.

Тот факт, что предел прочности быстро охлажденного образца в масле И-12А выше, чем у медленно охлажденного, объясняется, на наш взгляд, следующим. При медленном охлаждении мыло-масляного раствора

от 215 °С в масле образуется большее количество продуктов окисления, чем при быстром. Скорость кристаллизации мыла, по-видимому, значительно превышает таковую окисления масла. Поэтому продукты окисления масла (так называемые технологические ПАВ), не оказывая существенного влияния на начальной стадии кристаллизации, а именно, на рост кристаллов мыла, накапливаются и, адсорбируясь в местах контактов частиц загустителя, понижают энергию контактного взаимодействия и, соответственно, – предел прочности олеогеля.

Совершенно иначе влияют ПАВ, присутствующие изначально в мыло-масляной системе и активно влияющие на кристаллизацию мыла. Этот процесс исследован нами более подробно на примере стеариновой кислоты (HSt). Приготовлен ряд олеогелей на 10 % порошкообразного 12-LioSt и масле дистиллятном-20. При этом в исходные мыло-масляные суспензии добавляли HSt в концентрации от 0 до 0,5 моль HSt / моль 12-LioSt. Содержание свободной щелочи в кристаллическом мыле составляло 0,06 % в пересчете на NaOH. Олеогели готовили как описано выше, затем определяли их предел прочности, а мыла подвергали седиментационному анализу.

Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что увеличение содержания HSt от 0 до 0,5 моль/моль мыла уменьшает радиус частиц коллоидно-дисперсного 12-LioSt с 27 до  $16 \cdot 10^{-6}$  м, соответственно, предел прочности олеогелей с 1320 до 210 Па. Данный факт можно объяснить адсорбцией молекул кислоты не только на поверхности образующихся зародышей, что вызывает стерические затруднения для роста кристаллов мыла, но и на поверхности кристаллов в местах их контактов в образовавшейся коагуляционной структуре, что значительно снижает энергию контактного взаимодействия и прочность системы в целом.

Механизм влияния ПАВ разной природы (HSt и продукты окисления масла) на процесс кристаллизации мыла, дисперсность и строение его кристаллов и загущающую способность различен. Автор [8], изучая селективную адсорбцию различных углеводородов из бензола на 12-LioSt, а также масляной фракции ароматических углеводородов и HSt, показал, что теплота адсорбции HSt на 12-LioSt на порядок превышает таковую ароматических углеводородов (1,11 и 0,10 ккал/моль соответственно).

Таблица 2. Влияние добавок HSt на дисперсность частиц коллоидного 12-LioSt и его загущающую способность

| Содержание HSt, моль/моль 12 LioSt | Радиус частиц преобладающей фракции, м·10 <sup>-6</sup> | Предел прочности, Па |
|------------------------------------|---|----------------------|
| 0                                  | 27  | 1320                 |
| 0,05                               | 24  | 1130                 |
| 0,10                               | –   | 450                  |
| 0,20                               | –   | 290                  |
| 0,50                               | 16  | 210                  |

Позже нами [9–11] при исследовании адсорбции HSt из раствора в декане и смолистых соединений из парафино-нафтенной фракции на 12-LioSt были получены аналогичные результаты. Адсорбция HSt также на порядок превышала адсорбцию смолистых соединений ( $3,4 \cdot 10^{-5}$  и  $0,3 \cdot 10^{-5}$  моль/г, соответственно).

Эти результаты объясняют различный механизм влияния продуктов окисления масла и HSt на кристаллизацию 12-LioSt. Продукты окисления масла накапливаются постепенно при медленном охлаждении мыло-масляной системы и не препятствуют росту кристаллов мыла. Затем, адсорбируясь на поверхности кристаллов мыла, они снижают энергию контактного взаимодействия между частицами загустителя, что приводит к некоторому разупрочнению системы. Так влияют ПАВ, образующиеся в процессе приготовления олеогелей. Однако, как показано нами ранее, при наличии в составе масла заметного количества тяжелых ароматических углеводородов и асфальтосмолистых соединений, что характерно для "тяжелых" остаточных масел, дисперсность коллоидного 12-LioSt также повышается, а его загущающая способность снижается. Это свидетельствует об активном влиянии таких ПАВ и на кристаллизацию мыла.

- Ищук Ю.Л., *Состав, структура и свойства пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1996.
- Годун Б.А., Ищук Ю.Л., Подленных Л.В., *Коллоид. журн.*, 1989, **51** (5), 984–987.
- Подленных Л.В., Ищук Ю.Л., Дагаев В.А., *Там же*, 1979, **41** (2), 369–371.
- Подленных Л.В., Дагаев В.А., Ищук Ю.Л., *Там же*, 1981, **43** (3), 589–591.
- Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии*, Под ред. С.С. Воюцкого, Р.М. Панич., Москва, Химия, 1974.
- Могилевский Л.Ю., Дембо А.Г., Свергун Д.М., Фейгин Л.А., *Кристаллография*, 1984, **29** (3), 587–591.
- Прищепя Л.Т., *Механизм и кинетика кристаллизации*, Минск, Наука и техника, 1964, 282–290.
- Groszek A.J., *Magyar kémikusok Lapja*, 1968, **23** (6), 302–306.
- Никуличев Ю.Г., Канченко Ю.А., Мысак А.Е., Кобылинская И.Ф., *Коллоид. журн.*, 1988, **50** (3), 473–479.
- Никуличев Ю.Г., Вознюк Ф.З., Журавель С.В., Борисенко Л.И., *Химия и технология топлив и масел*, 1990, (9), 31–33.
- Никуличев Ю.Г., Ищук Ю.Л., *Международная конференция по химии нефти, Тез. докл.*, Томск, 1991, 354–355.

## **Вплив швидкості охолодження мило-оливних розчинів і наявності поверхнево-активних речовин на дисперсність, будову кристалів 12-гідроксистеарату літію та його загущувальну здатність**

*Л.В. Подленних, Ю.Г. Нікулічев*

*Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА" (УкрНДІНП "МАСМА"),  
Україна, 03680 Київ-142, МСП, просп. Палладіна, 46; тел. (044) 422-72-12*

З використанням рентгеноструктурного та седиментаційного методів аналізу показано вплив на дисперсність, будову кристалів і загущувальну здатність колоїдного 12-гідроксистеарату літію швидкості охолодження розчинів 12-гідроксистеарату літію в індустріальній оливі І-12А та наявності технологічних ПАР, що містяться у дисперсійному середовищі – індустріальній оливі.

## **Impact of soap-oil solutions cooling speed and surface-active substances existence on dispersion, composition of 12-hydroxy lithium stearate and its densifying ability**

*L.V. Podlennykh, Yu.G. Nikulichev*

*Ukrainian Scientific and Research Institute for Oil Refining Industry, "MASMA",  
03680, 46, Acad. Palladina Avn., Kyiv-142, MSP, Ukraine, tel. (044) 422-72-12*

Application of x-ray analysis and sedimentation method revealed an influence of speed of cooling of 12-hydroxy lithium stearate solutions in the I-12A industrial oil and availability of technological surface-active substances contained in the dispersion medium (industrial oil) on dispersion, composition of crystals and densifying ability of the 12-hydroxy lithium stearate.

### **Шукаємо інвестора**

на сумісну реалізацію проекту виготовлення демонстраційного реактора для процесу одержання синтетичного дизельного палива (диметилового етеру) і бензину марки А-92 на основі синтез-газу. Продуктивність процесу становитиме 20 і 8 кг/год, відповідно.

Створений реактор буде випробуваний в реакції одержання диметилового етеру з метою отримання реальних технологічних параметрів, необхідних для техніко-економічного обґрунтування будівництва промислових установок.

Тел. 559-04-95

## Тенденції застосування додатків до бензинів

*Б.М. Ярмолюк, Н.П. Короткова, Л.І. Береза*

*Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА" (УкрНДІНП "МАСМА"),  
Україна, 03680 Київ-142, МСП, просп. Палладіна, 46; тел. (044)422-72-73*

Огляд патентної та науково-технічної літератури щодо стану, перспектив і тенденцій розвитку додатків до бензинів за період 1982–2004 рр. На основі аналізу літературних даних виявлено основні тенденції та напрями розвитку досліджень у сфері функційної дії, оцінювання якості та застосування додатків до палив (антидетонаційних, мийно-диспергувальних, антикорозійних, протіокисних і таких, що поліпшують маслильні властивості). Основну увагу зацентовано на залежності функційної дії додатків від їхньої хімічної структури та умов функціонування.

На основі аналітичного огляду патентів і науково-технічних публікацій за останні 25 років проаналізовано сучасний стан і тенденції одержання та застосування додатків до бензинів. Розглянуто добавки, що поліпшують антидетонаційні, мийні, маслильні, антикорозійні та інші властивості бензинів. З'ясовано оптимальні хімічні структури, що як добавки забезпечують високу ефективність функціонування різних вузлів паливно-розподільної системи бензинового двигуна.

Додатки в бензинах почали використовувати ще у першій половині ХХ ст. Наприкінці 70-х років відбулася якісна концептуальна зміна розвитку цього напрямку нафтохімії. Вона була зумовлена забрудненням довілля автомобільними викидами [1–3]. Саме екологічні мотиви викликали модифікацію рецептури бензинів і конструкційні удосконалення двигунів. У свою чергу, рецептурні та конструкційні зміни спричинили низку технічних проблем: підвищення вимог до октанового числа, закоксування впускного клапана, карбюратора та інжектора, підвищення зношування та корозію деталей двигуна – сідла впускного клапана, бензинових помп тощо. Все це спонукало до нових досліджень у галузі хімії, технології та хімотології додатків до бензинів [4–7].

### 1. Підвищення октанового числа бензинів

Поліпшення антидетонаційної стійкості бензинів, яку характеризують октановим числом, досягається за певного співвідношення бензинових компонентів або введенням до палива спеціальних додатків – антидетонаторів. Найпоширенішим з них ще з 20-х років ХХ ст. було тетрагідрололиво (ТЕО). Через високу токсичність використання цього антидетонатора в бензинах у 1980–1990-х роках було заборонено у більшості економічно розвинених країн.

#### 1.1. Оксигенати

Одним із шляхів розв'язання проблеми виробництва неетильованих бензинів є використання компонентів на основі кисневих сполук (оксигенатів). На практиці застосовують спирти (етанол, метанол, ізопропа-

нол) [8, 9], їхні етери (метилтретбутиловий тощо) [10–11], суміші спиртів з етерами, наприклад метилтретбутилового з третбутанолом [9–14], а також відходи виробництва етанолу [15–20]. В Україні відомі розробки оксигенатів на основі метанолу [21, 22], етанолу [23–28] та інших спиртів [29–32], продуктів переробки спиртів [32–36], етерів [37, 38] та інших кисневих сполук [39]. З 2000 р. у нашій країні діє галузевий стандарт ГСТУ 320.00149943.015-2000 на виробництво неетильованих бензинів марок А-80Ек, А-92Ек, А-95Ек, А-98Ек, які містять до 6 % високооктанового кисневого компонента.

Застосування оксигенатів дає змогу скоротити витрату нафти на виробництво товарного бензину і знизити вимоги до октанових характеристик традиційних вуглеводневих компонентів. Оксигенати відзначаються високим октановим числом змішування (106–125 од. за дослідницьким методом і 94–110 од. – за моторним) [5], низькою леткістю (тиск насиченої пари 13–105 кПа при 38 °С [5], з низькою фотохімічною активністю. Використання оксигенатів дає змогу знизити викиди СО на 14 %, вуглеводнів на 7 % та уникнути застосування токсичного бензолу [5]. Етанол як оксигенат належить до відновлювальних джерел енергії, тому його використання як компонента, що підвищує октанове число бензину, може бути перспективним.

Попри усі позитиви використання оксигенатів досвід їх застосування в бензинах виявив низку проблем.

По-перше, під час згоряння бензину, що містить оксигенати, через наявність у них зв'язаного кисню у 2–4 рази порівнянно із згорянням вуглеводневого палива зростають викиди  $\text{NO}_x$  та альдегідів [40, 41]. Експерименти і термодинамічні розрахунки засвідчують, що оптимальна кількість зв'язаного кисню у бензині, яка забезпечувала б зниження вмісту оксиду вуглецю та вуглеводнів у викидних газах, одночасно не підвищуючи емісію  $\text{NO}_x$  та альдегідів, має становити ~ 2 %. Це означає, що концентрація оксигенатів в бензині обмежується 10–15 %.

По-друге, застосування 100%-х оксигенатів практично неможливе у бензинових двигунах. Збільшення

концентрації етанолу у бензині понад 10 % призводить до збіднення бензино-повітряної суміші й погіршує експлуатаційні характеристики автомобіля [42]. Тому без модернізації двигунів можна використовувати лише бензини з масовою часткою оксигенатів не більше 10 %.

По-третє, суттєвим недоліком сумішей оксигенатів з бензином є їхня фазова нестабільність, спричинена наявністю в оксигенатах води. Унаслідок цього зростає корозійна активність палива, погіршуються його протизношувальні властивості, виявляється негативна дія на гуму і пластмасу [19, 43]. Корозійність бензинів, що містять оксигенати на основі етанолу, ще більше зростає через наявність у ньому кислот, в основному оцтової, яка утворюється під час ферментації природної цукристої сировини. Корозійна дія оксигенатних палив полягає в утворенні у карбюраторі осадів, що містять солі заліза, та в рецесії сідла викидного клапана й кородуванні бензинових помп.

Отже, з метою забезпечення фазової стійкості бензину, що містить оксигенати, конче потрібно включати до його складу стабілізатори і антикорозійні та протизношувальні добавки, що, безумовно, підвищує собівартість такого палива.

Стабілізатори солубілізують воду й утворюють прозорі стійкі мікроемульсії "вода-в-олив" зі середнім розміром диспергованої фази близько 0,1 мкм, запобігаючи розшаруванню палива на водно-спиртову і вуглеводнево-спиртову фази. Як стабілізатори можна використовувати ті ж аліфатичні спирти та етери, лише з довшим вуглеводневим радикалом ( $C_5-C_{12}$ ), алкілацетат, продукт конденсації поліізобутеніянтарного ангідриду з етиленгліколем, естери борної кислоти, ацилгліцерини, олеат моноетаноламіну [44–55], кетони, альдегіди, ацетали [49, 56], ароматичні вуглеводні [46, 57–60], органічні кислоти, їхні амонійні солі та аміді, четвертинні солі [61, 62], неіоногенні (оксіалкільовані алкілфеноли, полігліколи) [63, 64] та іоногенні (алкілсульфонати металів) [62] поверхнево-активні речовини, (ПАР). Стабілізатори забезпечують зниження температури помутніння бензинів до  $-25 \dots -40$  °C за масової частки води в паливі від 0,15 до 5 %. Відомими товарними марками стабілізаторів є Твін, Неон, Плюронік тощо.

Як протизношувальні та протизадирні добавки до бензинів, що містять оксигенати, рекомендують вводити естери фосфорних і фосфонових кислот [65–67], які часто застосовують разом з естерами на основі моночи полікарбонівих кислот  $C_8-C_{90}$  та багатоатомних спиртів  $C_2-C_{90}$ , амінами чи оксіалкільованими неіоногенними ПАР, наприклад полігліколями. Поліпшують мастильні властивості бензинів також первинні нерозгалужені спирти [68, 69, 113, 114].

Інгібітори корозії є невід'ємним компонентом палив, які містять оксигенати, а в комплекс методів кваліфікаційної оцінки таких бензинів обов'язково включене оцінювання корозійної активності (ГОСТ 18597,

ASTM D 665, DIN 5185), а також [70, 71]. Як інгібітори корозії використовують дикарбоніві, фосфорні, сульфонові кислоти та їхні солі й аміді [1, 2, 72–76]: щавлеву, себацінову, алкенілянтарну, суміш останньої з сукцинімідами, імідазолінами чи аміотріазолами, калійові солі алкенілянтарних й діалкілнафталінсульфонових кислот. Серед товарних інгібіторів корозії такого типу можна назвати Керориг ES 3222, В-15/41, В-2, В-2.1 [71]. З метою інгібування корозії і запобігання набряканню та руйнуванню еластомерів, зумовлених спиртовмісними паливами, до них рекомендують додавати також нітровані аміді ароматичних кислот [77–78].

Негативна дія етерних оксигенатів дещо нижча, ніж відповідних спиртів. Проте одержання етерів потребує використання дорогих і дефіцитних  $C_3-C_5$ -фракцій нафтопереробки (каталітичного піролізу й крекінгу), складних технологій і застосуванням каталізаторів. Так, собівартість метилтретбутилових та інших етерів в 2–5 разів перевершує собівартість бензинових компонентів риформінгу, каталітичного крекінгу, ізомеризатів, *n*-бутану, толуолу і майже в 1,5 раза такого високооктанового компонента, як алкілат [79].

Розширення масштабів виробництва і застосування оксигенатних бензинів призвело до відчутного негативного впливу на екологію [80]. Це зумовлено розчинністю оксигенатів у воді й їхньою стійкістю до біологічного розщеплення.

Так, незважаючи на проблеми, спричинені оксигенатами, поки що це єдиний реальний шлях підвищення октанового числа неетильованих бензинів. А з урахуванням різкого подорожчання нафти, він, ймовірно, збережеться ще надовго.

## 1.2. Металовмісні антидетонатори

Альтернативою вилученого з бензинів ТЕО можуть бути менш токсичні, відомі ще з 50–70-х років ХХ ст. металовмісні антидетонатори на основі похідних мангану та заліза: циклопентадієнілтрикарбоніл мангану (ЦТМ) і його похідні та циклопентадієнільні похідні заліза (фероцени) [81–89]. За хімічною структурою – це металокомплекси, в яких ковалентні донорно-акцепторні зв'язки значною мірою делокалізовані, тому властивості цих продуктів ближчі до металоорганічних сполук. Свого часу ці антидетонатори не набули практичного застосування через різні технічні проблеми: випадання осадів у бензинах, замикання свічок запалювання, підвищене зношування деталей. Сучасні дослідження засвідчили, що ці проблеми були спричинені недостатнім вивченням впливу концентраційних меж антидетонатора та компонентного складу палива [90, 91], зараз вони легко усуваються.

Антидетонатори на основі ЦТМ ще у 60-70 роках минулого століття були розроблені в СРСР (2Ц8, 3Ц8, Ц8), але через вищенаведені причини не запроваджені у виробництво. Зараз манганові антидетонатори випускають і застосовують у США і Канаді. У 1990 р. фірма Етил на основі ЦТМ розробила антидетонатор Нітес

3000, який допущений до застосування в Росії у бензинах за концентрації 18–50 мг/дм<sup>3</sup>.

Антидетонатори на основі ЦТМ поліпшують октанове число такою ж мірою, як і ТЕО. Найвищий антидетонаційний ефект додатки виявили у парафінових та ізопарафінових паливах, а найменший – у компонентах з високим вмістом ароматики. Вони знижують у викидних газах вміст оксидів вуглецю, азоту та меншою мірою, ніж ТЕО, сприяють зношуванню деталей двигуна. Недоліками цих антидетонаторів є потреба у використанні стабілізаторів, виносіїв й підвищення вмісту вуглеводнів у викидних газах [92–94].

Фероценові антидетонатори були розроблені та запатентовані в 1952 р. [82]. Антидетонатори на основі похідних фероцену порівняно нетоксичні, дешеві та ефективні. Крім того, вони є каталізаторами горіння і запобігають утворенню сажі й нагарів, знижують у викидних газах вміст оксиду вуглецю, бензпіренів й вуглеводнів і меншою мірою – оксидів азоту [85, 86, 91]. Однак дослідження, здійснені в 1950–1970 рр., не привели до промислового використання фероценів через ті ж причини, що й манганових антидетонаторів. Застосування ефективних концентрацій призводило до відкладення в камері згорання оксидів заліза, зниження ефективності свічок запалювання, підвищення зношування двигуна, необхідності застосування виносіїв тощо.

Зараз ці проблеми, як правило, вдається розв'язувати. Було з'ясовано [81–83, 87, 89–91], що ступінь негативного впливу залізовмісних антидетонаторів є функцією їхньої концентрації. Зниження концентрації фероценів до 0,01–0,04 % (в перерахунку на залізо – 37 мг/дм<sup>3</sup>) практично усуває їх негативний вплив. На основі лабораторних і моторних випробувань показано, що фероцени ефективні у низькооктанових паливах, вміст ароматики в них не має перевищувати 50 % [82, 91]. Антидетонаційна ефективність фероценів значно знижується у базовому бензині з високим вмістом олефінових вуглеводнів. Фероцени ефективні також у бензинах, що містять оксигенати.

Антидетонаційні властивості фероценів зростають у синергічних сумішах [95–106] з іншими металовмісними антидетонаторами, а також ароматичними амінами, карбоновими кислотами, етерами, спиртами, кетонами, естерами тощо. Застосування фероценів разом з іншими сполуками дає змогу знизити концентрацію і послабити чи побороти побічні негативні ефекти та зменшити емісію шкідливих речовин.

Фероценові антидетонатори як товарні продукти виробляють, зокрема, в Росії (ФК-4 і "Октан-максимум") [87, 89].

Альтернативою класичним антидетонаторам з групи металоорганічних сполук можуть бути металокомплекси, як правило, хелатного типу, в яких ковалентні координаційні зв'язки локалізовані. Це комплекси перехідних *d*- і *f*-металів – заліза, церію, молібдену – з електронодонорними органічними сполуками (полі-

амінами, їхніми похідними – сукцинімідами чи основами Манніха, дикетонами, шифовими основами тощо) [107–111]. Такі добавки технологічні та дешевші, ніж металоорганічного типу, більшість з них багатofункційні. Вони поліпшують антиокиснювальні, мастильні та інші функційні властивості нафтопродуктів. Металокомплекси знижують утворення оксидів азоту та сажі, поліпшують згорання палива, зменшують утворення нагарів. Усе це засвідчує перспективність таких антидетонаторів.

Здатність солей лужних і лужно-земельних металів регулювати процес горіння палив у двигунах внутрішнього згорання з примусовим запалюванням виявлена ще в 60-х роках ХХ ст. [112]. За останні 40 років запропоновано багато технічних рішень у цій галузі [113]. Перспективними металовмісними антидетонаторами можуть бути літійові солі карбонових кислот або феноляти літію. Зараз такі продукти розробляють і досліджують у Росії. Як синтони (органічна частина цих солей) досліджено різні промислові карбонові кислоти, алкілфеноли, алкілфенольні основи Манніха тощо. Оптимальними виявилися органічні сполуки з вуглеводневими радикалами  $C \geq 6$  ізомерної структури, здатні розчинятися у легких вуглеводнях і достатньо активні, щоб регулювати горіння за концентрації металу ~0,01 %. Вони краще розчиняються у вуглеводнях, ніж солі калію чи натрію, при однаковому протийоні. Порівняння антидетонаційної активності літійових солей з антидетонаторами на основі металів зі змінною валентністю засвідчило близьку їхню ефективність [114, 115]. Сумісність літійових солей з оксигенатами і адитивність антидетонаційної дії таких сумішей за концентрації металу до 30 млн<sup>-1</sup> визначена моторними методами.

За наявності літійових солей скорочується тривалість фази займання бензинів, тому потрібне регулювання кута випередження запалювання. Найвища ефективність таких антидетонаторів у збіднених бензиново-повітряних сумішах. У Росії розроблені товарні форми антидетонаторів "Ликор" і "Литон" на основі літійових солей ізокарбонових кислот, одержаних карбоксилуванням ізоолефінів [116].

### 1.3. Беззольні антидетонатори

Антидетонаційну дію виявляють такі класи органічних сполук, як похідні фенолу й аміни, але їхня ефективність невисока. Додані до бензину в концентрації 1–3 % феноли й аміни підвищують октанове число всього на 2–6 пунктів. Похідні фенолу як антидетонатори не набули практичного застосування або через недостатню ефективність, або високу вартість та нестабільність при зберіганні.

Лише ароматичні аміни (аніліни, толудіни, ксилідини) на практиці використовують як антидетонатори. Практичного застосування вони, здається, найбільше набули в Росії, що може бути пов'язано з конверсією

оборонної промисловості – вилученням значних ресурсів цих амінів як сировинних компонентів ракетних палив та анілінових барвників. Відомі товарні додатки до бензинів на основі ароматичних амінів: екстралин, АДА, ДПКС, АвтоВем, Ферада, БВД [8, 113, 117, 118]. Вони поступаються за ефективністю металовмісним антидетонаторам, але в 10–15 разів перевершують оксигенати [119]. На відміну від металоорганічних і металокомплексних антидетонаторів ароматичні аміни не призводять до відкладання осадів на деталях циліндрово-поршневої групи двигуна та свічках запалювання. Перевага таких додатків – їхня поліфункційність. Поряд з підвищенням антидетонаційних властивостей вони виявляють також антиокиснювальну та антикорозійну дію.

Недоліком антидетонаторів на основі ароматичних амінів є їхня легка окисність на повітрі, що надає бензинам темного кольору. Тому ці продукти, як правило, не застосовують у чистому вигляді, а лише зі стабілізаторами (просторово екранованими фенолами). Як згадувалося вище, ароматичні аміни застосовують у бензинах разом з металовмісними антидетонаторами у вигляді синергічних сумішей.

Основний недолік ароматичних амінів – висока токсичність, тому вони за порівняно високої концентрації в бензинах, на нашу думку, як антидетонатори мало перспективні.

## 2. Додатки, що забезпечують чистоту паливно-розподільної системи двигуна

Ці додатки, які називають ще мийними, очищувальними, антинагарними, мийно-диспергувальними, з'явилися на ринку в 50-х роках ХХ ст. Однак широкого застосування набули лише наприкінці 60-х років, коли у США автомобілі були обладнані системою примусової вентиляції картера [4, 120]. Це були мийні додатки першого покоління.

Здійснювані в розвинених країнах наприкінці 70-х – на початку 80-х років конструкційні вдосконалення автомобільних бензинових двигунів: рециркуляція та каталітичне і термічне допалювання викидних газів, інжекційне подавання палива, а також зміна компонентного складу бензинів привели до перегляду концепції застосування мийних додатків. Замість єдиних, якими раніше були додатки першого покоління, виникла потреба у розробленні додатків, які б диференційовано забезпечували чистоту карбюратора, впускного клапана, камери згоряння та інжекторів. Отже, з'явилися мийні додатки другого покоління.

### 2.1. Додатки, що забезпечують чистоту карбюратора

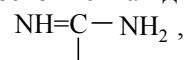
Перші мийні додатки призначалися для забезпечення чистоти карбюратора. Вони функціонували у м'яких умовах: без циркуляції викидних газів, за невисоких температур (практично температура повітря). За цих умов у карбюраторі могли відкладатися малополярні

продукти перетворення нестабільних компонентів палива [121]. Для очищення карбюратора від цих відкладень потрібні були ПАР з високими значеннями гідрофільно-ліофільного балансу, що забезпечує їм мийні функції [122]. Тобто переважаючий внесок полярної групи мав забезпечити адсорбцію ПАР на вже утворених осадах, запобігати новим відкладенням завдяки адсорбції на метали. А радикал мав бути такої довжини, щоб його сольватація забезпечувала розчинення відкладень з адсорбованими ПАР у потоці палива. Отже, механізм мийної дії прямо залежить від активності ПАР, але він набагато складніший і включає ще соллобілізацію та стабілізацію змитих осадів [4, 121, 123, 124].

Як засвідчили результати досліджень та підтвердила практика, оптимальною довжиною вуглеводневого радикала є  $C_{14}-C_{30}$ . Важливе значення має структура полярної групи таких ПАР. Аналіз патентів засвідчив, що перевага віддається продуктам з полярними групами – акцепторам електронів. Були випробувані амідні, естери, імідазоліни – продукти взаємодії моно- і дикарбонових кислот з аміноспиртом, що містить два атоми азоту [125]. Виявилось, що амінний азот погіршує детергентні властивості додатка, оброблення аміногруп кислотами з утворенням амідів та імідазолінів поліпшує їх. Причому мийні властивості імідазолінів гірші, ніж амідів. Поліпшенню мийних властивостей додатка сприяють також гідроксильні та карбоксильні групи. Детергенти естерного типу слабкіші, ніж амідного. Все це пояснюється різними кислотно-основними властивостями похідних карбонових кислот. Адже відомо, що делокалізація заряду карбонільної групи похідних карбонових кислот, а значить, й їхня кислотність найвища у карбоксилат-іона  $C(O)O^-$  і знижується в ряду



Таким же чином погіршуються мийні властивості додатків для очищення карбюратора. Відповідно до електронної будови основність аміднової групи



що міститься у структурі імідазоліну – циклічного амідину, вища, ніж амідну, тому амідні як мийні додатки ефективніші, ніж імідазоліни. Отже, найвища ефективність мийних додатків досягається, коли полярною групою в молекулі ПАР є карбоксилат-іон, амідна чи карбоксильна. Хоч як мийні додатки для очищення карбюратора запатентовані різні класи органічних сполук: амідні, естери, аміни, амонійні, четвертинні солі, солі карбонових та інших кислот тощо [4, 121, 124]. На практиці найбільшого поширення набули амідоміни. Це пояснюється не лише високою ефективністю цих структур, а й економічністю їх виробництва. Амідоміни отримують амідуюванням моно- чи дикарбонових кислот амінами або поліамінами при 130–200 °С (часто за наявності каталізаторів – сильних кислот). Як правило, реакція відбувається за надлишку кислоти. Для



одержання амідомінів можна також поєднувати реакції амідуювання і Міхаеля – взаємодія амінів з ненасиченими карбоновими кислотами (малеїною, акриловою) [126–133].

Прикладами амідоміних товарних додатків є: Ethyl HPA-85, Ethyl HPA 9, Dyomin O, Etoamin S/15, Афен, Автомаг, Автопрем "0011", Аспект, Нелин-1, ОТИК. Усе це мийні добавки першого покоління, виробництво і використання яких у США та Західній Європі практично припинене через непридатність для нових двигунів з рециркуляцією викидних газів. Проте автомобілі з двигунами без рециркуляції викидних газів ще є основними у країнах СНД, тому у вищенаведеному переліку мийних додатків переважають марки російських компаній.

З початку 80-х років ХХ ст. автомобільний транспорт США і Європейського Союзу обладнують системами рециркуляції викидних газів, внаслідок чого в бензині інтенсифікуються окиснювальні процеси. При цьому у карбюраторі замість електронозбагачених низькополярних ароматичних сконденсованих сполук утворюються смолисті продукти, структура яких збагачена електроноакцепторними групами: карбоксильними, кетонними тощо. Детергенти першого покоління тут виявилися неефективними. Краще себе зарекомендували добавки диспергуючої дії, що запобігають відкладанню осадів на металевих поверхнях, утримуючи їх у розчині. Це добавки з низьким рівнем гідрофільно-ліофільного балансу, тобто довгим вуглеводневим радикалом ( $M \geq 1000$ ) та низькополярною групою з основними властивостями (аміни, естери тощо). Це ті ж дисперсанти, які використовують у моторних оливах, – сукциніміди, основи Манніха, модифіковані аміногрупами полімери (полібутенаміни) тощо. На відміну від мийних додатків першого покоління бажано, щоб у структурі цих дисперсантів не містилося карбоксильних груп, усі вони мають бути амідовані чи естерифіковані. Це підтверджується випробуваннями за Carburator detergency test в умовах рециркуляції викидних газів [134]. Як добавки випробували похідні імідазолінів, одержані взаємодією нафтонових кислот ( $C_5-C_6$ ) з аміноспиртами, що містять два N-атоми. Найефективнішими тут виявилися структури без карбоксильних груп, що протилежне результатам випробувань без рециркуляції викидних газів, про це мовилося вище [125]. Тобто в умовах рециркуляції викидних газів потрібні добавки з диспергуючою, а не мийною дією. Це підтверджується також результатами, наведеними в патенті [135].

Додатки, що забезпечують чистоту карбюратора, вводять до бензину в кількості 0,01–0,3 %.

Методи оцінювання ефективності мийних додатків, що забезпечують чистоту карбюратора, детально викладені в оглядах [4, 121, 123], наукових публікаціях і патентах [125, 126, 134, 136–141]. Поширені лабораторні методи, що ґрунтуються на оцінюванні поверхне-

вого натягу на межі поділу фаз; визначенні детергентних властивостей методом тонкошарової хроматографії або за кількістю утвореного осаду. Стендові методи – на оцінюванні відкладень у карбюраторі.

## 2.2. Додатки, що забезпечують чистоту впускного клапана

Проблема закоксовування та заклинювання впускного клапана виникла в другій половині 70-х – на початку 80-х років минулого століття. Вона зумовлена використанням бензинів з підвищеним вмістом ароматичних вуглеводнів, застосуванням високомолекулярних диспергуючих додатків, конструкційними вдосконаленнями двигуна, високою температурою (200–250 °С) на впускних клапанах.

Однак високомолекулярні диспергуючі добавки ( $M \geq 1000$ ) типу сукцинімідів [127, 134, 142–151], основи Манніха [128, 130, 131, 139, 152–158] та полімерів, модифікованих амініми, азидними, карбаматними та іншими азотистими групами [159–166], які почали застосовувати для забезпечення чистоти карбюратора за наявності у двигуні системи рециркуляції викидних газів, можуть бути ефективними і щодо запобігання закоксовування клапана, якщо додаток використовувати разом з так званим виносієм. Останній є розчинником з дещо вищою молекулярною масою, ніж бензинові фракції. Зазвичай це нафтові чи синтетичні оливи, ароматичні вуглеводні, оксигетильовані продукти, іноді поліолефіни [126–128, 130, 131, 143, 147, 154, 167]. Роль виносія, на нашу думку, полягає у забезпеченні сольватації вуглеводневого радикала додатка, від чого значною мірою залежить його диспергуюча дія [168].

Типова концентрація дисперсанта в бензині становить 0,01–0,3 %, а виносія – 0,02–0,6 %. Прикладом товарних додатків на основі полімерних поліамінів (полібутенамінів) є F-309 і OGA-472 (фірма "Шеврон").

Коли азотисті добавки не містять первинних аміногруп, зменшується утворення нагарів [169], тому атоми водню біля атомів азоту мають бути замінені вуглеводневими радикалами або аміногрупи треба перетворювати в амідні чи імідні структури. У зв'язку з цим аміногрупи, наприклад у структурі сукцинімідного додатка, доцільно ацилювати альдегідами, кислотами (бензойною, щавлевою тощо) або алкілювати за реакцією Манніха [142, 170–172]. Важливо при цьому взяти реагенти у такому співвідношенні, яке б сприяло повному перетворенню карбоксильних груп [149].

Незважаючи на високу ефективність високомолекулярних азотистих додатків (імідів, амідів, полімерних амінів), застосування їх разом з виносіями спричинює проблеми у камері згоряння [171]. Ці високомолекулярні, переважно вуглеводневі продукти не повністю згоряють, утворюють сажисті відкладення на стінках камери згоряння. Через це зі збільшенням тривалості роботи двигуна виникає потреба у підвищенні октано-

вого числа бензинів.

Бажано, щоб такі добавки містили у своїй структурі певну кількість зв'язаного кисню, що сприятиме кращому їх згорянню. З цією метою як сировину використовують високомолекулярні ( $M \sim 1500$ ) оксіетильовані аміни – етероаміни або інші оксіетильовані продукти – спирти, феноли, карбонові кислоти [173–176, 177–180]. Їх можна використовувати і як компоненти сумішей додатків [131, 134, 137, 142, 143, 155, 168, 181–205]. Тут доводиться поступатися диспергувальними властивостями додатка, важливими для запобігання утворенню осадів на впускному клапані, заради забезпечення чистоти камери згоряння. Крім цього, використання таких кисневих додатків усуває потребу у виносіях.

Високомолекулярні етероаміни (джефаміни, сурфонаміни) одержують взаємодією продуктів реакції епіхлоргідрину, спиртів, алкілфенолатів і оксиранів (оксидів алкенів) чи алкіленкарбонатів з амінами [171, 174, 181] або з ненасиченими в альфа-положенні нітрилами (реакція Міхаеля) і наступним гідруванням нітрильної групи [171]. Такі продукти з молекулярною масою 600–6000 випускає фірма "Тексако" під маркою ED. Фірма БАСФ пропонує оксіетильовані спирти молекулярною масою 950–4000 – Pluronic L. Прикладом використання оксіетильованого аміну як компонента додатка, що забезпечує чистоту впускного клапана, може бути сполука, що містить вуглеводнезаміщені гетероцикли, в яких азот безпосередньо приєднаний до карбонільної групи [148]: сукциніміди, фталіміди, піперидиндіони, піперазинони, ізоціанурова та барбітурова кислоти, циклічні карбаміди, лактами. Для одержання додатка відповідні гетероциклічні сполуки обробляють формаліном і оксіетильованими амінами. Іншим прикладом такого типу додатка є поліоксіетильовані карбамати ( $M \sim 600\text{--}10000$ ), які одержують взаємодією оксіетильованих продуктів з аміном і фосгеном [153].

Крім оксіетильованих продуктів як добавки відомі такі кисневмісні ПАР, як високомолекулярні естери [166], особливо ароматичні [130, 132, 145, 146, 152], полібутенфеноли та їхні етери [153, 206]. Хоч диспергувальна здатність таких продуктів нижча, ніж азотистих дисперсантів, та досить стабільна за високих температур [207]. Однак краще у структурі додатка чи суміші додатків поєднувати естерні групи з амінними, в тому числі оксіетильованими [130, 208–214]. Наприклад, досить ефективним виявився додаток типу основи Манніха, одержаний з використанням алкілфенолу з естерною групою [130]. Естерні добавки, як і азотисті, при застосуванні потребують виносія. Приклад комп'юндного використання естерних додатків наведено у патенті [132]. Додаток включає ароматичні високомолекулярні естери (АЕ) на основі поліалкілфеноксіалканолу, етероаміни (ЕА) та естери ароматичних полікарбонових кислот (АПК), наприклад фталевої, тримелітової тощо. АЕ одержують реакцією полібутенфенолу

з алкіленкарбонатом або алкіленоксидами та наступною взаємодією одержаного продукту з бензойною кислотою. Функціональна активність такої композиції істотно залежить від співвідношення компонентів. Виявилося, що для забезпечення чистоти клапана сума концентрацій АЕ і ЕА має бути не меншою ніж 0,007 %. Щоб знизити утворення осаду в камері згоряння співвідношення АПК/(АЕ+ЕА) не має перевищувати 0,25.

Ефективність додатків, що забезпечують чистоту впускної системи двигуна (клапана), як правило, оцінюють моторними методами на одноциліндрових або повнолітражних двигунах [126–128, 130, 132, 134, 137, 159, 181, 215]. У Росії розроблені методики випробувань НАМИ-1М і УИТ-65 [216], що включені до комплексу методів кваліфікаційної оцінки.

### 2.3. Додатки, що забезпечують чистоту камери згоряння і знижують вимоги до октанового числа бензинів

Наприкінці 70-х – на початку 80-х років ХХ ст. виникла проблема підвищення вимог до октанового числа бензинів (в англійській літературі – Octane number increase requirement, ORI). Вона безпосередньо пов'язана з відкладанням осадів на стінках камери згоряння, яке зумовлювалося вилученням ТЕО з бензинів і зміною через це їхнього вуглеводневого складу, особливо збільшенням у них вмісту ароматичних вуглеводнів [150, 151, 156–158, 162–165, 167, 173–180, 203–205, 211, 212, 214, 216–221]. Запровадження у двигунах системи рециркуляції викидних газів, інжекційного подавання бензину, каталітичного і термічного допалювання (доокиснення) викидних газів змусило легувати бензини диспергувальними добавками – високомолекулярними ПАР – полімерними амінами тощо. Неповне згоряння ароматичних і полімерних амінів призводило до накопичення на стінках камери згоряння вуглецевих осадів. Закоксовування камери згоряння, змінюючи її об'єм і ступінь стиснення, спричиняло детонацію. Через кожні 5–30 тис. км пробігу автомобіля необхідно було використовувати бензин з вищим октановим числом.

Отже, виникла потреба у добавках, які забезпечують чистоту камери згоряння і таким чином знижують вимоги до октанового числа бензину. Вони мають виявляти хоч одну з таких функцій: розчиняти утворені осаді фізично, запобігати осіданню утворених осадів на стінках камери через диспергування, виявляти мийну дію, адсорбуючись на стінках і видаляючи вже утворені осаді. Крім того, такі добавки мають легко розкладатися і згоряти в камері без утворення осадів та отруйних викидів.

Як добавки, що здатні фізично розчиняти вуглецеві відкладання, запатентовані відносно низькополярні та розчинні в бензинах апротонні розчинники – аміді мурашиної кислоти [222], суміші таких амідів з кетонами (бензофенон, метилциклогексанон) [223, 224],

похідні сечовини чи тіосечовини, що містять у своїй структурі гетероциклічні ароматичні або аліциклічні кільця з N- і O-атомами (піперазинові, морфолінові, піперидинові), бензолні та інші групи [225–227].

Знижують вимоги до октанового числа також добавки на основі поліядерних ароматичних вуглеводнів – 3–5-циклічні сконденсовані ароматичні сполуки без гетероатома – антрацени, фенантрени, коронени, нафталіни [228, 229]. Їхня функціональна дія, мабуть, також полягає у фізичному розчиненні вже утворених осадів. Додатки-розчинники треба використовувати у досить високих концентраціях – до 1 %. Вони погано суміщаються з іншими мийно-диспергувальними добавками, знижують ефективність останніх.

Продукти з функцією додатків диспергувальної дії, мабуть, малоефективні для забезпечення чистоти камери згоряння через те, що паливо перебуває там практично у паровій фазі. Навіть навпаки, добавки з такою функцією посилюють проблему підвищення вимог до октанового числа (див. розд. 2.2). Хоч зрештою використання диспергувальних додатків, наприклад полімерних амінів ( $M > 1000$ ), разом з високомолекулярним поліолефіном ( $M > 1000$ ), як виносієм дещо знижує вимоги до октанового числа за концентрації аміну  $0,2\text{--}1,5 \text{ млн}^{-1}$  (за масовою часткою азоту) і поліолефіну  $0,04\text{--}0,1 \text{ млн}^{-1}$  [222, 230, 231].

Проте найширшого застосування набули добавки з мийними властивостями, наприклад відомі низькомолекулярні четвертинні амонійні гідроксидами – тетрабутиламоній чи трикаприлметиламоній [232]. Їх використовують у концентрації  $0,003\text{--}0,03 \%$ . З таких додатків на практиці найкраще себе зарекомендували високомолекулярні оксіетильовані продукти, в основному етероаміни або продукти їх взаємодії з різними сполуками – малеїновим чи алкєнілянтарним ангїдрідами, алкілфєнолами тощо. Тобто на основі оксіетильованих амінів одержують сукциніміди, основи Манніха, карбамати, естери, продукти реакції Міхаєля (з малеїновим ангїдрідом) тощо [4, 5, 140, 141, 145, 177–180, 182–193, 203–205, 214, 232–237]. Оксіетильовані продукти можна також використовувати разом з іншими добавками, наприклад, з тими, що забезпечують чистоту впускного клапана [4, 5, 143, 193–197, 203, 209, 210, 238, 239].

Ефективність високомолекулярних оксіетильованих додатків пов'язана не лише з їхньою мийною функцією, а й з низькою термостабільністю і наявністю у структурі зв'язаного кисню, що сприяє поліпшенню згоряння вуглеводнів. Однак для досягнення результату концентрація додатка має становити  $0,1\text{--}1 \%$ . Прикладом товарних додатків типу оксіетильованих амінокарбаматів є Techgon чи OGA-480 (фірма Шеврон). Суттєвим недоліком цих продуктів через їхню несумісність з оливою є здатність у разі потраплення попаданні до картера утворювати осад [240].

Щоб уникнути цієї проблеми як мийні добавки, що

забезпечують чистоту камери згоряння і знижують вимоги до октанового числа, були запропоновані високомолекулярні вуглеводневозаміщені поліамінні ПАР, в яких високомолекулярний вуглеводневий радикал, як правило, полібутен з молекулярною масою  $\geq 1000$ , з'єднаний з поліамінним фрагментом через оксикарбонільну групу, яка може міститися в карбаматах, оксалатах, малонатах, сукцинатах, естерах, карбонатах [241]. Найчастіше як з'єднувальна використовується карбаматна група. Для одержання карбаматів полібутен з кінцевим подвійним зв'язком у макромолекулі гідратують з одержанням полібутеноспирту. Останній обробляють фосгеном або фєнілкарбонатом до відповідних хлорформіатів чи карбонатів. Під час взаємодії цих продуктів з поліамінами утворюються відповідні карбамати [242]. Додаток використовують у дещо вищій концентрації ( $0,2\text{--}0,5 \%$ ), ніж для забезпечення чистоти клапана. Бажано такі продукти вводити до бензинів разом з деемульгаторами. Ймовірно, додаток поєднує високотемпературну диспергувальну та детергентну дію. Крім того, порівняно з полібутєнами він має нижчу термостабільність [242, 243].

Ефективність дії додатків, що знижують вимоги до октанового числа, оцінюють лабораторними і моторними методами. Перші ґрунтуються на термогравіметрії [232, 237, 242–244] та оцінюванні кількості утвореного осаду [140, 232, 237, 242, 245]. Моторні методи включають випробування на одноциліндрових або повнолітражних двигунах [129, 222–225, 227, 229, 230, 240, 246–250]. Результати лабораторних і моторних випробувань корелюють.

#### 2.4. Додатки, що забезпечують чистоту інжекційної системи подавання бензину

У 80-х роках минулого століття у розвинених країнах автомобілі з іскровим запалюванням почали обладнувати інжекційною системою подавання бензину. Це спричинило потребу в добавках, які б запобігали забиванню сопла форсунок (низькомолекулярні мийні добавки першого покоління та високомолекулярні другого, які застосовували з метою забезпечення чистоти карбюратора і впускного клапана, тут виявилися неефективними), а також висиханню сопла інжектора і знижували б опір подаванню палива через сопло. Особливо це важливо при електронному керуванні інжекційною системою.

З'ясувалося, що ефективними структурами для очищення інжекційної системи бензинового двигуна є низькомолекулярні  $C_8\text{--}C_{34}$  високополярні органічні сполуки з мийною функцією, наприклад N-оксиди [251] або продукти конденсації за Манніхом нітроалканів з альдегідами і амінами [139]. Важливою є мінімальна кількість атомів водню біля N-атома, бо сполуки з первинними аміногрупами у соплі форсунок можуть утворювати тверді осад, які знижують пропускну здатність інжекційної системи і погіршують горіння бензино-повітряної суміші. Додатки типу N-оксидів або

нітросполук можуть емульгувати воду, тому їх використовують разом з деемульгаторами – амідами жирних кислот, полігліколями чи оксіетильованими продуктами. Концентрація таких додатків, як правило, не перевищує 0,01 %, а деемульгатора беруть до 0,05 %.

Досить ефективними виявилися також додатки на основі високомолекулярних оксіетильованих поліамінів, наприклад сукциніміди, які застосовують з метою зниження вимог до октанового числа [247]. Ці продукти не потребують деемульгатора, бо самі виявляють такі функції.

Запобігати забиванню інжектора та зниженню його пропускної здатності також допомагають вуглеводневі полімери – поліізобутен, інші поліальфаолефіни [252]. Взагалі такі полімери відомі як додатки, що знижують тертя, попліпшують пропускну здатність рідин крізь форсунку, через що поліпшують горіння палива і зменшують утворення нагарів. Їх додають до бензину в невеликій кількості (до 0,01 %).

Ефективність додатків, які забезпечують чистоту інжекційної системи, оцінюють, вимірюючи пропускну здатність інжекторів (за втратою тиску) після випробування на одноциліндрових або повнолітражних двигунах [247, 251].

### 3. Додатки, що поліпшують горіння бензину і зменшують емісію отруйних викидів

Неповне згорання палива в двигуні призводить до утворення оксидів азоту, чадного газу, твердих часточок, а також до викидів вуглеводнів, особливо ароматичних, у тому числі з конденсованими ядрами (бензпірен). Під час згорання спиртових палив або компонентів оксигенатного типу утворюються ще й альдегіди та мурашина кислота [4, 5, 218–221, 253–258]. Через високу токсичність цих викидів і створювану ними екологічну загрозу вимоги до обмеження їхньої емісії постійно зростають і контролюються відповідними національними законами і міжнародними угодами [259, 260].

Емісію отруйних автомобільних викидів зменшують удосконаленням конструкції двигуна, складу палива та введенням до його складу спеціальних додатків. Зокрема, впливають конструкція камери згорання, ступінь стиснення, співвідношення паливо : повітря, тип індукційної системи (карбюрація чи пряме упорскування), електронний контроль інжекції, системи нагнітання і турбонагнітання повітря, рециркуляції викидних газів, їх допалювання, мийно-диспергувальні додатки, антидетонатори, вуглеводневий склад бензину, оксигенатні компоненти тощо.

З конструкційних пристроїв, якими обладнують сучасні автомобільні двигуни з метою зниження отруйних викидів, найвідоміші системи рециркуляції (Exhaust Gas Recirculation – TGR) та термічного і каталітичного допалювання викидних газів. Рециркуляція викидних газів збагачує паливну суміш діоксидом вуг-

лецю і водою. Висока теплоємність цих сполук сприяє зниженню пікових температур займання паливно-повітряної суміші, внаслідок чого зменшуються викиди  $\text{NO}_x$ . Однак рециркуляція сприяє утворенню сажі, це погіршує роботу систем двигуна і прискорює зношення моторної оливи. Тому рециркуляційний газ перед подаванням у камеру згорання очищають за допомогою фільтрів – уловлювачів термічного допалювання сажі. Газ, що виходить з двигуна з температурою 500–550 °С, потрапляє на фільтр-уловлювач при 190–200 °С. Внаслідок накопичення на ньому сажі зростає перепад тиску, що потребує збільшення обертів двигуна й обертового моменту вала. Температура на фільтрі підвищується і при  $\geq 300$  °С сажа займається. Цикли повторюються.

Відомі також каталітичні допалювачі викидних газів. Викидний газ проходить через патрон з каталізатором на основі рідкісноземельних металів [261, 262], на якому відбувається допалювання  $\text{CO}$  та вуглеводнів. Проте ефективність каталізаторів залежить від складу палива. Іноді каталізатор (солі платини, родію, ренію, церію тощо) вводять безпосередньо до бензину (концентрація до 100 мг/дм<sup>3</sup>). Ці солі внаслідок рециркуляції викидних газів адсорбуються на поверхні каталітичного пристрою і сприяють зниженню  $\text{NO}_x$ , окисненню  $\text{CO}$  і вуглеводнів [264–269]. Дія перехідних металів щодо зменшення викидів  $\text{NO}_x$  і поліпшення повноти згорання палива може також ґрунтуватися на іонізації металу в камері згорання [270].

Сірко- і фосфорвмісні речовини дезактивують каталізатор, а сажа, блокуючи активні центри, також виводить його з ладу. Тому періодично каталізатор треба регенерувати за температури  $\geq 250$  °С. Отже, використання термічного та каталітичного допалювання викидних газів потребує значних додаткових коштів. До того ж такі пристрої знижують потужність двигуна.

Тому вигідніше використовувати спеціальні додатки, що поліпшують горіння палива, завдяки чому знижується емісія отруйних речовин. До речі, застосування антидетонаторів прямо, а мийних додатків – опосередковано сприяє зменшенню вмісту отруйних речовин у викидних газах.

Як додатки, що поліпшують горіння бензину, відомі солі лужних і лужноземельних металів карбонових і сульфокислот, а також феноляти і комплекси цих металів з електронодонорними сполуками: поліамінами, азолами, тіазолінами, етерами, амідами тощо. Розчинність цих речовин у бензині має забезпечуватися відповідною довжиною вуглеводневого радикала. Найпоширенішими є солі алкенілянтарних кислот ( $M \sim 1000$ ). Вважають, що ці додатки підвищують швидкість поширення полум'я і цим знижують температуру згорання в системі допалювання [176, 271–274]. Так, введення до бензину 10–20 млн<sup>-1</sup> суміші натрійових і стронційових солей алкенілянтарної кислоти знижує температуру згорання на фільтр-уловлювачі з

>300 до <200 °С. Ці добавки також знижують утворення нагарів у двигуні та захищають сідло випускного клапана від рецесії. Іноді застосовують саму алкенилянтарну кислоту в суміші з мийними добавками [169].

Одним із способів зниження емісії отруйних викидів є обладнання бензинового двигуна інжекційною системою впорскування палива, а також нагнітання чи турбонагнітання циліндрів повітрям, навіть киснем, тобто для нормального згоряння палива має бути достатня кількість кисню. Частина його вводять у зв'язаному вигляді у складі додатків. З цією метою можна використовувати пероксиди, хоч відомо, що такі сполуки можуть спричинити детонацію. Тому їх вводять разом із стабілізатором. Рекомендують, наприклад, використовувати пероксид *трет*-бутилу, який застосовують разом зі стабілізатором – *трет*-бутанолом. Тут важливе значення має концентрація пероксиду. За його надлишку можлива перевитрата палива. Ди-*трет*-бутилпероксид можна використовувати також у спиртових паливах чи їхніх сумішах з бензином. Для зменшення детонації додатково вводять ще воду та ізопропанол. Однак спирти з водою зазвичай створюють проблеми, наприклад підвищують корозію. Щоб уникнути цього рекомендують застосовувати ди-*трет*-бутилпероксид разом з амінами, імідазолінами тощо. До амінів додають 2–4 % карбонової кислоти (C<sub>13</sub>), що надає додаткам мийної функції [275]. Концентрація пероксиду становить 1–10 %, амінного детергента – 2–10 %.

Під час випробування бензину на двигуні Тойота Коррела (1986) без амінного детергента за наявності пероксиду спостерігали навіть підвищення емісії СО на 74 %. Додаткове уведення детергента до бензину знижувало емісію вуглеводнів майже вдвічі, а СО – на 35 %. При цьому економія палива становила 1,5 %, потужність двигуна, особливо на високих обертах, зростала на 10–20 %. Такий позитивний вплив амінного детергента, ймовірно, пов'язаний з індукційним розкладанням пероксидів за наявності амінів.

Антиемісійними добавками є також відомі антидетонатори – металоорганічні сполуки або металокомплекси заліза – фероцени та циклопентадієнілі мангану [257]. Антиемісійна ефективність цих сполук підвищується за наявності деяких органічних речовин: естерів, етерів, тетраетоксисиланів тощо [241, 256, 257]. При цьому метали слугують каталізаторами горіння і сприяють бездимному згорянню палива, а органічні добавки є синергістами цієї дії. Відомо, що окремо циклопентадієнілтрикарбоніл мангану та етери підвищують детонаційну стійкість бензину [256], а їх сумісне використання ще й сприяє зниженню емісії отруйних викидів і запобігає утворенню осадів у камері згоряння. При цьому етером слугував тетрагідрофуран. За концентрації метилциклопентадієнілтрикарбоніл мангану 0,125 г/дм<sup>3</sup> бензину, який випробовували на одноциліндровому двигуні Олдсмобілі, загальна емісія отруйних ви-

кидів знизилася на 32 %, осад у камері зменшився на 13 %. Підкреслюється ефективність розроблених у Росії додатків, наприклад КМ [276–279].

Знижують викиди отруйних газів та зменшують витрати бензину також естери, наприклад оцтово-етилловий [280, 281] або етери ортомурашиної кислоти – продукти взаємодії гліюксалою зі спиртами [282].

Досить ефективною виявилася композиція ацетил-ацетонату заліза ( $5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-4}$  %) і тетраетоксисилану (0,005–0,02 %). За таких концентрацій ці сполуки знижують емісію СО на 80 %, вуглеводнів – на 73 %, NO<sub>x</sub> – на 85 %, бензпірену – на 15–38 % [97, 241].

Поліпшувати горіння палив здатні також вуглеводневі полімери, наприклад поліізобутен [136]. Дія полімерних додатків полягає в наданні паливу характеру неньютонівської рідини під впливом короткотривалої (мілісекунди) температурної експозиції. Особливо це важливо там, де відбувається швидка зміна в часі процесів упорскування, випаровування та горіння.

Вважають, що полімер запобігає утворенню крапель палива, більших за 50 і менших за 10 мкм, підвищує тимчасову його в'язкість, впливає на поверхневий натяг і відносну твердість крапель, робить їх одноріднішими, через що забезпечує контрольоване випаровування. Відомо, що краплі, менші за 10 мкм, горять як пара, більші за 40 мкм – дифузійно, від краплі до краплі. Найкраще, коли розмір крапель становить 10–40 мкм. Тоді паливо більшою мірою згоряє до H<sub>2</sub>O і CO<sub>2</sub>. Введення до бензину полібутену (~ 0,01 %) знижує викиди СО, NO<sub>x</sub> і вуглеводнів, підвищує потужність двигуна на 10 % та збільшує пробіг автомобіля на 20 % [283].

#### 4. Антифрикційні, протизношувальні та антикорозійні добавки

Однією з найважливіших екологічних проблем, що спричинена техногенними чинниками, є викиди в атмосферу вуглекислого газу і пов'язаний із цим "парниковий ефект" – підвищення глобальної температури. Автомобільні викиди CO<sub>2</sub> можна обмежити лише через скорочення витрати палива, знижуючи втрату енергії на тертя та підвищуючи його теплову ефективність. Це досягається вдосконаленням конструкції двигуна, поліпшенням якості палива та мастильних матеріалів. Важливе місце тут посідають добавки до бензинів та інших палив, які забезпечують їм високі мастильні властивості, тобто мають антифрикційну, антикорозійну та протизношувальну дію.

Необхідність використання таких додатків посилюється тенденцією зменшення в паливах вмісту сірки. Європейська комісія планує з 2009 р. реалізувати на європейському ринку бензини і дизпалива з вмістом сірки, що не перевищує 0,001 %. А вилучення з палива сірки погіршує якраз його мастильні властивості. Тому глибоке очищення паливних нафтових фракцій від сірки потребує введення до них додатків, здатних поліп-

шувати антифрикційні, протизношувальні та антикорозійні властивості [236, 253, 284, 285]. Потреба в таких додатках впливає і з постійної необхідності підвищення ККД двигуна. На механічну роботу не перетворюється 60 % енергії бензину, а 20–25 % енергії, генерованої двигуном, втрачається через внутрішнє тертя [286]. Широке використання в бензинах оксигенатів призводить до посилення корозійних процесів [287], що стимулює застосування антикорозійних додатків.

В індустріальних країнах поряд з антидетонаторами та мийними додатками інтенсивно розробляють і досліджують додатки, що поліпшують мастильні властивості палив. Це засвідчує патентування в США та Європейському Союзі. У країнах пострадянського простору ці додатки застосовують в основному в реактивних паливах і рідше – в дизпаливах. Розробляють їх, зокрема, в Росії і Україні [288]. Додатки такого типу до автомобільних палив описані у поодиноких публікаціях [289–291]. Цим розробкам ще не надають великого значення [5, 6].

Як додатки, що поліпшують мастильні властивості палив, найчастіше рекомендують відомі для використання в мастильних оливах продукти поверхневої дії, що на металі здатні утворювати стійку адсорбційну плівку. Це ПАР з вуглеводневим радикалом  $C_4$ – $C_{60}$  полярними групами, що містять S, N, P, O, деякі метали:

- N і S-гетероцикли – похідні ді- та триазолів та їхніх сірчистих аналогів [292–304];
- похідні фосфорної, фосфористої чи дитіофосфорної кислот (фосфати, дитіофосфати) [305–313];
- органічні сульфідів та полісульфідів [43, 154, 288, 302, 311, 314–337];
- амідні (іміди) та амонійні солі карбонових кислот – сукциніміди, основи Манніха, амідні олеїнової кислоти;
- різні сполуки, що містять групи – OH,  $CO_2^-$ ,  $CO_2H$ ,  $SO_3H$ , OR, SR – естери жирних кислот і гліколів або гліцерину, карбамати, дитіокарбамати, солі алкенільтарних кислот, оксіетильовані продукти [1, 174, 288, 296, 301, 304, 311, 324, 325, 338, 339–359];
- полімерні ароматичні сполуки, часто з полярними групами, наприклад заміщені  $C_1$ – $C_4$  нафталіни, амінонафталіни, аміноіндоли, амінохіноліни тощо [360];
- фторорганічні сполуки, так звані фтортензиди, – солі металів (Na, K, Zn) 1,1-дигідроперфторполіалкілокса- $\beta$ -кетосульфокислоти [361];
- сполуки, що містять *d*- та *f*-метали (Mo, Cu, V, Cr, Co, Ni, Ce) – металоорганічні комплекси, солі чи оксиди металів [362–366] та боровані продукти, що містять амінні, гідроксильні групи [297, 367–369]. Ці додатки застосовують у вигляді розчинів, колоїдних дисперсій, суспензій, емульсій.

Як правило, частка додатків, що поліпшує мастильні властивості палив і не містять металів, становить 0,1–10 %, а комплексів або дисперсій металів –  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  %.

Додатки на основі похідних ді- та триазолів забезпечують паливам протизношувальні та антикорозійні властивості, особливо щодо кольорових металів (Ni). Фосфати та фосфіти й їхні тіоаналоги надають паливу крім протизношувальних ще й антиокиснювальних властивостей. Похідні органічних сульфідів і полісульфідів використовують в основному як протизношувальні та антизадирині додатки. Однак сірчисті та фосфористі сполуки термічно нестабільні, утворюють шкідливі викиди, отруюють каталізатор допалювання викидних газів, тому з екологічних міркувань вони не дуже перспективні. Кисневмісні сполуки – спирти, естери, етери (оксіетильовані продукти) – виявляють антикорозійні щодо чорних металів, протиемульгуювальні властивості, в тому числі й в оксигенатних паливах. Вони знижують тертя і тим самим запобігають зношуванню деталей, зокрема сідла викидного клапана (калійові солі карбонових кислот). Їх додають до палив з низьким вмістом сірки ( $\leq 0,2$  %). Як товарні додатки для поліпшення протизношувальних властивостей реактивних палив у Росії застосовують дистильовані нафтеніві кислоти (ГОСТ 13302-77). Фірма "Етил" випускає додатки Hitec-580, Hitec-515, фірма "Сіба" – Irgalube F10, це естери карбонових кислот і гліцерину. Основи Манніха, амідні олеїнової кислоти – добрі протизношувальні та антифрикційні додатки, що зменшують витрати палива, знижують зношування паливних pomp. Ці додатки набули широкого застосування. Полярні ароматичні сполуки рекомендують як протизношувальні додатки до палив з дуже низьким вмістом сірки ( $\leq 0,005$  %).

Особливістю фтортензидів є висока стійкість в екстремальних умовах. Це дає змогу використовувати їх як протизношувальні додатки у дуже низьких концентраціях ( $\sim 0,005$  %). Комплекси та дисперсії *d*- та *f*-металів і боровані органічні сполуки (спирти, аміни) надають паливам достатніх антифрикційних і протизношувальних властивостей за невисокої концентрації. Солі церію(IV) опріч цього виявляють ще антиокиснювальну та антикорозійну дію.

Часто використовують суміші різних додатків, але їхні синергічні чи антагоністичні властивості ще недостатньо вивчені. Тому дослідження сумісності додатків у паливах досить актуальні [304, 370].

Останнім часом як мастильні додатки крім сполук поверхневої дії рекомендують продукти, що змінюють фізико-хімічні властивості палива. Це високомолекулярні олефінові полімери чи кополімери та їхні функціоналізовані похідні [187, 291, 321, 358, 372–381]. Відомо, що високомолекулярні полімери, зокрема поліізобутилен, знижують турбулентну плинність і можуть бути використані як додатки, які знижують тертя і підвищують пропускну здатність легової ними рідини [371]. Крім того, такі полімери підвищують октанове число бензинів, поліпшують горіння, запобігають утворенню туману палива і зменшують ймовірність

його самозаймання.

Методи оцінювання протизношувальних властивостей палив описані в працях [288, 290, 382], антикорозійні властивості бензинів – в ГОСТ 18597, ASTM D 665 (A, B), DIN 51585 та в праці [70].

### 5. Антиоксиданти і стабілізатори бензинів

Антиокиснювальні добавки до бензинів застосовують під час виготовлення та зберігання палива з метою запобігання утворенню смол й для стабілізації антидетонаторів аміної природи [5, 383]. Смоли утворюються внаслідок окиснення нестабільних компонентів палива – продуктів термічної переробки нафти: крекінгу, піролізу тощо.

За останні роки не відбулося якісних змін стосовно хімічної структури використовуваних антиоксидантів. Виходячи з класичної схеми механізму окиснювальних процесів у вуглеводнях, розробленої Н. Емануелем, Д. Кнорре, Є. Денисовим, застосовують антиокиснювальні добавки, дія яких детально описана в монографії А. Данилова [5]. В основному це інгібітори радикально-ланцюгового окиснення (просторово екрановані феноли та ароматичні аміни) і продукти, що молекулярно розщеплюють гідроперокси (сульфіди, тіофосфати, деякі аміни). Крім того, щоб запобігти каталітичному впливу металів на окиснення бензинів використовують дезактиватори металів (азометини – шифові основи, тобто продукти взаємодії альдегідів з амінами [384], а також похідні три- й тетрацинів і оксихінолінів).

Як промислові антиоксиданти типу просторово екранованих фенолів найбільш відомі продукти на основі 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу та його похідних: Агідол-1, Агідол-9, Агідол-12, ОМИ, Інгізан, Борін, а також суміш моно- і поліфенолів – ФЧ-16, ДСА. Із аміних антиоксидантів найпоширеніші параоксидифеніламін – ПОДФА та N,N-діалкіл-*n*-фенілендіамін [5, 384, 385]. Просторово екрановані феноли й ароматичні аміни стабільні до 150 °С, що відповідає умовам виробництва і зберігання бензину. У баках літаків температура може досягати 200 °С. Тому до реактивних палив потрібні термостабільніші інгібітори [1]. З метою підвищення термостабільності до структури фенольних антиоксидантів вводять триазинові, карбамідні та інші групи [5, 384, 385].

Серед інгібіторів, що молекулярно розщеплюють гідроперокси, зараз найчастіше застосовують фентіазин та його похідні [386] і сполуки аліфатичного нітроксида [387]. Як правило, їх додають разом з антиоксидантами фенольного чи аміного типу. Наприклад, фентіазин рекомендують використовувати разом з трибутилпірокатехіном у співвідношенні від 5 : 95 до 80 : 20.

Дезактиватори металів на основі азометинів найчастіше одержують взаємодією 4-гідрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегіду з відповідними амінами, наприклад етилендіаміном [384].

Оптимальна концентрація антиоксиданта у бензинах становить 0,05–0,1%.

Стандартні методи оцінювання ефективності ґрунтуються на двох підходах: оцінюванні поглинання кисню та визначенні кількості продуктів окиснення [5].

### 6. Добавки, що знижують випаровування бензинів під час зберігання

У стаціонарних резервуарах відбуваються значні втрати бензину під час його зберігання внаслідок випаровування. Через завдану шкоду довкіллю і постійне зростання цін на нафту ця проблема поступово набуває глобального значення. Це засвідчує те, що поряд з відомими технічними і організаційними заходами: використанням спеціальної "дихальної" арматури, плавучих дахів і понтонів, гелюватих захисних покриттів, газовирівнювальних систем об'язування резервуарів, зберіганням палива під тиском, зрошуванням резервуарів тощо, в останні роки з метою зменшення втрат бензину від випаровування почали застосовувати фізико-хімічні методи – використання добавок [388, 389]. Так, у військових відомствах Росії розроблені композиції ПАР: фталатів, спиртів, етерів на основі оксидів алкіленів, амонійних солей, що містять фтор. Оптимальна концентрація добавок у бензині становить 0,001–0,01 %. Вважають, що ці добавки на поверхні бензину утворюють структурні об'ємні шари, які перешкоджають інтенсивному випаровуванню. Наведені в працях екологічні розрахунки засвідчують доцільність застосування таких методів зниження втрат бензину.

1. Knapp G.G., *Pat.* 4549882 USA, *Publ.* 29.10. 85.
2. Sung R.L., *Pat.* 4282008 USA, *Publ.* 04.08.81.
3. Sung R.L., *Pat.* 4282007 USA, *Publ.* 04.08.81.
4. Лыков О.П., Вишнякова Т.П., Цыган Л.В., *Моющие присадки к автомобильным топливам*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1984.
5. Данилов А.М., *Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив*, Москва, Химия, 1996.
6. Башкатова С.Т., *Присадки к дизельным топливам*, Москва, Химия, 1994.
7. Лебедев С.В., Мартинюк М.А., *Нафтопереработка и нефтехимия*, 1998, **1**, 48.
8. Колесников С.И. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1998, **5**, 21–22.
9. Онойченко С.Н., Емельянов В.Е. и др., *Там же*, 2003, **2**, 32.
10. Бочкарь В.Ф., Дубров Ю.В., *Заявка* 94028251 RU, *Оубл.* 10.05.96.
11. Пантух Б.И., Егоричева С.А., Павлов А.И. и др., *Заявка* 94035238 RU, *Оубл.* 27.10.98.
12. Шапиро А.Л., Заяшников Е.Н., Мартц Д. и др., *Заявка* 95116344 RU, *Оубл.* 27.08.97.
13. Капустин В.М., Шапиро А.Л., Емельянов В.Е. и

- др., Заявка 96113312 RU, *Оубл.* 10.11.97.
14. Шапиро А.Л., Сайфуллин Н.Р., Капустин В.М. и др., *Pat.* 2092527 RU, *Оубл.* 10.10.97.
15. Капустин В.М., Ходырев А.А., Емельянов В.Е. и др., Заявка 96113314 RU, *Оубл.* 27.12.97.
16. Beltzer M., Craig R.C., *Pat.* 0257149 EP, *Оубл.* 23.03.88.
17. Судовников А.Д., Никитина Е.Д., Каракуц В.Н. и др., Заявка 93053372 RU, *Оубл.* 27.12.97.
18. Кузнецова Л.С., Аленкин А.В., Миргородская А.В. и др., *Pat.* 2106391 RU, *Оубл.* 10.03.98.
19. Винокуров В.А., Аванесов П.С., Снегоцкий А.Л. и др., *Pat.* 2117690 RU, *Оубл.* 20.08.98.
20. Осман Бурхан., *Дис. ... канд. тех. наук*, Москва, 2001.
21. Трубніков М.М., Заявка 94043153 UA, *Оубл.* 27.04.94.
22. Хальдор Т., *Pat.* 51644 UA, *Оубл.* 16.12.02.
23. Худолій М.М., Заявка 93005566 UA, *Оубл.* 21.07.93.
24. Кузнецова Л.С., Альонкін А.В., Миргородська А.В. та ін., *Pat.* 26011 UA, *Оубл.* 26.02.99.
25. Гафнер В.В., Глинчак С.І., Чахеев В.П. та ін., *Pat.* 56114 UA, *Оубл.* 15.04.03.
26. Худик Б.І., Шуляковський Г.Ф., *Pat.* 35301 UA, *Оубл.* 15.03.01.
27. Шаповалова Т.В., Кравчук В.П., Баженов В.П. та ін., *Pat.* 55879 UA, *Оубл.* 15.04.03.
28. Леонов В.С., Павлій Л.В., Зубілін І.Г. та ін., *Pat.* 4647 UA, *Оубл.* 28.12.94.
29. Єгоров В.В., Кочірко Б.Ф., Лютий С.М. та ін., *Pat.* 53589 UA, *Оубл.* 15.01.03.
30. Озернянський А.Н., *Pat.* 2482 UA, *Оубл.* 15.02.94.
31. Хоценко В.В., Бойко В.В., Приходько О.М., *Pat.* 7276 UA, *Оубл.* 15.09.94.
32. Жихарев Ю.В., Жолнер І.Д., Бойко П.М. та ін., *Pat.* 50465 UA, *Оубл.* 15.10.02.
33. Томін Є.Ф., Мельник В.П., Середа Є.І. та ін., *Pat.* 47349 UA, *Оубл.* 17.06.02.
34. Щєбликін І.І., *Pat.* 22675 UA, *Оубл.* 07.04.98.
35. Войтенко Б.І., Рубчевський В.М., Чернишов Ю.О. та ін., *Pat.* 22627 UA, *Оубл.* 30.04.99.
36. Іллічов А.О., Іллічов Д.А., Іллічов О.А. та ін., *Pat.* 94011709 UA, *Оубл.* 03.01.94.
37. Гафнер В.В., Глинчак С.І., Чахеев В.П. та ін., *Pat.* 57527 UA, *Оубл.* 16.06.03.
38. Рудь О.С., Бутерлей Л.І., Борисенко О.Л. та ін., *Pat.* 32265 UA, *Оубл.* 15.12.00.
39. Бойко П.М., Жолнер І.Д., Калетнік Г.М. та ін., *Pat.* 29365 UA, *Оубл.* 15.05.03.
40. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В., *Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов*, Москва, Химия, 1989.
41. Емельянов В.Е., Макаров О.К., Квардаков С.С., *Материалы VIII Междунар. симп. по спирт. топливам*, Токио, 1988.
42. Данилов А.М., Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., *Рос. хим. журн.*, 2003, **47** (6), 4.
43. Krull M.Dr., Reimann W.Dr., *Pat.* 1134274 EP, *Publ.* 19.09.01.
44. Davis M.E., *Pat.* 4599088 USA, *Publ.* 04.07.86.
45. Davis M.E., *Pat.* 4565548 USA, *Publ.* 21.01.86.
46. Davis M.E., Sung R.I., *Pat.* 4608057 USA, *Publ.* 26.08.86.
47. Davis M.E., Sung R.I et al., *Pat.* 4568354 USA, *Publ.* 04.02.86.
48. Globus A.R., *Pat.* 4328004 USA, *Publ.* 04.07.86.
49. Sweeney W.M., *Pat.* 4395267 USA, *Publ.* 26.07.83.
50. Smith H.A., *Pat.* 4394133 USA, *Publ.* 19.07.83.
51. Baker A.S., *Pat.* 4509950 USA, *Publ.* 09.04.85.
52. Bove F.S., Herbstman S., *Pat.* 4207076 USA, *Publ.* 10.06.86.
53. А.с. СССР № 1225849 (1986). *БИ*, 1992. № 15.
54. Moncrieff I.D., *Pat.* 83/00344 WO, *Publ.* 03.02.83.
55. Маврин В.Ю., Коваленко А.П., Климентова Г.Ю. и др., *Pat.* 2203927 RU, *Оубл.* 10.05.03.
56. Dom G.K., Gilbert H.A., *Pat.* 4806129 USA, *Publ.* 21.02.89.
57. Neves A.M., *Pat.* 4333739 USA, *Publ.* 08.06.82.
58. Montgomery F.E., Short J.E., Weaver W.J., *Pat.* 4333737 USA, *Publ.* 08.06.82.
59. Mekonen K., *Pat.* 4877414 USA, *Publ.* 31.10.89.
60. Forbrs A.D., *Pat.* 2114596 GB, *Publ.* 24.08.83.
61. Baker A.S., *Pat.* 4504276 USA, *Publ.* 12.03.85.
62. Оноиченко С.Н., Емельянов В.Е. и др., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"* С-Петербург, 2002, 273–275.
63. Feuerman A.I., *Pat.* 4158551 USA, *Publ.* 19.06.79.
64. Davis M.E., Sung R.L., *Pat.* 4568355 USA, *Publ.* 04.02.86.
65. Schieler L., *Pat.* 3509407 DE, *Publ.* 27.03.86.
66. Sung R.L., Kaufman B.J., Sweeney W.M., *Pat.* 4435186 USA, *Publ.* 06.03.84.
67. Kaufman B.J., Sung R.L., Sweeney W.M., *Pat.* 4416667 USA, *Publ.* 22.11.83.
68. Berlowitz P.J., Wittenbrink R.J., Cook B.R., *Pat.* 6017372 USA, *Publ.* 25.01.00.
69. Berlowitz P.J., Wittenbrink R. J., *Pat.* 9835000 WO, *Publ.* 13.08.98.
70. Клокова И.В., Климова Т.А., Выдриган О.В., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 269–272.
71. Клокова И.В., Емельянов В.Е., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2001, **8**, 17–20.
72. Perilstein W.L., *Pat.* 4426208 USA, *Publ.* 17.01.84.
73. Davis M.E., Dille K.L., *Pat.* 4305730 USA, *Publ.* 15.12.81.
74. Weidig C.F., *Pat.* 4440545 USA, *Publ.* 03.04.84. .
75. Crawford C.L., *Pat.* 4431430 USA, *Publ.* 27.07.82.
76. Knapp G.G., *Pat.* 4531948 USA, *Publ.* 30.07.85.
77. Schieler L., *Pat.* 4668245 USA, *Publ.* 26.05.87.



78. Schieler L., Pat. 3515567 DE, *Publ.* 07.11.85.
79. Танатаров М.А., Ахметов А.Ф. и др., *Производство неэтилированных бензинов*, Темат. обзор, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1981.
80. По материалам журн. Oil & Gas, *Мир нефтепродуктов*, 2000, **3**, 19.
81. Лернер М.О., *Химические регуляторы горения моторных топлив*, Москва, Химия, 1979.
82. Твердохлебов В.П., Сачивко А.В. и др., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 66–75.
83. Емельянов В.Е., Симоненко Л.С., Скворцов В.Н., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2001, **12**, 8.
84. Shag K.P., Guttman H.J., Preuss A.W. et al., *SAE Techn. Pap. Ser.*, 1990, № 900154.
85. Lorke H., Ulm K., Dr., *Pat.* 050289 EP, *Publ.* 28.04.82.
86. Somasundaram G., Sunavala P.D., *Fuel*, 1989, **68**, 931–927.
87. Барсуков А.В., Бражников В.А., Зиновьев О.И. и др., *Заявка* 93029596 RU, *Publ.* 27.01.96.
88. Барсуков А.В., Лебедев С.Р., Никитина Е.А. и др., *Pat.* 2099395 RU, *Оубл.* 20.12.97.
89. Никитина Е.А., Емельянов В.Е. и др., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 94–96.
90. Демьяненко Е.А., Сачивко А.В., Твердохлебов В.П. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1993, **6**, 3–5.
91. Shug K.P., Guttman H.J., ReUSAs A.W., *SAE Techn. Pap. Ser.*, 1990, N 900154.
92. Hurley R.G., Watkins W.L.H., Griffiths R.C., *SAE Techn. Pap. Ser.*, 1989, N 898582, 1–11.
93. Hammeri R.N., Korniski T.J., Weir E. et al., *SAE Techn. Pap. Ser.*, 1991, N 912436, 1–13.
94. Lenane D.L., *SAE Techn. Pap. Ser.*, 1990, № 902097, 196.
95. Утробин А.Н., Митин Н.А., Емельянов В.Е. и др., *Pat.* 2132359 RU, *Оубл.* 27.06.99.
96. Croudace M.C., *Pat.* 4444565 USA, *Publ.* 24.04.84
97. Niebylski L.M., *Pat.* 4191536 USA, *Publ.* 04.03.80.
98. Graiff L.B., Laity J.L., *Pat.* 4437436 USA, *Publ.* 20.03.84.
99. Демьяненко Е.А., Твердохлебов В.П., Карибов А.К. и др., *Pat.* 2061736 RU, *Оубл.* 10.06.96.
100. Ходырев А.А., Баженов В.П., Морошкин Ю.Г. и др., *Pat.* 2137814 RU, *Оубл.* 23.02.99.
101. Croudace M.C., *Pat.* 4525174 USA, *Publ.* 25.06.85.
102. Brass S., Croudace M.C., Wusz T., *Pat.* 4612880 USA, *Publ.* 23.09.86.
103. Niebylski L.M., *Pat.* 4266946 USA, *Publ.* 12.05.81.
104. Valdespino J.M., *Pat.* 4750453 USA, *Publ.* 14.06.88.
105. Lavens T.R., Corrigan F.R., Shott R.L. et al., *Pat.* 4673414 USA, *Publ.* 16.06.87.
106. Скачков А.Н., Лебедев С.Р., Сыркин В.Г. и др., *Pat.* 2138540 RU, *Оубл.* 27.09.99.
107. Ковтун Г.А. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1983, **6**, 15–18.
108. Ковтун Г.А., Талисман Е.А., Горбунов М.В., *Там же*, 1990, **39**, 66–68; 1991, **40**, 16–20.
109. Nelson Jr.O.L., Nelson M.L., *Pat.* 4673411 USA, *Publ.* 16.11.87.
110. Cahill P.J., Satek L.C., *Pat.* 279090 EP, *Publ.* 24.08.88.
111. Cahill P.J., Satek L.C., *Pat.* 4647293 USA, *Publ.* 03.03.87.
112. Коган Б.И., *Литий, области освоенного и возможного применения*, Москва, ВИНТИ, 1960.
113. Маврин В.Ю., Гаврилов В.И. и др., *Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов: Менделеевский сб. науч. тр.*, Москва, РХТУ, 2001, **179**, 95.
114. Маврин В.Ю., Красноперов В.А. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 2001, **6**, 27.
115. Маврин В.Ю., Красноперов В.А. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2001, **11**, 15.
116. Коваленко А.П., Маврин В.Ю. и др., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 180.
117. Захарова Э.Л. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1994, **2**, 35–38.
118. Каминский Э.Ф., Чернакова Г.Н., *Там же*, 1997, **1**, 14.
119. Батрин Ю.Д., Рудакова Т.В. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1999, **9**, 23.
120. Forde R.M., Ahmadi M.R., Cherpeck R.E., *Pat.* 6136051 USA, *Publ.* 24.10.00.
121. Григорьев А.А., Киселев В.П., Киселев Ю.В., *Химия и технология топлив и масел*, 2003, **1/2**, 68.
122. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Тетерина Л.Н., *Маслорастворимые поверхностно-активные вещества*, Москва, Химия, 1978.
123. Симоненко Л.С., Певзнер Н.С., Корсакова И.С. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1992, **7**, 30–31.
124. Лыков О.П., *Там же*, 1992, **1**, 16.
125. Bonazza B.R., Schiff S., *Pat.* 4230588 USA, *Publ.* 28.10.80.
126. Gutierrez A., Lundberg R.D., *Pat.* 5034018 USA, *Publ.* 23.07.91.
127. Hilbrans H., Rao C., *Pat.* 4447261 USA, *Publ.* 08.05.84.
128. Cummings W.M., *Pat.* 4144034 USA, *Publ.* 13.03.79.
129. Sung R.L., *Pat.* 4659337 USA, *Publ.* 21.04.87.
130. Herbstman S., Dorn P., *Pat.* 4290778 USA, *Publ.* 22.09.81.
131. Herbstman S., Dorn P., *Pat.* 4207079 USA, *Publ.* 10.06.80.

132. Duelli Heinz, *Pat.* 4919105 USA, *Publ.* 24.04.90.  
133. Herbstman S., Dorn P., *Pat.* 4321062 USA, *Publ.* 23.03.82.  
134. Piotrowski A.B., *Pat.* 4292046 USA, *Publ.* 27.09.81.  
135. Small V.R., Le Coent J-L., Polhaar G. J. et al., *Pat.* 6235688 USA, *Publ.* 22.05.01.  
136. Schlicht R.C., Levin M.D., Herbstman S. et al., *Pat.* 4729769 USA, *Publ.* 08.03.88.  
137. Machleder W.H., Bollinger J.M., *Pat.* 4147641 USA, *Publ.* 03.04.79.  
138. Vartanian P.F., Ippolito A.L., *Pat.* 4179271 USA, *Publ.* 18.12.79.  
139. Kaufman B.J., *Pat.* 4490155 USA, *Publ.* 25.12.84.  
140. *Мир нефтенпродуктов*, 2003, **1**, 55.  
141. Croudace M.C., Wusz T., Brass S., *Pat.* 4844717 USA, *Publ.* 04.07.89.  
142. Abramo G.P., Trewella J.C., *Pat.* 376578 EP, *Publ.* 04.07.90.  
143. *Pat.* 1486144 GB, *Publ.* 21.09.77.  
144. Chloupek F.J., Chao T.S., *Pat.* 4039300 USA, *Publ.* 02.08.77.  
145. Cherpeck R.E., *Pat.* 5393309 USA, *Publ.* 28.02.95.  
146. Blackborow J.R., Clarke M.J., *Pat.* 565285 EP, *Publ.* 13.10.93.  
147. Sung R., Lu-Dai Dr, *Pat.* 0208978 EP, *Publ.* 21.01.87.  
148. Мухортов И.В., Лаврик А.А., *Pat.* 2155212 RU, *Опубли.* 27.08.00.  
149. Daly D.T., *Pat.* 5873917 USA, *Publ.* 23.02.99.  
150. Daly D.T., *Pat.* 6136052 USA, *Publ.* 24.10.00.  
151. Childs M.E., *Pat.* 4295860 USA, *Publ.* 20.10.81.  
152. Udelhofen J.H., Watson R.W., *Pat.* 4231759 USA, *Publ.* 04.11.80.  
153. Henly T.J., *Pat.* 6270539 USA, *Publ.* 07.08.01.  
154. McLean G., *Pat.* 6277158 USA, *Publ.* 21.08.01.  
155. *Pat.* 1587949 GB, *Publ.* 15.04.81.  
156. Cherpeck R.E., *Pat.* 6165236 USA, *Publ.* 26.12.00.  
157. Томас Ю., Шрайер П., Оппенлэндер К. и др., *Pat.* 2112014 RU, *Опубли.* 27.05.98.  
158. Farmer R.F., Franklin R., Kanakia M. et al., *Pat.* 5964907 USA, *Publ.* 12.10.99.  
159. Cohen C., Sillion B., *Pat.* 4159898 USA, *Publ.* 03.07.79.  
160. Jolley S., *Pat.* 9002782 WO, *Publ.* 22.03.90.  
161. Schilowitz A.M., More I., *Pat.* 9507960 WO, *Publ.* 23.03.95.  
162. Cherpeck R.E., *Pat.* 5865861 USA, *Publ.* 02.02.99.  
163. Lin J-J., Wang P.C., Weaver S.L., *Pat.* 5507843 USA, *Publ.* 16.04.96.  
164. Thomas J., Schreyer P., Oppenlaender K. et al., *Pat.* 6267791 USA, *Publ.* 31.07.01.  
165. Jones E.T., *Pat.* 6183525 USA, *Publ.* 06.02.01.  
166. Lemaire J., Petta D., Touret O., *Pat.* 6093223 USA, *Publ.* 25.07.00.  
167. Morris J.E., Ahmadi M.R., *Pat.* 6071319 USA, *Publ.* 06.06.00.  
168. Ярмолюк Б.М., Береза Л.И., *Нафт. и газ. пром-сть*, 2000, **2**, 50–53.  
169. Vardi J., Zimmermann A. A., *Pat.* 0234753 EP, *Publ.* 02.09.87.  
170. Machleder W.H., Bollinger J.M., *Pat.* 4134846 USA, *Publ.* 16.01.79.  
171. Lilburn J.E., *Pat.* 4274837 USA, *Publ.* 23. 06.81.  
172. Wilson D.A., Wilson W.W., *Pat.* 4459241 USA, *Publ.* 10.07.84.  
173. Su W.-Y., *Pat.* 952204 EP, *Publ.* 27.10.99.  
174. Ahmed I., *Pat.* 6183524 USA, *Publ.* 06.02.01.  
175. Ahmed I., *Pat.* 6074445 USA, *Publ.* 13.06.00.  
176. Su W-Y., Herbstman S., Russo J.M., *Pat.* 5203879 USA, *Publ.* 20.04.93.  
177. Childs M.E., *Pat.* 4353711 USA, *Publ.* 12.10.82.  
178. Machleder W.H., Bollinger J.M., *Pat.* 4259086 USA, *Publ.* 31.03.81.  
179. Mohr J., Dr., Oppenlaender K., Dr., *Pat.* 0464489 EP, *Publ.* 08.01.92.  
180. Mohr J., Dr., Oppenlaender K., Dr., *Pat.* 4020664 DE, *Publ.* 02.01.92.  
181. Oppenlaender K., Dr., Wegner B., Dr., *Pat.* 4000539 DE, *Publ.* 11.07.91.  
182. Abramo G.P., Trewella J.C., *Pat.* 376563 EP, *Publ.* 04.07.90.  
183. Houser K.R., *Pat.* 6117197 USA, *Publ.* 12.09.00.  
184. Wolak T.J., Lange R.M., *Pat.* 5912189 USA, *Publ.* 15.06.99.  
185. Cherpeck R.E., *Pat.* 5916825 USA, *Publ.* 29.06.99.  
186. Campbell C.B., *Pat.* 4604103 USA, *Publ.* 05.08.86.  
187. Trippe J.C., Hadermann A.F., Cole J.A., *Pat.* 5906665 USA, *Publ.* 25.05.99.  
188. Malfer D.J., Colucci W.J., *Pat.* 6048373 USA, *Publ.* 11.04.00.  
189. Lu-Dai S.R., *Pat.* 0327097 EP, *Publ.* 09.08.89.  
190. Cardis A.B., Goyal A.K., Shanholtz C.E. et al., *Pat.* 5264004 USA, *Publ.* 23.11.93.  
191. Karol A., *Pat.* 4501597 USA, *Publ.* 26.02.85.  
192. Herbstman S., Virk K.S., Nalesnik T. E. et al., *Pat.* 5039307 USA, *Publ.* 13.08.91.  
193. Hansen J.D., Hansen M.F., *Pat.* 5039249 USA, *Publ.* 13.08.91.  
194. Lewis R.A., Honnen L.R., *Pat.* 4191537 USA, *Publ.* 04.03.80.  
195. Cherpeck R.E., *Pat.* 5618320 USA, *Publ.* 08.04.97.  
196. Cherpeck R.E., Morris J.E., Ahmadi M.R., *Pat.* 5749929 USA, *Publ.* 12.05.98.  
197. Cherpeck R.E., Morris J. E., *Pat.* 9743357 WO, *Publ.* 20.11.97.  
198. Guenther W., Oppenlaender K., *Pat.* 19830818

- DE, *Publ.* 13.01.00.  
199. Rath H.P., Mach H., Oppenlaender K. et al., *Pat.* 5112364 USA, *Publ.* 12.05.92.  
200. Cherpeck R.E., *Pat.* 5709720 USA, *Publ.* 20.01.98.  
201. Buckley III., Thomas F., *Pat.* 4975096 USA, *Publ.* 04.12.90.  
202. Cherpeck R.E., *Pat.* 5709719 USA, *Publ.* 20.01.98  
203. Russo J.M., DeRosa T.F., Kaufman B. J., *Pat.* 5527364 USA, *Publ.* 18.06.96.  
204. Cherpeck R.E., *Pat.* 5462567 USA, *Publ.* 31.10.95.  
205. Cherpeck R.E., *Pat.* 5516342 USA, *Publ.* 14.05.96.  
206. Moreton D.J., *Pat.* 9932585 WO, *Publ.* 01.07.97.  
207. Andress Jr.H.J., *Pat.* 4240803 USA, *Publ.* 23.12.80.  
208. Franz D., Kummer R., Mach H. et al., *Pat.* 4859210 USA, *Publ.* 22.08.89.  
209. Ansarie M.H., Cherpeck R.E., Chevalier R., *Pat.* 5405418 USA, *Publ.* 11.04.95.  
210. Montagne X., Touet R., *Pat.* 2633637 FR, *Publ.* 05.01.90.  
211. Cherpeck R.E., *Pat.* 6258133 USA, *Publ.* 10.07.01.  
212. Lin J-J., Su I-F., Lin K-H. et al., *Pat.* 6270540 USA, *Publ.* 07.08.01.  
213. Lin J-J., Weaver S.L., *Pat.* 5507844 USA, *Publ.* 16.04.96.  
214. Cherpeck R.E., *Pat.* 6221116 USA, *Publ.* 24.04.01.  
215. Kief H., Hoelderich W., *Pat.* 19920270 DE, *Publ.* 09.11.00.  
216. Malfer D.J., Cunningham L.J., *Pat.* 5697988 USA, *Publ.* 16.12.97.  
217. Nelson K.D., *Pat.* 5942014 USA, *Publ.* 24.08.99.  
218. Lin J.J., Macias J.R., *Pat.* 9816599 WO, *Publ.* 23.04.98.  
219. Arters D., Daly D.T., Jackson M.M., *Pat.* 6193767 USA, *Publ.* 27.02.01.  
220. Malfer D.J., Cunningham L.J., *Pat.* 647700 EP, *Publ.* 12.04.95.  
221. Sakakibara T., Hasegava Y., *Pat.* 654524 EP, *Publ.* 24.05.95.  
222. Эдуардс Ч.Л., *Pat.* 2158751 RU, *Оубл.* 10.11.96.  
223. Edwards C.L., *Pat.* 726380 AU, *Publ.* 02.11.00.  
224. Johnson T.H., *Pat.* 5196035 USA, *Publ.* 23.03.93.  
225. Delfords B., Joly S., *Pat.* 1076086 EP, *Publ.* 14.02.01.  
226. Emert J., Schlosberg R.H., Gindelberger D.E. et al., *Pat.* 6066605 USA, *Publ.* 23.05.00.  
227. Cherpeck R.E., Kramer J.D., *Pat.* 6033446 USA, *Publ.* 07.03.00.  
228. Radley P.M., Sneddon A., *Pat.* 2353803 GB, *Publ.* 07.03.01.  
229. Germanaud L., Raoult G., Eber D., *Pat.* 6083287 USA, *Publ.* 04.07.00.  
230. Cherpeck R.E., *Pat.* 6039773 USA, *Publ.* 21.03.00.  
231. Su W-Y., *Pat.* 6210452 USA, *Publ.* 03.04.01.  
232. Lin J.J., Macias J.R., *Pat.* 721686 AU, *Publ.* 13.07.00.  
233. Moreton D.J., *Pat.* 6117198 USA, *Publ.* 12.09.00.  
234. Thielebeule W.Dr., Finnman P.Dr., *Pat.* 4234032 DE, *Publ.* 14.04.94.  
235. Cherpeck R.E., *Pat.* 5399178 USA, *Publ.* 21.03.95.  
236. Lin J.J., Macias J.R., *Pat.* 6312481 USA, *Publ.* 06.11.01.  
237. Yun H.-ki, Kim J.-j., Yeom Y.-h. , Kim Il-s. et al., *Pat.* 6090170 USA, *Publ.* 18.07.00.  
238. Tack R.D., More I., *Pat.* 0343981 EP, *Publ.* 29.11.89.  
239. Cherpeck R.E., *Pat.* 5954843 USA, *Publ.* 21.09.99.  
240. Топільницький П.І., Гайванович В.І., Шищак О.В., *Проблеми виробництва реформуваного бензину*, Львів, 1998.  
241. Croudace M.C., Wusz T., Brass S.G., *Pat.* 4699629 USA, *Publ.* 13.10.87.  
242. Pudelski J.K., *Pat.* 6030929 USA, *Publ.* 29.02.00.  
243. Nahazato M., Hirano S., *Pat.* 1019466 EP, *Publ.* 19.07.00.  
244. Vrahopoulov E.P., Johnston J.E., *Pat.* 948586 EP, *Publ.* 13.10.99.  
245. Croudace M.C., Wusz T., Brass S., *Pat.* 4743273 USA, *Publ.* 10.05.88.  
246. Kanaki M.D., Franklin R., Steichen D. et al., *Pat.* 6013115 USA, *Publ.* 11.02.00  
247. McAttee R.J., *Pat.* 6179885 USA, *Publ.* 30.01.01.  
248. Vrahopoulov E.P., Schlosberg R.H., *Pat.* 946682 EP, *Publ.* 06.10.99.  
249. Ukai K., Harada T., *Pat.* 9904818 WO, *Publ.* 04.02.99.  
250. Wilkes M.F., *Міжн. наук.-техн. конф. "Розробка, виробництво та застосування мастильних матеріалів"*, Бердянськ, 2000, 35.  
251. Kaneko S., Yamaoka S., Mizuno M. et al., *Pat.* 4401499 USA, *Publ.* 30.08.83.  
252. Schlicht R.C., Levin M.D., Herbstman S. et al., *Pat.* 4729769 USA, *Publ.* 08.03.88.  
253. Тенденции 2002. Infineum, Москва, 26.11.02.  
254. Graiff L.B., *Pat.* 0062940 EP, *Publ.* 20.10.82.  
255. Graiff L.B., *Pat.* 4357148 USA, *Publ.* 02.11.82.  
256. Frost, Jr.K.A., *Pat.* 4217111 USA, *Publ.* 12.08.80.  
257. Buckley T., *Pat.* 9002785 WO, *Publ.* 33.03.90.  
258. Barr D., Cook S.L., Richards P.J., *Pat.* 5912190 USA, *Publ.* 15.06.99.  
259. Cunningham L.J., Brennan T., *Pat.* 5279626 USA, *Publ.* 18.01.94.  
260. Данилов А.М., *Нефтепереработка. и нефтехимия*, 2002, 8, 32.

261. Гордон А., Форд Р., *Спутник химика*, Москва, Мир, 1976.
262. Feldman N., *Pat.* 0266193 EP, *Publ.* 04.05.88.
263. Караулов А.К., Худолий Н.Н., *Автомобильные топлива – бензины и дизельные. Справочник*, Киев, Радуга, 1999.
264. Croudace M.C., Wusz T., Brass S.G., *Pat.* 4773916 USA, *Publ.* 27.09.88.
265. Powers W.J., Powers I., Matthews L.-A., *Pat.* 0411811 EP, *Publ.* 01.02.91.
266. Croudace M.C., Wusz T., Brass S.G., *Pat.* 5211721 USA, *Publ.* 27.09.88.
267. Lu-Dai S.R., Daly D.T., *Pat.* 444770 EP, *Publ.* 04.09.91.
268. Sung R.L., Davis M.E., *Pat.* 4548616 USA, *Publ.* 22.10.85.
269. Sabourin E.T., Buckley T.F., Campbell C.B. et al., *Pat.* 6368370 USA, *Publ.* 09.04.02.
270. Marr W.D., *Pat.* 6102975 USA, *Publ.* 15.08.00.
271. Cherpeck R.E., *Pat.* 6352566 USA, *Publ.* 05.03.02.
272. Караулов А.К., Худолий Н.Н., *Автомобильные масла – моторные и трансмиссионные. Справочник*. Киев, Радуга, 2000.
273. Серковская Г.С., *Химия и технология топлив и масел*, 1996, **10**, 39–45.
274. Коніло П.Н., Шело В.В., *Хім. пром-сть України*, 1999, **5**, 58–60.
275. Graiff L. B., Kioovsky, *Pat.* 4435187 USA, *Publ.* 06.03.84.
276. Ашкинази Л.А., Перекалов В.С., Седов В.М. и др., *Pat.* 2158289 RU, *Опубл.* 27.10.00.
277. *Pat.* 19918764 DE, *Publ.* 22.03.01.
278. Williamson I., Hazel C.J., *Pat.* 2361932 GB, *Publ.* 07.11.01.
279. Jakob C.P., Bahr C., Schwahn H. et al., *Pat.* 6312480 USA, *Publ.* 06.11.01.
280. Sung R.L.-D., *Pat.* 4981493 USA, *Publ.* 01.01.91.
281. Su W.-Y., *Pat.* 1268714 EP, *Publ.* 02.01.03.
282. Емельянов Е.В., Кюрегян С.К., Рудяк К.Б., *Химия и технология топлив и масел*, 1981, **8**, 40–42.
283. Berlin A.J., Wright R.H., *Pat.* 6306185 USA, *Publ.* 23.10.01.
284. *Ужесточение стандартов качества моторных топлив в мире и пути решения возникающих проблем (Информационно-аналитический материал)*, Москва, ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 2001.
285. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н. и др., *Смазочные материалы и проблемы экологии*, Москва, Нефть и газ, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000.
286. Wilk M.A., Abraham W.D., Dohner B.R., *SAE Paper*, 961914, 1996.
287. Клокова И.В., Климова Т.А., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 269–271.
288. Спиркин В.Г., Мурашов С.В., *Химия и технология топлив и масел*, 1999, **3**, 29–30.
289. Vrahopoulov E.P., Schlosberg R.H., *Pat.* 9811178 WO, *Publ.* 19.03.98.
290. Bovington C., Caprotti R., Meger K., Spiker H.A., *Tribotest*, 1995, **2**, 2–6.
291. Krull M., Kupetz M., *Pat.* 1200539 EP, *Publ.* 02.05.02.
292. Poirier M.A., *Pat.* 5888255 USA, *Publ.* 30.03.99.
293. Farnq L.O., Goyal A. K., *Pat.* 9606903 WO, *Publ.* 07.03.96.
294. Farnq L.O., Horodysky A.G. et al., *Pat.* 5529706 USA, *Publ.* 25.06.96.
295. Wolf J.P., *Pat.* 5714442 USA, *Publ.* 03.02.98.
296. Farnq L.O., Horodysky A.G., Poole R.J., *Pat.* 5578556 USA, *Publ.* 26.11.96.
297. Farnq L.O., Horodysky A.G., Olszewski W.F., *Pat.* 5137649 USA, *Publ.* 11.08.92.
298. Cardis A.B., Shanholtz C.E., *Pat.* 9409093 WO, *Publ.* 28.04.94.
299. Hsu S.Y., Horodysky A.G., *Pat.* 5217502 USA, *Publ.* 08.06.93.
300. Karol T.J., *Pat.* 4795479 USA, *Publ.* 03.01.89.
301. Cardis A.B., Shanholtz C.E., *Pat.* 5183475 USA, *Publ.* 02.02.93.
302. Colclough T., *Pat.* 4104179 USA, *Publ.* 01.08.78.
303. Blain D.A., Horodysky A.G., Poole R.J., *Pat.* 5496382 USA, *Publ.* 05.03.96.
304. Данилов А.М., *Химия и технология топлив и масел*, 1998, **5**, 14–15.
305. Placek D.G., *Pat.* 9616143 WO, *Publ.* 30.05.96.
306. Мальшева Т.Г., Гонор А.А., Большакова В.Ф. и др., *Авт. св. СССР 973595*, *Опубл.* 15.11.82.
307. Placek D.G., *Pat.* 5630852 USA, *Publ.* 20.05.97.
308. Mulqueen S.C., *Pat.* 116257 WO, *Publ.* 08.03.01.
309. Mulqueen S.C., Vinsent M., *Pat.* 2347433 GB, *Publ.* 06.09.00.
310. Vinsent M., Mulqueen S., *Pat.* 2361011 GB, *Publ.* 10.10.01.
311. Horodysky A.G., Kremer R.A., *Pat.* 5955404 USA, *Publ.* 21.09.99.
312. Sung R.L., Sweeney W.M., *Pat.* 4365972 USA, *Publ.* 28.12.82.
313. Addagarla S., Callis G.E., *Pat.* 6040279 USA, *Publ.* 21.03.00.
314. Rockenfeller U., *Pat.* 5529709 USA, *Publ.* 25.06.96.
315. Davis B.T., Retzloff J.B., *Pat.* 4236898 USA, *Publ.* 02.12.80.
316. Cardis A.B., *Pat.* 4929253 USA, *Publ.* 29.05.90.
317. Johnson D.E., Horodysky A.G., *Pat.* 9200367 WO, *Publ.* 09.01.92.
318. Quigley R., Jeffrey G.C., *Pat.* 6086645 USA, *Publ.* 11.07.00.
319. Caprotti R., Le Deore C., *Pat.* 6293976 USA, *Publ.* 25.09.01.

320. Caprotti R., Le Deore C., *Pat.* 6284008 USA, *Publ.* 04.09.01.
321. Krull M., *Pat.* 19816797 DE, *Publ.* 21.10.99.
322. Mclean G., *Pat.* 829527 EP, *Publ.* 18.03.98.
323. Braid M., Horodysky A., *Pat.* 4867752 USA, *Publ.* 19.09.89.
324. Stoldt S.H., Jolley S.T., Walsh R.H., *Pat.* 4781730 USA, *Publ.* 01.11.88.
325. Malec R.E., *Pat.* 4204481 USA, *Publ.* 27.05.80.
326. Shubkin R.L., *Pat.* 4243538 USA, *Publ.* 06.01.81.
327. Kaufman R.Y. et al., *Pat.* 4459132 USA, *Publ.* 10.07.84.
328. Horodysky A.G., *Pat.* 4808196 USA, *Publ.* 28.02.89.
329. Papay A.G., O'Brien J.P., *Pat.* 4325827 USA, *Publ.* 20.04.82.
330. Papay A.G., O'Brien J.P., *Pat.* 4237020 USA, *Publ.* 02.12.80.
331. Oumar-Mahamat H., Carey J.T., *Pat.* 5858029 USA, *Publ.* 12.01.99.
332. Loper J.T., Quigley R., Henly T.J., *Pat.* 6176886 USA, *Publ.* 23.01.01.
333. Gamblin A., Cezarino V., Hewett R.H. et al., *Pat.* 5962370 USA, *Publ.* 05.10.99.
334. Quigley R., *Pat.* 6001141 USA, *Publ.* 14.12.99.
335. Cunningham L.J., Zahalka T.L., *Pat.* 5514190 USA, *Publ.* 07.05.96.
336. Horodysky A.G., *Pat.* 4566879 USA, *Publ.* 28.01.86.
337. Farnig L.O., Horodysky A.G., Nipe R.N., *Pat.* 5514189 USA, *Publ.* 07.05.96.
338. Dillworth B., Caprotti R., *Pat.* 6280488 USA, *Publ.* 28.08.01.
339. Phillips T.A., *Pat.* 0167358 EP, *Publ.* 08.01.86.
340. Weidig C.F., *Pat.* 4448586 USA, *Publ.* 15.05.84.
341. Horodysky A.G. et al., *Pat.* 4816037 USA, *Publ.* 28.03.89.
342. Craig R.C., Panzer J., Wisotsky M.J. et al., *Pat.* 4609376 USA, *Publ.* 02.09.86.
343. Sung R.L., Crawford W.C., *Pat.* 4609377 USA, *Publ.* 02.09.86.
344. Horodysky A.G., *Pat.* 4581039 USA, *Publ.* 08.04.86.
345. Hsu S-Y, Horodysky A.G., *Pat.* 5215549 USA, *Publ.* 01.06.93.
346. Davis B.T., *Pat.* 4177768 USA, *Publ.* 11.12.79.
347. Hillion G., Marchand P., *Pat.* 2752850 Fr, *Publ.* 06.03.98.
348. Sung R.L., *Pat.* 4551152 USA, *Publ.* 05.11.85.
349. Malec R.E., *Pat.* 4208190 USA, *Publ.* 17.06.80.
350. Karol T.J., Sung R.L., *Pat.* 4566878 USA, *Publ.* 28.01.86.
351. Perilstein W.L., *Pat.* 4185594 USA, *Publ.* 29.01.80.
352. Peter-Hoblyn J.D., Valentine J.M., Dubin L., *Pat.* 5743922 USA, *Publ.* 28.04.98.
353. Davies B.W., Carpotti R., *Pat.* 9618708 WO, *Publ.* 20.06.96.
354. Davies B.W., Carpotti R., *Pat.* 9618707 WO, *Publ.* 20.06.96.
355. Carey J.T., Oumar-Mahamat H., *Pat.* 5863302 USA, *Publ.* 26.01.99.
356. Winans E.D., Ryer J., Gutierrez A., Shaub H., *Pat.* 4209411 USA, *Publ.* 24.06.80.
357. Ball K.F., Bostick J.G., Brennan T.J., *Pat.* 58912031 USA, *Publ.* 06.04.99.
358. Weers J.J., Cappel Jr.W.J., Gentry D.R. et al., *Pat.* 6129772 USA, *Publ.* 10.10.00.
359. Krull M.Dr., Reimann W.Dr., *Pat.* 1209216 EP, *Publ.* 29.05.02
360. Caprott R., Le Deore C., *Pat.* 6277159 USA, *Publ.* 21.08.01.
361. Елеев А.Ф., Ермакова И.Ю., Здоров Ю.П. и др., *Pat.* 2206605 RU, *Опубли.* 18.03.2002.
362. Coupland K., Smith C., Salva J.M., *Pat.* 4248720 USA, *Publ.* 03.02.81.
363. Brewster P.W., *Pat.* 4192757 USA, *Publ.* 11.03.80.
364. Shpenkov G., *Pat.* 94/04638 WO, *Publ.* 03.03.94.
365. Lemaire J., *Pat.* 2731009 FR, *Publ.* 30.08.96.
366. Chpenkov G., *Pat.* 2283757 GB, *Publ.* 17.05.95.
367. Horodysky A.G., *Pat.* 4524004 USA, *Publ.* 18.06.85.
368. Horodysky A.G., Gemmill Jr.R.M., *Pat.* 4541941 USA, *Publ.* 17.09.85.
369. Horodysky A.G., Address H.J., *Pat.* 0036708 EP, *Publ.* 30.09.81.
370. Лебедев С.Р., Чечкенов Я.Д., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 157–158.
371. Krull M., Reinmann W., *Pat.* 10000649 DE, *Publ.* 19.07.01.
372. Dounis P., *Pat.* 6254650 USA, *Publ.* 03.07.01.
373. Emert J., Rossi A., Gindelberger D.E. et al., *Pat.* 6172015 USA, *Publ.* 09.01.01.
374. Rossi A., Emert J., Gindelberger D.E. et al., *Pat.* 6017859 USA, *Publ.* 25.01.00.
375. Kaneshige R., Hirano H., Tanaka M. et al., *Pat.* 6214779 USA, *Publ.* 10.04.01.
376. Trippe J.C., Hadermann A.F., *Pat.* 9712014 WO, *Publ.* 03.04.97.
377. Rhodes R.B., *Pat.* 1064347 EP, *Publ.* 03.01.01.
378. Rossi A., Emert J., Gindelberger D.E. et al., *Pat.* 5811379 USA, *Publ.* 22.09.98.
379. Wei Dan-ping, Shiyou xuebao, Shyou yiyong, *Acta Petrol. Sin. Petrol. Process. Sec.*, 2000, **16** (2) 7–12.
380. Келарев В.И., Силин М.А., Кошелев В.Н. и др., *12-я междунар. конф. "Реактивы, реагенты и процессы малотон. химии"*, Тез. докл., Уфа, 1999, 38.
381. Шарапов Д.О., *Київський інститут сухопутних військ. "Наука, техніка, виробництво"*, 1997, **13/14** (7), 23.

382. Борисов А., *Химия и технология топлив и масел*, 1997, **5**, 56.
383. Никитина Е.А., Коротков И.В., Дейнеко П.С. и др., *Заявка 94027002 RU, Оpubл.* 10.05.96.
384. Голубева И.А., Клипаева Е.В., Кошелев В.Н. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1997, **1**, 30–31.
385. Голубева И.А., Клипаева Е.В., Келарев В.И. и др., *Там же*, 1997, **5**, 38–40.
386. Zanotti A., Buccolini M., *Pat.* 1144553 EP, *Publ.* 17.10.01.
387. Ганде М.Э., Одорисио П.А., Венкатадри Р. и др., *Pat.* 2174998 RU, *Оpubл.* 20.10.01.
388. Волгин С.Н., Середа В.А., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 210.
389. Пименов Ю.М., Кабанов В.И., Волгин С.Н. и др., *Pat.* 2208040 RU, *Оpubл.* 10.07.03.

Надійшла до редакції 01.06.2005 р.

## Тенденции применения добавок к бензинам

*Б.М. Ярмолюк, Н.П. Короткова, Л.И. Береза*

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА"  
(УкрНИИИИП "МАСМА"),  
Украина, 03680 Киев-142, МСП, просп. Палладина, 46; тел. (044) 422-72-73*

Обзор патентной и научно-технической литературы относительно перспектив и тенденций развития присадок к бензинам за период 1982–2004 гг. На основании анализа литературных данных выявлены основные тенденции и направления развития исследований в области функционального действия, оценки качества и применения присадок к топливам (антидетонационных, моюще-диспергирующих, антикоррозионных, противокислительных и улучшающих смазочные свойства). Основное внимание акцентируется на зависимости функционального действия присадок от их химической структуры и условий функционирования.

## Trends in Application of Gasoline Additives

*B.M. Jarmoluk, N.P. Korotkova, L.I. Bereza*

*Ukrainian Scientific and Research Institute for Oil Refining Industry, "MASMA",  
03680, 46, Acad. Palladina Avn., Kyiv-142, MSP, Ukraine, tel. (044) 422-72-73*

The review of patent and scientific and technical literature concerning contemporary situation, development prospects and trends for additives to gasolines from 1982 till 2004. Based on the analysis mainstream tendencies and realms in evolution of researches are revealed in terms of functional action, quality assessment and application of additives to fuels (antiknock, detergent-dispersant, anticorrosive, antioxidant ones and those improving lubricating properties). Focal attention is devoted to dependence of functional action of additives on their chemical structure and functioning conditions.

## Кинетика окисления монооксида углерода на биметаллосодержащем катализаторе Co-Pd/ZSM-5

В.К. Яцимирский, Л.П. Олексенко, Л.В. Луценко

Киевский Национальный университет имени Тараса Шевченко,  
Украина, 01033 Киев, ул. Владимирская, 64; факс (044) 239-33-58

Исследованы кинетические закономерности окисления монооксида углерода на цеолитном катализаторе Co-Pd/ZSM-5. Проанализированы кинетические схемы, учитывающие образование промежуточных соединений на поверхности за счет адсорбции кислорода в молекулярной или (и) атомарной формах. Доказано, что полученные кинетические зависимости скорости реакции от концентрации реагентов можно описать механизмом Или – Ридила, который предусматривает возможность адсорбции кислорода на поверхности катализатора как в атомарной, так и в молекулярной формах и последующее взаимодействие монооксида углерода из газовой фазы с адсорбированным кислородом.

Металлосодержащие системы на основе цеолитов в последнее время интенсивно изучаются как катализаторы различных гетерогенных процессов [1–3], в частности газофазных реакций окисления [4]. Цеолиты благодаря своим свойствам – регулярной канальной структуре, высокой термической и механической устойчивости, строению поверхностного слоя, ионообменным свойствам и наличию кислотных центров двух типов – являются перспективными носителями для получения нанесенных катализаторов. Высококремнеземный синтетический цеолит ZSM-5 – один из самых широко исследуемых в настоящее время носителей. Катализаторы на основе ZSM-5 находят применение во многих каталитических реакциях [7], например в окислении метана [8, 9], восстановлении  $\text{NO}_x$  углеводородами [10–12]. Исследованию каталитической активности ZSM-5-цеолитных систем в экологически важной реакции окисления монооксида углерода посвящено незначительное количество работ [13], при этом практически не изучены активность и кинетические закономерности его окисления на биметаллосодержащих цеолитных катализаторах. Исследование каталитической активности биметаллосодержащих цеолитных Co-Pd и Pd-Co катализаторов на основе ZSM-5 в реакции окисления монооксида углерода [14] показало, что биметаллосодержащие Co-Pd-системы имеют более высокую активность по сравнению с монометаллосодержащими (Co- и Pd/ZSM-5) катализаторами. Наибольшую активность среди изученных нанесенных Co-Pd-содержащих систем имеет образец 0,8 % Co-0,5 % Pd/ZSM-5 (далее Co-Pd/ZSM-5), предварительно обработанный в токе водорода при 350 °C в течение 1 ч. В данной работе исследована кинетика окисления монооксида углерода на биметаллосодержащем цеолитном катализаторе Co-Pd/ZSM-5.

### Экспериментальная часть

Кобальт-палладиевый катализатор на основе пентасила (Co-Pd/ZSM-5) получали пропиткой водородной

формы цеолита растворами  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  соответствующей концентрации. Катионы металлов вводили последовательно: сначала наносился палладий, а затем кобальт. После каждого этапа введения металла образец высушивали; обработку в токе водорода проводили при 350 °C в течение 1 ч.

Для исследования кинетики гетерогенной каталитической реакции окисления монооксида углерода использовали безградиентный реактор с поршневым турбулизатором [15]. Состав реакционной газовой смеси анализировали хроматографическим методом с использованием детектора по теплопроводности. Смесь газов разделяли при 40 °C в колонке, заполненной активированным углем СКТ с нанесенным на него сульфатом никеля  $\text{NiSO}_4$  (длина колонки  $l = 3\text{ м}$ , ток детектора  $I = 100\text{ мА}$ ). Расход газовой смеси составлял 0,1 л/мин. Навеска катализатора 0,25 г.

Перед исследованием кинетики для установления стабильного состава поверхности образец прогревали при 110–150 °C в течение 1 ч в реакционной газовой смеси (1 %  $\text{CO} + 10\% \text{O}_2 + 89\% \text{He}$ ). Концентрацию монооксида углерода изменяли в объемных процентах от 0,25 до 2, объемная доля  $\text{O}_2$  при этом составила 20 %; при постоянной концентрации монооксида углерода ( $C_{\text{CO}} = 1\% \text{ об.}$ ) концентрацию кислорода в объемных процентах изменяли от 5 до 25.

Скорость каталитической реакции ( $r$ , моль  $\text{CO}_2/(\text{г}\cdot\text{с})$ ) рассчитывали по формуле:  $r = (C_{\text{CO}_2} U)/g$ , где  $C_{\text{CO}_2}$  – концентрация образовавшейся двуокиси углерода, моль/л;  $U$  – скорость потока реакционной смеси,  $1,667 \cdot 10^{-3}$  л/с;  $g$  – навеска катализатора, г.

Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре Series 800 XPS фирмы "Kratos Analytical" при использовании излучения  $\text{AlK}\alpha_{1,2}$  ( $h\nu = 1486,6\text{ эВ}$ ). Точность определения энергии связи составила 0,1 эВ.

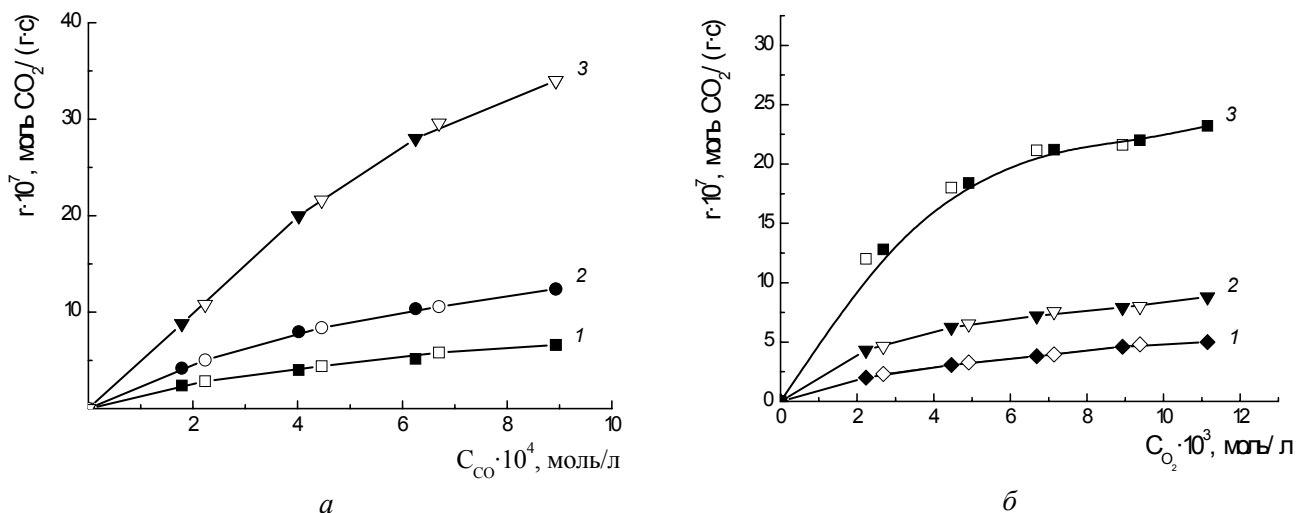


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации монооксида углерода ( $C_{O_2} = 8,93 \cdot 10^{-3}$  моль/л) (а) и концентрации кислорода ( $C_{CO} = 4,46 \cdot 10^{-4}$  моль/л) (б) для катализатора Co–Pd/ZSM-5: 1 – 110 °С, 2 – 130 °С, 3 – 150 °С (светлые точки – повышение концентрации, темные точки – понижение концентрации)

### Результаты и их обсуждение

Зависимости скорости реакции от концентрации монооксида углерода (при постоянной концентрации кислорода) для Co–Pd/ZSM-5 при температуре 110, 130 и 150 °С представлены на рис. 1, а. Приведенные зависимости скорости реакции от концентрации монооксида углерода при 110, 130 и 150 °С имеют вид кривых с “насыщением”, которые совпадают друг с другом в обоих направлениях изменения концентрации. При 110 °С насыщение кривой происходит при более низких концентрациях монооксида углерода, чем при 130 и 150 °С. В исследованном интервале концентраций его полное насыщение на кривой при 150 °С не достигается.

Кривые зависимости скорости реакции от концентрации кислорода (при постоянной концентрации монооксида углерода) на катализаторе Co–Pd/ZSM-5 при 110, 130, 150 °С (рис. 1, б) имеют вид, подобный зависимостям скорости реакции от концентрации монооксида углерода (при постоянной концентрации кислорода) при указанных температурах. Следует отметить, что для исследованной системы Co–Pd/ZSM-5 отсутствуют гистерезис и множественность стационарных состояний на зависимостях скорости реакции от концентрации реагентов при всех исследованных температурах, в отличие от нанесенных Pd-катализаторов, содержащих металлический палладий [16–18].

Известно [19], что значение энергии связи  $3d_{5/2}$ -электронов палладия в состоянии Pd<sup>0</sup> равно 335,3 эВ, а Pd<sup>2+</sup> – 336,1 эВ. Исследование электронного состояния поверхностного слоя катализатора Co–Pd/ZSM-5 методом РФЭС показало, что значение энергии связи  $3d_{5/2}$ -электронов палладия в системе Co–Pd/ZSM-5 составляет 335,8 эВ (рис. 2), что соответствует энергии связи  $3d_{5/2}$ -электронов палладия в состоянии, близком к Pd<sup>+</sup>.

Согласно данным работы [20], протекание реакции окисления монооксида углерода на Pd-нанесенных катализаторах в области температур меньше 220 °С обусловлено наличием слабосвязанных форм монооксида углерода и кислорода, адсорбированных на палладиевых центрах. По данным ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода для исследованного катализатора Co–Pd/ZSM-5 также характерна слабая адсорбция СО; практически полная десорбция адсорбированного монооксида углерода происходит после вакуумирования до  $6 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст. при 20 °С. Поэтому при анализе полученных зависимостей скорости реакции от температуры на катализаторе Co–Pd/ZSM-5 не рассматривали кинетические схемы, предусматривающие блокировку поверхности Co–Pd/ZSM-5 молекулами монооксида углерода.

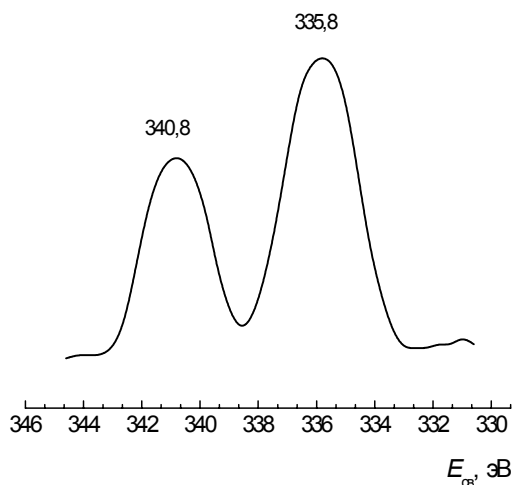


Рис. 2. РФЭС-спектры палладия (Pd 3d<sub>5/2</sub>) для катализатора Co–Pd/ZSM-5



Таблица 1. Кинетические схемы и кинетические уравнения окисления монооксида углерода

| Кинетическая схема   |   | Кинетическое уравнение   |                               | Линеаризованная форма уравнения  |         |
|--|---|--|-------------------------------|--|---------|
| $1. \text{O}_2 + \text{Z} \xrightarrow{k_1} \text{ZO}_2$ $2. 2\text{CO} + \text{ZO}_2 \xrightarrow{k_2} \text{Z} + 2\text{CO}_2$   | <p>1</p> <p>(I)</p> <p>1</p>            | $r = \frac{2k_1 k_2 C_{\text{O}_2} C_{\text{CO}}^2}{k_2 C_{\text{CO}}^2 + k_1 C_{\text{O}_2}}$   | <p>(I-1)</p>                  | $\frac{C_{\text{O}_2}}{r} = \frac{1}{2k_1} + \frac{1}{2k_2} \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{CO}}^2}$                          | (I.1)   |
|  |   |  |                               | $\frac{C_{\text{CO}}^2}{r} = \frac{1}{2k_2} + \frac{1}{2k_1} \frac{C_{\text{CO}}^2}{C_{\text{O}_2}}$                         | (I.2)   |
| $1. \text{O}_2 + 2\text{Z} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2\text{ZO}$ $2. \text{CO} + \text{ZO} \xrightarrow{k_2} \text{Z} + \text{CO}_2$  | <p>1</p> <p>(II)</p> <p>2</p>           | $r = \frac{k_2 C_{\text{CO}} \sqrt{K_1 C_{\text{O}_2}}}{1 + \sqrt{K_1 C_{\text{O}_2}}}$  | <p>(II-1)</p>                 | $\frac{\sqrt{C_{\text{O}_2}}}{r} = \frac{1}{k_2 C_{\text{CO}} \sqrt{K_1}} + \frac{\sqrt{C_{\text{O}_2}}}{k_2 C_{\text{CO}}}$ | (II.1)  |
|  |   |  |                               | $\frac{C_{\text{CO}}}{r} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 \sqrt{K_1 C_{\text{O}_2}}}$  | (II.2)  |
| $1. \text{Z} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_1} \text{ZO}_2$ $2. \text{ZO}_2 + \text{Z} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2\text{ZO}$ $3. \text{CO} + \text{ZO} \xrightarrow{k_3} \text{CO}_2 + \text{Z}$ | <p>1</p> <p>(III)</p> <p>1</p> <p>2</p> | $r = \frac{2k_1 k_3 C_{\text{CO}} C_{\text{O}_2}}{k_3 C_{\text{CO}} + 2k_1 C_{\text{O}_2} + \frac{1}{K_2} \cdot \frac{(2k_1 C_{\text{O}_2})^2}{k_3 C_{\text{CO}}}}$ <p>при <math>k_2 \gg k_{-2}</math></p> $r = \frac{2k_1 k_3 C_{\text{CO}} C_{\text{O}_2}}{k_3 C_{\text{CO}} + 2k_1 C_{\text{O}_2}}$ | <p>(III-1)</p> <p>(III-2)</p> | $k_2 \gg k_{-2}$ $\frac{C_{\text{O}_2}}{r} = \frac{1}{2k_1} + \frac{C_{\text{O}_2}}{k_3 C_{\text{CO}}}$                      | (III.1) |
|  |   |  |                               | $\frac{C_{\text{CO}}}{r} = \frac{1}{k_3} + \frac{C_{\text{CO}}}{2k_1 C_{\text{O}_2}}$  | (III.2) |
| $1. \text{Z} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_1} \text{ZO}_2$ $2. \text{ZO}_2 + \text{CO} \xrightarrow{k_2} \text{CO}_2 + \text{ZO}$ $3. \text{ZO} + \text{CO} \xrightarrow{k_3} \text{CO}_2 + \text{Z}$  | <p>1</p> <p>(IV)</p> <p>1</p> <p>1</p>  | $r = \frac{2k_1 k_{\text{эф}} C_{\text{O}_2} C_{\text{CO}}}{k_{\text{эф}} C_{\text{CO}} + k_1 C_{\text{O}_2}}$ <p>где <math>k_{\text{эф}} = \left( \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} \right)</math></p>  | <p>(IV-1)</p>                 | $\frac{C_{\text{O}_2}}{r} = \frac{1}{2k_1} + \frac{1}{2k_{\text{эф}}} \cdot \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{CO}}}$            | (IV.1)  |
|  |   |  |                               | $\frac{C_{\text{CO}}}{r} = \frac{1}{2k_{\text{эф}}} + \frac{1}{2k_1} \cdot \frac{C_{\text{CO}}}{C_{\text{O}_2}}$             | (IV.2)  |

Таблица 2. Параметры линейризованных ( $y = a_0 + a_1x$ ) уравнений в кинетических моделях (I–IV) реакции окисления монооксида углерода на 0,8 % Co-0,5 % Pd/ZSM-5

| Схема   | Уравнение (№)   | $t, ^\circ\text{C}$ | $a_0$                        | $a_1$                        | $R_{xy}$ |
|---------|---|---------------------|------------------------------|------------------------------|----------|
| I       | $C_{\text{O}_2}/r = f(C_{\text{O}_2}/C_{\text{CO}}^2)$<br>(I.1)           | 110                 | $(1,41 \pm 0,15) \cdot 10^4$ | $0,09 \pm 0,02$              | 0,939    |
|         |   | 130                 | $(7,20 \pm 0,96) \cdot 10^3$ | $0,06 \pm 0,01$              | 0,940    |
|         |   | 150                 | $(2,33 \pm 0,33) \cdot 10^3$ | $0,03 \pm 0,004$             | 0,974    |
|         | $C_{\text{CO}}^2/r = f(C_{\text{CO}}^2/C_{\text{O}_2})$<br>(I.2)          | 110                 | $0,19 \pm 0,06$              | $(1,04 \pm 0,14) \cdot 10^4$ | 0,972    |
|         |   | 130                 | $0,12 \pm 0,04$              | $(4,96 \pm 0,94) \cdot 10^3$ | 0,943    |
|         |   | 150                 | $0,05 \pm 0,02$              | $(1,71 \pm 0,33) \cdot 10^3$ | 0,939    |
| II      | $C_{\text{CO}}C_{\text{O}_2}^{0,5}/r = f(C_{\text{O}_2}^{0,5})$<br>(II.1) | 110                 | $107 \pm 38$                 | $-115 \pm 433$               | 0,140    |
|         |   | 130                 | $43 \pm 18$                  | $95 \pm 202$                 | 0,244    |
|         |   | 150                 | $13 \pm 5$                   | $72 \pm 52$                  | 0,599    |
|         | $C_{\text{CO}}/r = f(1/C_{\text{O}_2}^{0,5})$<br>(II.2)                   | 110                 | $-142 \pm 298$               | $109 \pm 23$                 | 0,929    |
|         |   | 130                 | $78 \pm 139$                 | $45 \pm 11$                  | 0,911    |
|         |   | 150                 | $58 \pm 39$                  | $14 \pm 3$                   | 0,931    |
| III, IV | $C_{\text{O}_2}/r = f(C_{\text{O}_2}/C_{\text{CO}})$<br>(III.1, IV.1)     | 110                 | $(8,63 \pm 0,61) \cdot 10^3$ | $559 \pm 28$                 | 0,996    |
|         |   | 130                 | $(3,71 \pm 0,25) \cdot 10^3$ | $354 \pm 12$                 | 0,998    |
|         |   | 150                 | $579 \pm 24$                 | $185 \pm 11$                 | 0,994    |
|         | $C_{\text{CO}}/r = f(C_{\text{CO}}/C_{\text{O}_2})$<br>(III.2, IV.2)      | 110                 | $587 \pm 36$                 | $(8,20 \pm 0,41) \cdot 10^3$ | 0,996    |
|         |   | 130                 | $372 \pm 15$                 | $(3,43 \pm 0,17) \cdot 10^3$ | 0,996    |
|         |   | 150                 | $156 \pm 12$                 | $(1,05 \pm 0,14) \cdot 10^3$ | 0,971    |

Для установления механизма реакции окисления монооксида углерода на биметаллосодержащем цеолитном катализаторе Co–Pd/ZSM-5 были рассмотрены приведенные в табл. 1 кинетические схемы (I–IV), которые учитывают образование промежуточных соединений на его поверхности за счет адсорбции кислорода в молекулярной и (или) атомарной формах и дальнейшего взаимодействия их с монооксидом углерода из газовой фазы. Критерием адекватности определенного кинетического уравнения экспериментальным данным при анализе кинетических схем были коэффициенты корреляции ( $R_{xy}$ ) линейризованных форм кинетических уравнений.

Проведенный анализ экспериментальных зависимостей скорости реакции от концентрации реагентов для нанесенного биметаллосодержащего цеолитного катализатора Co–Pd/ZSM-5 показал, что кинетическая схема (II) не описывает экспериментальные данные – полученные значения коэффициентов корреляции линейризованных уравнений (II.1) и (II.2) не отвечают уравнению прямой. При температуре 110 и 130 °C рассчитанные величины  $a_0$  и (или)  $a_1$  линейризованных уравнений (II.1) и (II.2) незначимы. Кроме этого, отрицательные значения параметров ( $a_0$  и  $a_1$ ) для этих уравнений при 110 °C (табл. 2) лишены физического смысла.

Для линейризованных форм уравнений (I.1) и (I.2) кинетической схемы (I), в соответствии с которой на поверхности катализатора образуется только промежуточное соединение  $\text{ZO}_2$ , коэффициенты корреляции в целом несколько выше по сравнению с таковыми для уравнений (II.1) и (II.2), но низкие для удовлетвори-

тельного описания экспериментальных данных кинетической схемой (I).

Линейризованные формы уравнений (III.1, III.2) и (IV.1, IV.2) кинетических схем (III) и (IV) характеризуются самыми высокими значениями коэффициентов корреляции, что свидетельствует об адекватности этих схем экспериментальным данным. Следует отметить, что линейризация уравнения (III.1) кинетической схемы (III) возможна при условии, что стадия 2 в ней практически необратима, т. е.  $k_2 \gg k_{-2}$ . При этом кинетические схемы (III) и (IV) практически неразличимы, а уравнения (III.1, III.2) идентичны, соответственно, выражениям (IV.1, IV.2).

Поскольку кинетическая схема (IV) описывает экспериментальные данные без введения в нее каких-либо дополнительных условий, исходя из полученных значений параметров линейризованных уравнений IV.1 и IV.2, для кинетической схемы (IV) были рассчитаны константы скорости  $k_1$  и  $k_{ef}$  (табл. 3). Значения энергии активации, определенные по температурным зависимостям констант скорости в координатах уравнения Аррениуса, составляют  $E_1 = 69 \pm 6$  кДж/моль и  $E_{ef} = 37 \pm 1$  кДж/моль. Используя величины энергий активации и констант скорости при разных температурах для схемы (IV), были рассчитаны энтропии активации взаимодействия кислорода и монооксида углерода с катализатором (табл. 3).

Рассчитанные энтропии активации  $\Delta S^*_{\text{O}_2}$  стадии взаимодействия кислорода с катализатором (табл. 3) – это большие отрицательные величины, которые отвечают частичной потере поступательных степеней свободы газообразного кислорода. В табл. 3 также приведе-

Таблица 3. Кинетические параметры стадий схемы IV (уравнение IV-1) реакции окисления монооксида углерода на 0,8 % Co-0,5% Pd/ZSM-5

| $t, ^\circ\text{C}$ | $k_1, k_{\text{ef}},$<br>л/(г·с) | $E_1, E_{\text{ef}}$<br>кДж/моль | $\Delta S^*,$<br>Дж/(моль·К) | $S^0,$<br>Дж/(моль·К) | $S^*,$<br>Дж/(моль·К) |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                     | $k_1 \cdot 10^4$                 | $E_1$                            | $\Delta S^*_{\text{O}_2}$    | $S^0_{\text{O}_2}$    | $S^*_{\text{O}_2}$    |
| 110                 | $0,6 \pm 0,1$                    | $69 \pm 6$                       | -114                         | 212                   | 98                    |
| 130                 | $1,5 \pm 0,2$                    |                                  | -115                         | 214                   | 99                    |
| 150                 | $4,8 \pm 0,7$                    |                                  | -115                         | 215                   | 100                   |
|                     | $k_{\text{ef}} \cdot 10^4$       | $E_{\text{ef}}$                  | $\Delta S^*_{\text{CO}}$     | $S^0_{\text{CO}}$     | $S^*_{\text{CO}}$     |
| 110                 | $8,9 \pm 0,9$                    | $37 \pm 1$                       | -175                         | 205                   | 30                    |
| 130                 | $14 \pm 0,9$                     |                                  | -176                         | 207                   | 31                    |
| 150                 | $27 \pm 3,2$                     |                                  | -176                         | 208                   | 32                    |

ны энтропии газообразных реагентов ( $S^0$ ) и абсолютные энтропии ( $S^*$ ) активных комплексов с кислородом и монооксидом углерода. Значение  $S^*$  активного комплекса кислорода при его взаимодействии с поверхностью 0,8 % Co – 0,5 % Pd/ZSM-5 отвечает сохранению в нем одной поступательной степени свободы и вращательных степеней свободы. Это может свидетельствовать о значительной подвижности активного комплекса кислорода на поверхности 0,8 % Co-0,5 % Pd/ZSM-5 и, возможно, обуславливать его высокую каталитическую активность.

Изменение энтропии  $\Delta S^*_{\text{CO}}$  для взаимодействия монооксида углерода с адсорбированным кислородом по абсолютной величине несколько меньше, чем значение энтропии газообразного монооксида углерода (табл. 3). Небольшие величины абсолютных энтропий ( $S^*$ ) активного комплекса с монооксидом углерода при всех температурах свидетельствуют, что в нем могут сохраняться одна поступательная степень свободы и колебательные степени свободы. Это обуславливает определенную подвижность активных комплексов с монооксидом углерода на поверхности катализатора.

Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод, что реакция окисления монооксида углерода на катализаторе Co–Pd/ZSM-5 в изученных условиях может протекать согласно схеме IV, в соответствии с которой на поверхности биметаллосодержащей цеолитной системы Co–Pd/ZSM-5 может образовываться два типа промежуточных соединений  $ZO_2$  и  $ZO$ . При этом в ходе реакции сначала адсорбируется кислород с образованием промежуточных хемосорбированных частиц  $ZO_2$ . Поверхностные соединения  $ZO$  образуются при взаимодействии монооксида углерода с  $ZO_2$ . Активация монооксида углерода может происходить при образовании промежуточного карбоксилатного [ $ZOCO^*$ ] комплекса, локализованного на поверхности катализатора. При этом монооксид углерода хемосорбируется на поверхности цеолитной системы Co–Pd/ZSM-5 в слабой форме, что согласуется с ИК-спектрами адсорбированного монооксида углерода [14]. Взаимодействие последнего с поверхностными

соединениями  $ZO$  приводит к образованию  $CO_2$  и регенерации свободных активных центров  $Z$ .

Таким образом, в результате проведенного сравнительного кинетического анализа механизмов окисления монооксида углерода установлено, что полученные кинетические зависимости скорости реакции от концентрации реагентов на цеолитном катализаторе Co–Pd/ZSM-5 можно описать механизмом Или – Ридила (кинетическая схема (IV)), которая предусматривает наличие кислорода на поверхности катализатора как в атомарной, так и в молекулярной формах и дальнейшее взаимодействие монооксида углерода из газовой фазы с адсорбированным кислородом.

1. Regalbuto J.R., Zheng T., Miller J.T., *Catal. Today*, 1999, **54** (4), 495.
2. Хусид Б.Л., Чукин Г.Д., Ростанин Н.Н. и др., *Кинетика и катализ*, 1990, **31** (4), 906.
3. Миначев Х.М., Дергачев А.А., *Успехи химии*, 1990, **59** (9), 1522.
4. Lin J.-N., Chen J.-H., Hsiao C.-Y. et al., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2002, **36** (1), 19.
5. Hala'sz J., Nya'ri W., Meretei E. et al., *J. Mol. Structure*, 2003, **651–653** (1), 315.
6. Tung C.-H., Wang H., Jing Y.-M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1998, **120** (21), 5179.
7. Kucherov A.V., Kucherova T.N., Slinkin A.A., *Catal. Microporous Mater.: Proc. Zeocat'95. Amsterdam*, 1995, 657.
8. Горященко С.С., Алимов М. А., Федоровская Э.А. и др., *Кинетика и катализ*, 1994, **35** (4), 588.
9. Некрасов Н.В., Слинкин А.А., Кучеров А.В., *Там же*, 1997, **38** (1), 90.
10. Mosqueda-Jime'nez B.I., Jentys A., Seshan K. et al., *J. Catal.*, 2003, **218** (2), 348.
11. Cruz R.S., Mascarenhas A.J.S., Andrade H.M.C., *Appl. Catal. B: Environmental*, 1998, **18** (3/4), 223.
12. Correa C.M., Villa A.L., *Catal. Lett.*, 1998, **53** (4), 205.
13. Bi Y., Lu G., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2003, **41** (3), 279.
14. Yatsimirsky V.K., Oleksenko L.P., Lutsenko L.V. et al., *Eur. Catal. Forum – EuropaCat VI. 2003*, A2.049.
15. Корнейчук Г.П., Остапюк В.А., Болдырева Н.А., *Катализ и катализаторы*, 1984, **22**, 77.
16. Яцимирский В.К., Болдырева Н.А., Ищенко Е.В. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1998, **34**, 118.
17. Болдырева Н.А., Назаренко В.А., Мельниченко Г.П. и др., *Международ. конф. "Нестационарные явления в катализе"*, 1990, 109.
18. Kaya S., Uner D., *Eur. Catal. Forum – EuropaCat VI. 2003*, 3179.
19. Нефедов В.И., Черепин В.Т., *Физические методы исследования поверхности твердых тел*, Москва, Наука, 1983.
20. Радкевич В.З., Ивко А.А., Егиазаров Ю.Г., *Кинетика и катализ*, 2001, **42**, 574

Поступила в редакцию 05.07.2005г.

## Кінетика окиснення монооксиду вуглецю на біметаловмісному каталізаторі Co–Pd/ZSM-5

*В.К. Яцимирський, Л.П. Олексенко, Л.В. Луценко*

*Київський Національний університет імені Тараса Шевченка,  
Україна, 01033 Київ, вул. Володимирська, 64; факс (044) 239-33-58*

Досліджено кінетичні закономірності окиснення монооксиду вуглецю на цеолітному каталізаторі Co–Pd/ZSM-5. Проаналізовано кінетичні схеми, які враховують утворення проміжних сполук на поверхні за рахунок адсорбції кисню в молекулярній або (і) атомарній формах. Доведено, що отримані кінетичні залежності швидкості реакції від концентрації реагентів можна описати механізмом Ілі-Ріділа, який передбачає можливість адсорбції кисню на поверхні каталізатора як в атомарній, так і в молекулярній формах і наступну взаємодію монооксиду вуглецю з газової фази з адсорбованим киснем.

## Kinetics of carbon monoxide oxidation at bimetalcontaining catalyst Co-Pd/ZSM-5

*V.K. Yatsimirsky, L.P. Oleksenko, L.V. Lutsenko*

*Kyiv Taras Shevchenko National University,  
Vladimirskaya Str. 64, Kyiv 01033, Ukraine, Fax: (044) 239-33-58*

Kinetic regularities of CO oxidation at Co-Pd/ZSM-5 zeolite catalyst were investigated. Kinetic schemes accounting for formation of intermediate compounds at a surface layer due to adsorption of oxygen in molecular or (and) atomic forms were analyzed. It was proved that revealed kinetic dependences of reaction rate on concentration of reagents can be described with the Eley-Rideal mechanism which envisages an opportunity of oxygen ad-sorption at a catalyst surface both in atomic and in the molecular forms and further CO interaction from the gas phase with oxygen adsorbed.

### Покращуємо екологію!

Розроблено ефективні способи знешкодження висококонцентрованих залишків, отриманих після очищення стічних вод різного походження, трансформацією їх у твердий практично водонерозчинний стан. Одержані матеріали можуть бути використані під час виконання робіт з планування території під будівництво споруд нежитлового призначення, доріг, промислових майданчиків тощо. Показана можливість істотного зменшення вологості висококонцентрованих залишків при їх зневодненні методами вакуумної фільтрації або центрифугування (на 17,1 і 6,9 % відповідно).

Розроблено спосіб одержання із шламових відходів глиноземного заводу залізоалюмінійвмісних коагулянтів, які показали високу ефективність при очищенні річкових і промислово-побутових стічних вод.

Розроблено оригінальний спосіб переробки відходів поліетилентерефталату, який дає змогу одержувати конструкційні матеріали з заданими експлуатаційними властивостями.

*Телефон: 559-20-71*

## Модуль упругости – важный параметр экструдированного защитного покрытия

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

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

Экспериментально определен модуль Юнга нового покрытия, наносимого на “холодную” трубу, рассчитаны контактные давления, развиваемые при его нанесении. Показано, что увеличение модуля упругости до  $3,8 \cdot 10^2$  МПа способствует реализации высоких эксплуатационных характеристик антикоррозионного покрытия.

В ряду современных экструдированных покрытий для защиты нефте- и газопроводов от коррозии особое место занимают многослойные покрытия, наносимые методом кольцевой экструзии [1]. Как правило, расплавы полимеров наносят на разогретую до 453–513 К трубу, которую затем охлаждают водой до 313–323 К, после чего заизолированная труба медленно охлаждается до температуры окружающей среды [2]. Особенно ответственным является охлаждение ниже 333–343 К, так как при этом значительная часть полиэтилена (основного компонента покрытия) уже находится в кристаллизованном состоянии и в силу существенного различия в коэффициентах термического расширения покрытия ( $\beta_n$ ) и стали формируются внутренние сжимающие напряжения ( $\sigma_{вн}$ ) как результат искусственного сдерживания усадки. В случае превышения  $\sigma_{вн}$  прочности покрытия на разрыв ( $\sigma_p$ ) происходит его разрушение. Легко показать, что необходимое условие прочности покрытия может быть представлено неравенством

$$\sigma_p > E_n \beta_n \Delta T / (1 - \mu_n),$$

где  $E_n$  – модуль Юнга (упругости) покрытия;  $\beta_n$  – коэффициент термического расширения покрытия;  $\Delta T$  – интервал температур;  $\mu_n$  – коэффициент Пуассона.

Исходя из значений  $\sigma_p = 14,28$  МПа;  $\mu_n = 0,38$ ;  $\beta_n = 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [3] и принимая  $\Delta T \sim 50$  К, (охлаждение на критическом участке от 333–343 К до 283–293 К), можно получить оценку верхней границы модуля упругости материала покрытия

$$E_{кр} < 8,8 \cdot 10^2 \text{ МПа}. \quad (1)$$

Совершенно очевидно, что модуль упругости материала должен иметь и ограничение снизу, продиктованное требованиями жесткости (стойкостью покрытия к гофрообразованию), определяемой как произведение модуля упругости материала на момент инерции поперечного сечения конструкции [4]. В работе [5] показано, что экструдированные полиэтиленовые покрытия за счет величины модуля упругости материала ( $E = 100 \div 200$  МПа) и более рациональной геометрии превосходят по удельной жесткости ленточные и битумные покрытия в 100–200 раз. Это практически ис-

ключает возможность гофрообразования на покрытии при любых подвижках трубопровода, делает оправданным снижение требований к адгезионной прочности покрытия для экструдированных покрытий.

О важности ограничения  $E_n$  снизу свидетельствует и возможность увеличения (в процессе нанесения) давления полимерного покрытия на поверхность трубы за счет роста модуля упругости. Оценить величину возникающего контактного давления покрытия на трубу ( $p$ ) можно, исходя из рассмотрения усадки нагретого до определенной температуры фрагмента покрытия, имеющего при комнатной температуре внутренний диаметр  $D_2$  меньший, чем наружный диаметр изолируемой трубы  $D_1$ .

Предположим, что фрагмент покрытия длиной  $L = 1$  м имеет толщину  $\delta$ , площадь поперечного сечения  $S$ , а разность исходных диаметров  $D_1 - D_2 = \frac{D_1}{n}$ .

На элемент площади  $dS$  будет действовать давление  $p$ , иначе сила  $f = p dS$  (рис. 1). Проекция этой силы на ось  $Y$  будет  $f \sin \alpha = p dS \sin \alpha$ . Из рис. 1 следует, что элементарная площадь  $dS = L \frac{D_1}{2} d\alpha = \frac{D_1}{2} d\alpha$ . Фрагмент

покрытия будет находиться в равновесии, если проекции всех сил на ось  $Y$  равны нулю:

$$2N - \frac{p D_1}{2} \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha = 0.$$

Откуда  $p = \frac{2N}{D_1}$ . (2)

Имеет место статически неопределимая задача. Рассмотрим совместность деформаций. Пренебрегая деформацией трубы ( $D_1 = \text{const}$ ), получаем, что уравнение разности диаметров происходит за счет растяжения (удлинения) слоя покрытия. Если исходное различие в диаметрах  $D_1 - D_2$  составляет  $D_1/n$ , то относительное удлинение слоя покрытия  $\epsilon_n$  будет  $1/n$ . Относительное удлинение от усилия  $N$  будет

$$\epsilon_N = \frac{N}{EF} = \epsilon_n.$$

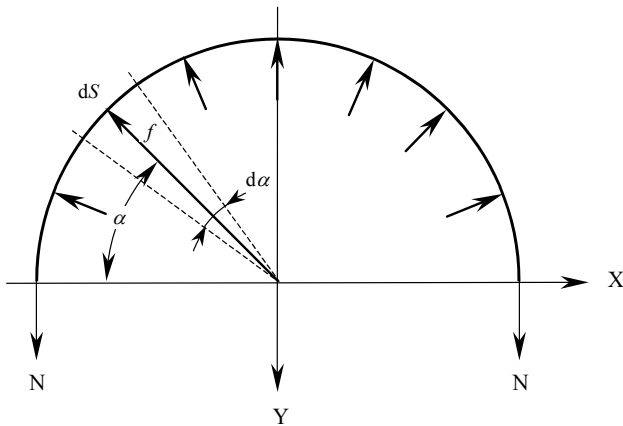


Рис. 1. Расчетная схема

Иначе

$$\frac{N}{EF} = \frac{1}{n}. \quad (3)$$

Рассматривая совместно уравнения (2) и (3), получили

$$p = \frac{2EF}{nD_1} = \frac{2EF}{D_1} \left(1 - \frac{D_2}{D_1}\right). \quad (4)$$

Таким образом, чем больше модуль упругости материала, тем благоприятнее условия для формирования высокой адгезионной прочности покрытия.

В Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины разработано антикоррозионное покрытие с повышенным модулем упругости,  $E_n = 381,3 \pm 48,7$  МПа (таблица). Покрытие наносят методом кольцевой соэкструзии при температуре расплавов полимеров 443–463 К на “холодную” (до 278 К) трубу (рис. 2). Используя известное соотношение  $\beta = (\partial D / \partial T)_p$  [3], нашли, что

$$\frac{D_2}{D_1} = \exp(v\Delta T).$$

**Результаты проведения измерений модуля упругости при растяжении образцов изоляционного экструдированного покрытия**

| Номер образца | Сила, $H$ | Ширина образца, $h \cdot 10^2, \text{ м}$ | Толщина образца, $\delta \cdot 10^2, \text{ м}$ | Площадь сечения, $S \cdot 10^4, \text{ м}^2$ | Напряжение, $\sigma \cdot 10^4, \text{ Па}$ | Модуль упругости, $E, \text{ МПа}$ |
|---------------|-----------|---|---|--|---|------------------------------------|
| 1             | 51,01     | 2,10                                      | 0,33  | 0,69   | 73,58                                       | 367,9                              |
| 2             | 51,99     | 2,10                                      | 0,33  | 0,69   | 74,95                                       | 374,8                              |
| 3             | 51,99     | 2,25                                      | 0,28  | 0,63   | 82,50                                       | 412,5                              |
| 4             | 54,94     | 2,25                                      | 0,28  | 0,63   | 86,33                                       | 431,6                              |
| 5             | 51,99     | 2,20                                      | 0,25  | 0,55   | 94,18                                       | 470,9                              |
| 6             | 49,05     | 2,20                                      | 0,25  | 0,55   | 89,27                                       | 446,4                              |
| 7             | 51,99     | 2,20                                      | 0,39  | 0,86   | 60,82                                       | 304,1                              |
| 8             | 55,92     | 2,20                                      | 0,39  | 0,86   | 65,24                                       | 326,2                              |
| 9             | 51,01     | 2,20                                      | 0,39  | 0,86   | 59,45                                       | 297,2                              |

Примечание. Исходная длина  $L_0 = 25,0 \cdot 10^{-2}$  м; конечная длина  $L = 25,05 \cdot 10^{-2}$  м; удлинение  $\Delta L = 0,05 \cdot 10^{-2}$  м; относительное удлинение  $\varepsilon = 0,002$ .



Рис. 2. Нанесение покрытия

Усадка  $\left(1 - \frac{D_2}{D_1}\right) = 1 - \exp(v\Delta T)$  была рассчитана

для условий охлаждения от 463 К до  $278 \div 303$  К, при  $\beta = (1,7 \div 2,0) \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ , она составила 0,03.

Это позволило по формуле (4) оценить величину контактного давления, развиваемого при нанесении покрытия толщиной  $\delta = 0,003$  м на трубу диаметром 0,219 м,  $p = 0,313$  МПа.

Оценку величины контактного давления выполнили также, используя соотношение, полученное из анализа напряжений, возникающих при деформации двух полых цилиндров в ходе формирования тугий посадки [6]. С учетом существенного различия в модулях упругости стали ( $2 \cdot 10^5$  МПа) и покрытия ( $3,81 \cdot 10^2$  МПа) получили

$$p = \left(1 - \frac{D_2}{D_1}\right) E_n \left/ \left( \frac{(D_1 + 2\Delta)^2 + D_1^2}{(D_1 + 2\Delta)^2 - D_1^2} + \mu \right) \right. \quad (5)$$

Расчет по формуле (5) дал величину  $p = 0,306$  МПа. Близость значений, полученных в рамках различных подходов, свидетельствует о состоятельности оценки величины контактного давления на границе раздела сталь–покрытие. Отметим, величина контактного давления падает с увеличением диаметра изолируемой трубы (рис. 3). При больших диаметрах оправдан механический прижим покрытия к трубе.

Опыт нанесения разработанного покрытия при отрицательных температурах окружающей среды, длительном хранении заизолированной трубы при температуре, достигающей  $243 \div 248$  К, показал стабильность его характеристик, что хорошо согласуется с условием (1): модуль упругости материала предложенного покрытия существенно ниже критического значения  $E_{кр}$ . В то же время использование разработанного материала позволяет увеличить удельную жесткость по сравнению даже с трехслойным экструдированным покрытием на основе полиэтилена высокой плотности [5] в 1,9 раза.

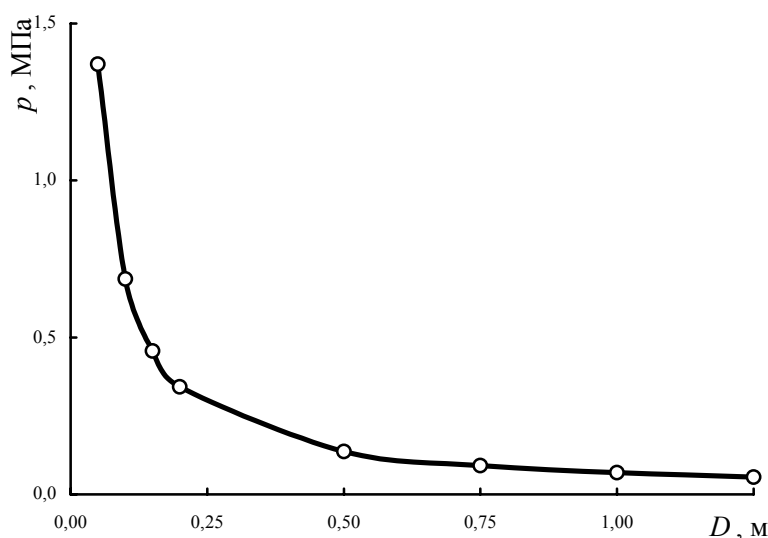


Рис. 3. Зависимость контактного давления ( $p$ ) от диаметра трубы ( $D$ )

Проведенные исследования свидетельствуют, что использование предложенного покрытия открывает возможность реализации энергосберегающего процесса изоляции стальных труб покрытием, обеспечиваю-

щим благоприятные условия для надежного адгезионного сцепления, обладающим высокой стойкостью к гофрообразованию

1. *Изоляционные материалы и покрытия для нефтепроводов и резервуаров*, Москва, ТОО "Журнал ЛКМ", 1998.
2. Петрусенко Е.В., *Территория Нефтегаз*, 2004, (1/2), ([www.neftegas.info](http://www.neftegas.info)).
3. *Энциклопедия полимеров*, в 3-х томах, Москва, Сов. энциклоп., 1972–1977.
4. Писаренко Г.С., *Сопротивление материалов*, Киев, Выща шк., 1974.
5. Петрусенко Е.В., *Территория Нефтегаз*, 2004, (4), ([www.neftegas.info](http://www.neftegas.info)).
6. Глушков Г.С., Синдеев В.А., *Курс сопротивления материалов*, Москва, Высш. шк., 1965.

Поступила в редакцию 01.03.2006 г.

## Модуль пружності – важливий параметр захисного покриття, що екструдується

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

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

Експериментально визначено модуль Юнга нового покриття, що наноситься на "холодну" трубу, розраховано контактні тиски, що створюються при його нанесенні. Показано, що збільшення модуля пружності до  $3,8 \cdot 10^2$  МПа сприяє реалізації високих експлуатаційних характеристик антикорозійного покриття.

## Modulus of elasticity as an important parameter of an extruded protective coating

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

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

Young's modulus for a new coating onto a "cold" pipe was determined experimentally, contact pressures of coating were calculated. It was revealed that an increase in the elasticity modulus up to  $3,8 \cdot 10^2$  MPa promotes implementation of high operating characteristics of an anticorrosive coat.

**Орган по сертификации продукции  
Института биоорганической химии и нефтехимии  
Национальной академии наук Украины**

**Свидетельство № UA.PN.109 от 10.09.2005 г.**

Орган по сертификации продукции Института биоорганической химии и нефтехимии (ИБОНХ) НАН Украины работает на рынке сертификационных услуг в Системе УкрСЕПРО 10 лет. Орган проводит сертификацию:

- нефтепродуктов (моторных, трансмиссионных и других масел, пластичных смазок, автомобильных бензинов, дизельного топлива, смазочно-охлаждающих жидкостей, битумов и т.п.);
- химических продуктов технического назначения (автохимии);
- лакокрасочных материалов и растворителей к ним;
- моющих средств и т.п.

Орган по сертификации располагает собственными испытательными лабораториями на базе ИБОНХ НАН Украины, оснащенными современным оборудованием. В органе работают ведущие специалисты в области нефтепереработки и нефтехимии, а также аудиторы Системы УкрСЕПРО и Европейской организации качества ЕОК.

Все перечисленное выше, а также широкая область аккредитации Органа позволяют его руководству проводить гибкую ценовую политику при работе с заказчиками. В области сертификации с нами сотрудничают фирмы из многих регионов Украины, а также целый ряд зарубежных компаний-производителей из Германии, Италии, Франции и других стран.

На сертификацию могут быть заявлены как отдельные партии продукции, так и продукция, выпускаемая серийно.

Приглашаем к взаимовыгодному сотрудничеству! Выполнение сертификационных работ в сжатые сроки и в полном соответствии с требованиями Системы УкрСЕПРО, конфиденциальность гарантируется!

*Наш адрес: 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50, ком. 138.*

*Тел/факс: (044) 552-70-59 E-mail: [sepronft@mail.ru](mailto:sepronft@mail.ru)*



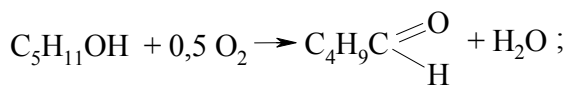
## Утилізація ізоамілового спирту – побічного продукту отримання етанолу

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, І.В. Мошковська, О.О. Мацьків

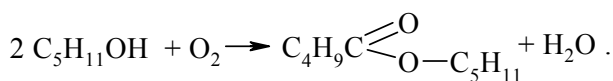
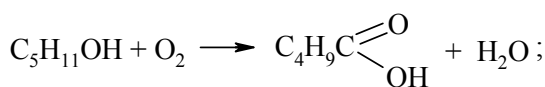
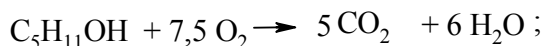
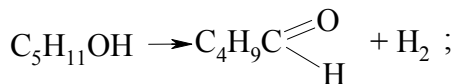
Національний університет "Львівська політехніка",  
Україна, 79013 Львів, вул. Степана Бандери, 12; факс: (0322) 74-43-00

Досліджено окиснення ізоамілового спирту в ізовалеріановий альдегід на гетерогенних оксидних Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-каталізаторах, промотованих BaCl<sub>2</sub>. Встановлено оптимальну за виходом альдегіду концентрацію промотору та оптимальні умови здійснення процесу.

Під час отримання етилового спирту бродінням крохмальної або цукристої сировини як побічний продукт утворюється так звана сивушна олія, основним компонентом якої (до 53 %) є ізоаміловий спирт (ІАС). На нашу думку, найраціональнішим методом утилізації є його окиснення в ізовалеріановий альдегід (ІВА) на відповідних оксидних або металевих каталізаторах у газовій фазі. Окиснення цього спирту на срібному каталізаторі, нанесеному на пемзу або синтетичний носій з невеликою питомою поверхнею ( $S_n < 3 \text{ м}^2/\text{г}$ ), досліджено в працях [1, 2]. Показово, що за температури 723–773 К відбуваються такі реакції:



термічного дегідрування:



У результаті перебігу цих реакцій, за наведених вище порівняно високих температур, вихід бажаного продукту (ІВА) є низьким – 60 % на пропущений спирт. Промотування Na<sub>2</sub>O (до мол. частки 1 %) срібного каталізатора, нанесеного на синтетичний носій, підвищує вихід альдегіду до 70 %.

Досліджений нами Fe:Te:Mo [1:0,85:1 (ат.)] оксидний каталізатор мав порівняно вищу ефективність у процесах окиснення спиртів до альдегідів. Наприклад, при окисненні ізоамілового спирту на цьому каталізаторі за температури 463–533 К (рис. 1) утворювалися ізоаміловий альдегід (ІМА), ізобутан і продукти повного окиснення. Метакролеїн (МА) утворювався за вищої температури (553 К). Максимальну селектив-

ність за ІМА (69 %) спостерігали в умовах досліджень при 493 К, а за ізобутиленом (39 %) – при 583 К. Селективність за ІМА та ізобутиленом знижувалась в результаті їх перетворення в МА, селективність за останнім поступово збільшувалась з підвищенням температури і досягала максимуму (66 %) при 643 К. Зниження селективності за МА при  $T > 643 \text{ К}$  пояснюється його доокисненням до оксиду вуглецю і вуглекислого газу, селективність за якими при 673 К становила 14 %. Отже, дослідження показали, що для отримання максимального виходу ІМА реакцію необхідно здійснювати за помірних температур 470–500 К, а якщо потрібно отримати МА, то за вищих – 640–650 К. Для підтвердження того, що ІМА в результаті окиснювального дегідрування може перетворюватися в МА, вивчено окиснення першого на Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-каталізаторі [1]. Встановлено, що за температури  $\geq 523 \text{ К}$  крім інших продуктів утворювався також і МА, його концентрація поступово збільшувалася із зростанням температури.

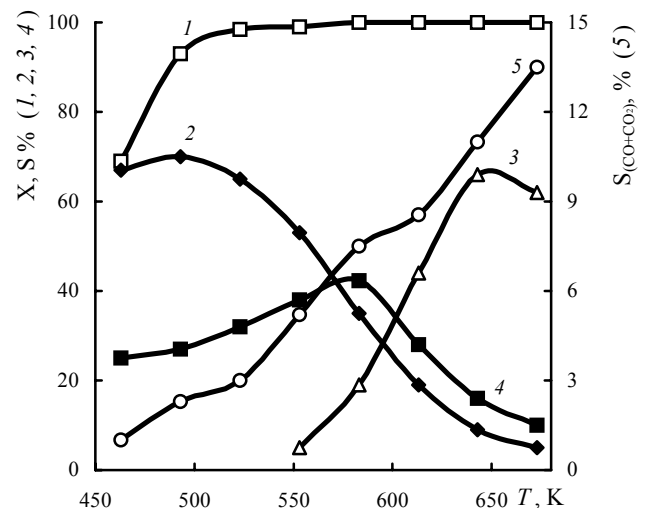
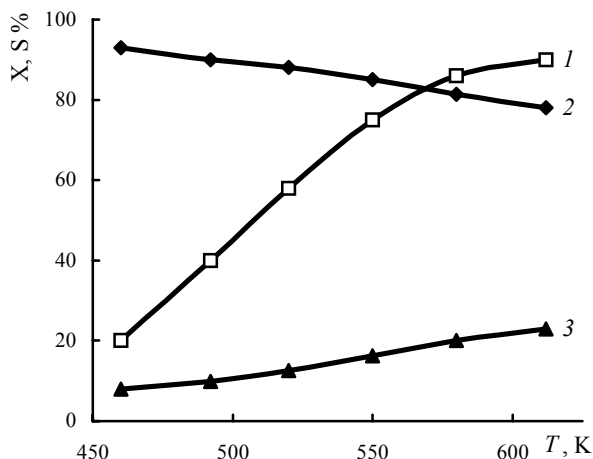


Рис. 1. Окиснення ізоамілового спирту на Fe:Te:Mo (1:0,85:1) оксидному каталізаторі. Проточна установка з імпульсною подачею реакційної суміші мол. частки 4 % ІАС у повітрі; об'єм імпульсу – 5,5 см<sup>3</sup>, швидкість потоку – 0,56 см<sup>3</sup>/с, час контакту – 2,4 с. Позначення 1–5 відповідно конверсія ІАС, селективність за ізоаміловим альдегідом, метакролеїном, ізобутиленом, СО + СО<sub>2</sub>



**Рис. 2.** Вплив температури на конверсію ІАС і селективність за ІВА при  $\tau_k = 2,4$  с на непрототованому Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub> катализаторі. Концентрація спирту в повітрі становить 6 % мол. частки; об'єм імпульсу – 5,5 см<sup>3</sup>, швидкість потоку – 0,56 см<sup>3</sup>/с. Позначення: 1 – конверсія спирту, 2 – селективність за ІВА, 3 – селективність за CO + CO<sub>2</sub>

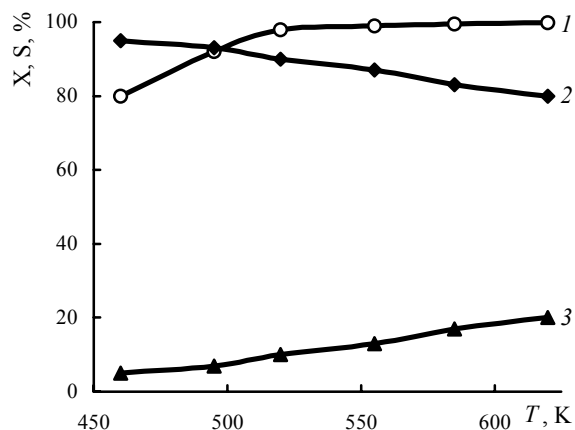
**Мета роботи** – утилізація ІАС, побічного продукту одержання етанолу.

#### Матеріали і методи дослідження

Дослідження виконано у проточній системі зі стаціонарним шаром катализатора, з імпульсною подачею реакційної суміші (мол. частка ІАС у повітрі 5 %) й повним хроматографічним аналізом продуктів реакції. Методи приготування катализаторів і проведення аналізів описано у праці [2].

#### Результати досліджень та їх обговорення

Отримані дані на непрототованому Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-катализаторі наведено на рис. 2. В умовах досліджень за температури до 613 К основними продуктами є ІВА і CO + CO<sub>2</sub>. За максимальної температури досліджень (613 К) конверсія ІАС становила 90 %. Селективність за ІВА поступово знижувалася від 93 до 78 % за рахунок утворення оксиду вуглецю і вуглекислого газу у разі підвищення температури від 463 до 613 К. У нашій праці [3] доведено, що невелика добавка BaCl<sub>2</sub> значно поліпшує каталітичні властивості Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-катализатора в реакціях окиснювального перетворення ізобутану та *n*-бутену. Тому ми дослідили вплив цього промотору на ефективність вищенаведеного катализатора в реакції окиснення ІАС. Отримані результати наведено на рис. 3–5. Видно, що промотор значно поліпшив каталітичні властивості вихідного катализатора. Підвищилися як його активність, так і селективність утворення ІВА. Так, на непрототованому катализаторі при 613 К конверсія спирту при  $\tau_k = 2,4$  с становила 90 %, а на прототованих повне перетворення спирту в



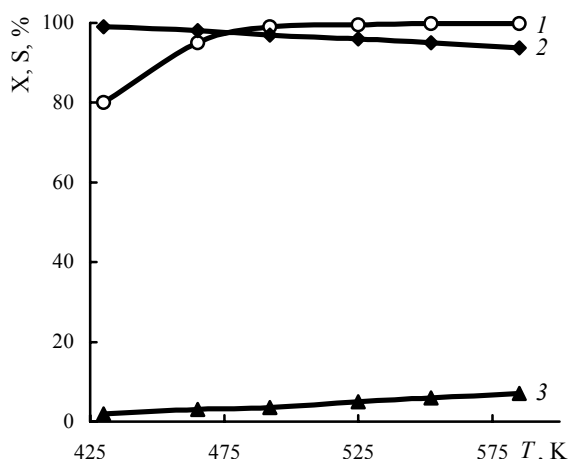
**Рис. 3.** Вплив температури на конверсію ІАС і селективність за ІВА при  $\tau_k = 2,4$  с на прототованому BaCl<sub>2</sub> катализаторі Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub> з відношенням Ba/Mo = 0,05

аналогічних умовах процесу отримано на катализаторі з відношенням BaCl<sub>2</sub>/Mo = 0,05 при  $T = 540$  К (рис. 3), а з відношенням BaCl<sub>2</sub>/Mo = 0,1 – при 490 К (рис. 4). Встановлено, що подальше збільшення концентрації BaCl<sub>2</sub> в катализаторі значно погіршує його ефективність у дослідженому процесі. Для прикладу, на катализаторі з відношенням BaCl<sub>2</sub>/Mo = 0,5 100%-ва конверсія спирту була досягнута лише при 610 К в аналогічних із попередніми умовах процесу, а селективність за ІВА становила 85 %. Це на 8 % менше, ніж на кращому за виходом ІВА катализаторі (BaCl<sub>2</sub>/Mo = 0,1).

З отриманих результатів досліджень впливу температури і часу контакту на конверсію ІАС і селективність за ІВА на цьому оптимальному за виходом ІВА катализаторі (рис. 5) видно, що оптимальними умовами слід вважати  $T = 493$  К, час контакту – 2,4 с. За цих умов вихід ІВА на поданий спирт становив 96 % (конверсія – 100 %, селективність за ІВА – 96 %, рис. 5). З наведених результатів досліджень впливу температури і часу контакту на конверсію спирту та селективність за ІВА видно, що зі збільшенням температури і часу контакту конверсія спирту зростала, а селективність за ІВА знижувалася за рахунок доокиснення альдегіду та окиснення спирту до оксиду вуглецю і вуглекислого газу.

Якщо порівняти вихід ІВА на дослідженому нами катализаторі з результатами, отриманими на срібному катализаторі [1, 2], то видно, що як вихідний Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-катализатор, так і катализатори, прототовані BaCl<sub>2</sub>, є ефективніші у цьому процесі.

По-перше, значно знижувалася температура процесу – оптимальна на катализаторі, прототованому BaCl<sub>2</sub> (BaCl<sub>2</sub>/Mo = 0,1), 493 К, а на срібному – 723–773 К; по-друге, відбувався значно більший вихід ІВА: 96 % на дослідженому катализаторі проти 60 % на срібному та 70 % на срібному, прототованому 1 % мол. частки Na<sub>2</sub>O.

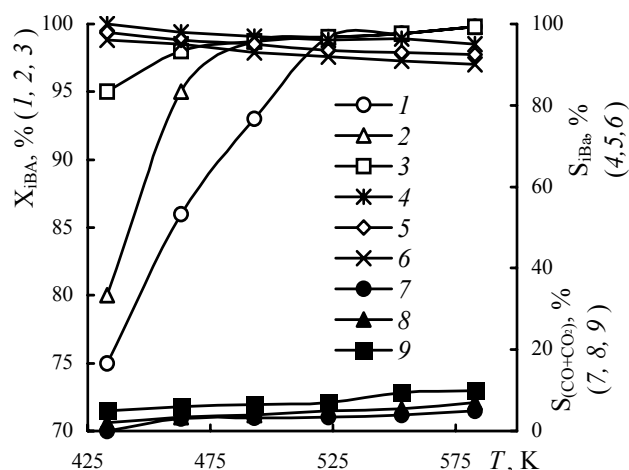


**Рис. 4.** Вплив температури на конверсію ІАС і селективність за ІВА при  $\tau_k = 2,4$  с на промотованому  $\text{BaCl}_2$  катализаторі з відношенням  $\text{Ba}/\text{Mo} = 0,1$

Вплив промотуючої домішки  $\text{BaCl}_2$  на каталітичні властивості катализатора ми пояснюємо тим, що лужноземельний елемент блокує сильні кислотні центри поверхні, на яких здійснюється незворотна хемосорбція реагуючого субстрату з утворенням продуктів повного окиснення, тобто підвищується селективність процесу, що видно з порівняння результатів, отриманих на непромотованому (рис. 2) і на промотованих (рис. 3, 4) катализаторах. Підвищення селективності промотованих катализаторів пояснюємо тим, що введений промотор створює нові активні центри активації кисню на катіоні  $\text{Ba}^{2+}$ , а також додаткові активації спирту аніонами  $\text{Cl}^-$ , що вводяться у склад катализатора. Відомо, що  $\text{BaCl}_2$  є порівняно термостабільною речовиною в умовах реакції, його температура топлення становить 1233 К [4].

Зниження активності катализатора за високих концентрацій промотору, очевидно, пов'язано з тим, що останній блокує і центри помірної кислотності поверхні, на яких відбуваються реакції парціального окиснення субстрату.

Отже, досліджений  $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализатор, промотований  $\text{BaCl}_2$  ( $\text{BaCl}_2/\text{Mo} = 0,1$ ), можна використати для утилізації ІАС окисненням до ІВА, який використовується в фармацевтичній та парфумерній промисловості.



**Рис. 5.** Вплив температури і часу контакту на конверсію ІАС (1–3) і селективність за ІВА (4–6) на катализаторі з відношенням  $\text{BaCl}_2/\text{Mo} = 0,1$ . Концентрація спирту в повітрі становить 6 % мол. частки; об'єм імпульсу –  $5,5 \text{ см}^3$ , швидкість потоку –  $0,56 \text{ см}^3/\text{с}$ . Позначення: 1, 4, 7 –  $\tau_k = 1,2$  с; 2, 5, 8 –  $\tau_k = 2,4$  с; 3, 6, 9 –  $\tau_k = 3,6$  с, 7–9 – селективність за  $\text{CO} + \text{CO}_2$

**Висновки.** Запропоновано ефективний катализатор для окиснення ІАС до ІВА з виходом останнього 96 % на пропущений спирт. Досліджено вплив промотору  $\text{BaCl}_2$  на каталітичні властивості  $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализатора. Встановлено оптимальну концентрацію промотору в катализаторі, що дорівнює  $\text{BaCl}_2/\text{Mo} = 0,1$ . Вивчено вплив температури та часу контакту на конверсію ІАС й селективність за альдегідом. Встановлено оптимальні умови процесу, в яких конверсія спирту дорівнює 100 %, а селективність за ІВА – 96 %.

1. Жизневський В.М., Гуменецкий В.В., Павлишин Ю.І., *Катализ і нафтохімія*, 2003, (12), 74–77.
2. Жизневський В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., *Журн. физ. химии*, 1999, **73** (8), 1366–1370.
3. Жизневський В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В. и др., *Вопр. химии и хим. технологий*, 2001, (3), 53–57.
4. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф., *Краткий справочник по химии*, Киев, Наук. думка, 1987.

Надійшла до редакції 15.06.2005 р.

## Утилізація ізоамилового спирта – побочного продукта получения етанола

В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, И.В. Мошковская, О.О. Мацькив

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

Исследовано окисление изоамилового спирта в изовалериановый альдегид на гетерогенных оксидных  $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализаторах, промотированных  $\text{BaCl}_2$ . Установлена оптимальная по выходу альдегида концентрация промотора и оптимальные условия проведения процесса.

## Utilization of isoamylic alcohol as an ethanol production by-product

*V.M. Gyznevskiy, V.V. Humenetskiy, I.V. Moshkovska, O.O. Mackiv*

*The National University "Lvivska Polytechnica",  
S. Bandery, 12, Lviv 79013, Ukraine; Fax: (0322) 74-43-00*

Isoamylic alcohol formation into isovalerianic aldehyde over heterogeneous Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub> catalysts promoted with BaCl<sub>2</sub> was investigated. An optimal concentration of promoter in terms of aldehyde output and optimal process conditions were established.

**Реклама Киселева**

## Газофазне окиснення ізобутилового спирту на Fe–Te–Mo-оксидному каталізаторі

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, О.О. Мацьків, В.В. Івасів

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

Досліджено вплив промотуючих домішок нітратів  $Mg^{2+}$  і  $Ba^{2+}$ , а також  $BaCl_2$  на каталітичні властивості Fe–Te–Mo– $O_x$ -каталізатора окиснення ізобутилового спирту до метакролеїну. Встановлено, що кращим промотором за виходом метакролеїну є  $BaCl_2$ . Доведено, що активність і селективність промотованого каталізатора корелюють з електронегативністю та радіусом іона промотору  $Me^{2+}$ : чим вища електронегативність та менший радіус іона, тим активніший і менш селективний промотований каталізатор. Найбільш активним й селективним є каталізатор, промотований  $BaCl_2$ . Передбачається, що у цьому випадку аніони хлору, введені до складу каталізатора, беруть участь у стадії відщеплення протона від ізобутилену з утворенням  $\pi$ -алільного радикала – першої стадії процесу окиснення ізобутилену до метакролеїну.

Метакрилова кислота (МАК) та її похідні є цінними мономерами хімічної промисловості. Полімери та сополімери на їх основі мають високі експлуатаційні властивості, характеризуються прозорістю, механічною міцністю і стійкістю до старіння, тому широко застосовуються у виробництві органічного скла, світлооптичної техніки, лакофарбових матеріалів, клеїв й інших цінних продуктів, які знаходять застосування в різноманітних галузях промисловості: текстильній, шкіряній, лакофарбовій, машинобудівній, літакобудівній тощо.

Найперспективнішим методом отримання МАК є каталітичне окиснення ізобутилену або третбутилового спирту (ТБС) у дві стадії – спочатку до метакролеїну (МА), а потім до МАК. Широкий розвиток цього процесу стримується недостатньою кількістю вихідної сировини. Відомо, що значні кількості ізобутилену витрачаються на отримання високооктанової домішки до бензинів – метилтретбутилового етеру [1], світове виробництво якого зростає з кожним роком. Наприклад, у 1985 р. в усьому світі виробили 2,5 млн т, в 1991 р. – 21 млн т. Зростання виробництва у США становить 25 % за рік. Тому пошук нових джерел сировини для виробництва метакрилатів є актуальною проблемою.

Одним із джерел одержання МАК може бути ізобутиловий спирт (ІБС) – відпадок спиртового виробництва та деяких інших процесів. Під час його окиснення повітрям на Fe–Te–Mo– $O_x$ -каталізаторі утворюються ізомасляний альдегід (ІМА), ізобутилен, МА й інші продукти.

Максимальний вихід ІМА спостерігали при 490–500 К, за вищих температур відбувалося його окиснювальне дегідрування до МА. Селективність за останнім у разі оптимальних умов 643 К і тривалості контакту ( $\tau_k$ ) 3,6 с досягло 68,5 % (таблиця). Промотування Fe–Te–Mo– $O_x$  (1:0,85) каталізатора невеликими кількостями лужноземельних елементів поліпшило його каталітичні властивості в реакції окиснення ізобутилену до МА [2].

Мета роботи – вивчити вплив домішок магнію та барію на каталітичні властивості цього каталізатора в реакції окиснення ІБС.

Методика приготування каталізаторів наведена у праці [3], а хроматографічного аналізу продуктів реакції – [4].

### Експериментальна частина

Каталітичні властивості каталізаторів досліджували у проточній системі з імпульсною подачею реагентів. Вивчено вплив температури і часу контакту на вихідному каталізаторі і каталізаторах, промотованих катіонами  $Mg^{2+}$  та  $Ba^{2+}$ , з оптимальною для окиснення ізобутилену до МА концентрацією промотору [2]. Отримані результати досліджень наведені в таблиці.

### Обговорення результатів експериментів

З таблиці видно, що на усіх досліджених каталізаторах утворювалися ізобутилен, ІМА, МА, СО і  $CO_2$ . Практично повна конверсія ІБС отримана при 543 К, а за нижчих температур основними продуктами реакції є ізобутилен і ІМА. Концентрація останнього зі збільшенням температури (> 523 К) поступово знижувалася внаслідок його окиснювального дегідрування до МА, який з'являвся у продуктах реакції при  $\geq 553$  К і його концентрація поступово зростала. Селективність за ізобутиленом досягала максимуму при 583 К. Очевидно, за цієї температури починаються реакції окиснення ізобутилену та окиснювального дегідрування ІМА в МА. Концентрація продуктів повного окиснення збільшувалася з підвищенням температури. Вказані закономірності характерні для усіх досліджених каталізаторів.

Якщо порівняти результати, отримані на вихідному Fe–Te–Mo– $O_x$ -каталізаторі ( $K_{T1}$ ), і на каталізаторі, промотованому  $Mg(NO_3)_2$ , у співвідношенні (атомне)  $Mg/Mo = 0,1$ , який є оптимальним для окиснення ізобутилену до МА [2], можна дійти висновку, що додавання до каталізатора нітрату магнію дещо гальмує

Окиснення ізобутилового спирту на вихідному катализаторі Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> (КТ<sub>1</sub>) і катализаторах, промотованих солями Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (КТ<sub>2</sub>); Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (КТ<sub>3</sub>); BaCl<sub>2</sub> (КТ<sub>4</sub>); V<sub>n</sub> = 0,56 см<sup>3</sup>/с, V<sub>imp</sub> = 12,5 см<sup>3</sup>, мольна частка ІБС у повітрі 5 %

| Номер КТ<br>Me/Mo(ат.)  | Т К   | τ <sub>к</sub> с. | X <sub>ІБС</sub> % | Селективність, %   |                    |                    |                    |     |
|---|---|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----|
|   |   |                   |                    | CO+CO <sub>2</sub> | CO+CO <sub>2</sub> | CO+CO <sub>2</sub> | CO+CO <sub>2</sub> |     |
| КТ <sub>1</sub><br>Fe-Te-Mo =<br>= 1:0,85:1                         | 463   | 1,2               | 69,50              | 0,7                | 31,2               | 63,4               | 0                  |     |
|   |   | 2,4               | 77,70              | 1,2                | 32,2               | 66,6               | 0                  |     |
|   |   | 3,6               | 82,30              | 1,4                | 33,6               | 65,1               | 0                  |     |
|   | 493   | 1,2               | 85,00              | 2,5                | 25,5               | 67,5               | 0                  |     |
|   |   | 2,4               | 91,90              | 2,8                | 25,6               | 68,6               | 0                  |     |
|   |   | 3,6               | 94,30              | 3,0                | 28,5               | 62,9               | 0                  |     |
|   | 523   | 1,2               | 96,40              | 3,5                | 31,5               | 65,6               | 0                  |     |
|   |   | 2,4               | 97,50              | 3,4                | 31,2               | 65,3               | 0                  |     |
|   |   | 3,6               | 98,40              | 3,9                | 34,3               | 61,7               | 0                  |     |
|   | 553   | 1,2               | 100                | 5,4                | 38,5               | 52,0               | 4,1                |     |
|   |   | 2,4               | 100                | 5,6                | 36,3               | 53,0               | 5,1                |     |
|   |   | 3,6               | 100                | 5,7                | 41,5               | 45,2               | 7,6                |     |
|   | 583   | 1,2               | 100                | 6,9                | 39,4               | 34,2               | 19,5               |     |
|   |   | 2,4               | 100                | 7,8                | 38,5               | 35,2               | 18,5               |     |
|   |   | 3,6               | 100                | 7,9                | 42,2               | 27,7               | 22,2               |     |
|   | 613   | 1,2               | 100                | 8,0                | 27,8               | 17,8               | 45,4               |     |
|   |   | 2,4               | 100                | 9,6                | 28,2               | 18,8               | 44,4               |     |
|   |   | 3,6               | 100                | 9,7                | 31,7               | 10,7               | 47,9               |     |
|   | 643   | 1,2               | 100                | 9,7                | 15,0               | 10,0               | 65,4               |     |
|   |   | 2,4               | 100                | 9,8                | 15,7               | 8,2                | 66,3               |     |
|   |   | 3,6               | 100                | 10,9               | 18,6               | 3,0                | 68,5               |     |
|   | 673   | 1,2               | 100                | 12,5               | 14,0               | 9,9                | 63,4               |     |
|   |   | 2,4               | 100                | 13,0               | 18,6               | 6,0                | 62,4               |     |
|   |   | 3,6               | 100                | 13,2               | 17,0               | 3,5                | 66,3               |     |
|   | КТ <sub>2</sub><br>Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Mo =<br>= 0,1 | 463               | 1,2                | 49,9               | 1,8                | 42,7               | 55,4               | –   |
|   |   |                   | 2,4                | 62,8               | 1,9                | 43,7               | 55,3               | –   |
|   |   |                   | 3,6                | 72,9               | 2,5                | 38,1               | 50,5               | –   |
| 493   |   | 1,2               | 78,6               | 2,8                | 43,4               | 53,7               | –                  |     |
|   |   | 2,4               | 86,5               | 3,0                | 42,8               | 53,1               | –                  |     |
|   |   | 3,6               | 91,4               | 3,3                | 42,2               | 52,7               | –                  |     |
| 523   |   | 1,2               | 92,9               | 3,6                | 42,5               | 51,3               | 2,7                |     |
|   |   | 2,4               | 96,4               | 3,6                | 42,0               | 48,7               | 5,7                |     |
|   |   | 3,6               | 99,6               | 3,7                | 37,4               | 53,0               | 5,8                |     |
| 553   |   | 1,2               | 100                | 5,5                | 37,0               | 45,0               | 12,5               |     |
|   |   | 2,4               | 100                | 5,6                | 33,4               | 44,0               | 18,0               |     |
|   |   | 3,6               | 100                | 5,7                | 32,1               | 37,0               | 24,0               |     |
| 583   |   | 1,2               | 100                | 6,7                | 21,7               | 29,8               | 42,8               |     |
|   |   | 2,4               | 100                | 6,9                | 21,7               | 24,8               | 44,6               |     |
|   |   | 3,6               | 100                | 7,0                | 20,6               | 23,7               | 47,7               |     |
| 613   |   | 1,2               | 100                | 8,2                | 8,7                | 18,3               | 64,8               |     |
|   |   | 2,4               | 100                | 8,4                | 4,8                | 17,3               | 69,5               |     |
|   |   | 3,6               | 100                | 9,1                | 5,4                | 17,3               | 68,2               |     |
| КТ <sub>3</sub><br>Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Mo =<br>= 0,1 |   | 463               | 1,2                | 38,0               | 1,6                | 37,0               | 61,4               | –   |
|   |   |                   | 2,4                | 58,0               | 1,7                | 46,5               | 51,8               | –   |
|   |   |                   | 3,6                | 70,0               | 1,9                | 46,4               | 51,6               | –   |
|   |   | 493               | 1,2                | 72,3               | 3,6                | 38,0               | 58,4               | –   |
|   |   |                   | 2,4                | 83,4               | 3,8                | 39,1               | 57,1               | –   |
|   |   |                   | 3,6                | 90,9               | 4,0                | 41,8               | 54,2               | –   |
|   |   | 523               | 1,2                | 92,3               | 4,3                | 41,5               | 52,3               | 1,9 |
|   |   |                   | 2,4                | 95,0               | 4,5                | 42,7               | 50,8               | 2,0 |
|   |   |                   | 3,6                | 98,7               | 4,7                | 40,7               | 47,3               | 2,0 |
|   | 553   | 1,2               | 98,6               | 5,9                | 36,0               | 40,4               | 17,7               |     |
|   |   | 2,4               | 99,4               | 6,1                | 36,8               | 39,1               | 18,2               |     |
|   |   | 3,6               | 99,8               | 6,5                | 37,0               | 38,0               | 18,5               |     |

Закінчення таблиці

| Номер Кт<br>Me/Mo(ат.)                         | Т К | $\tau_k$ с. | $X_{\text{ИБС}} \%$ | Селективність, %   |                    |                    |                    |
|--|-----|-------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|  |     |             |                     | CO+CO <sub>2</sub> | CO+CO <sub>2</sub> | CO+CO <sub>2</sub> | CO+CO <sub>2</sub> |
|  | 583 | 1,2         | 100                 | 7,5                | 22,0               | 23,0               | 47,5               |
|  |     | 2,4         | 100                 | 7,7                | 22,6               | 21,7               | 48,0               |
|  |     | 3,6         | 100                 | 8,2                | 19,6               | 22,7               | 49,5               |
|  | 613 | 1,2         | 100                 | 8,5                | 12,0               | 15,0               | 64,5               |
|  |     | 2,4         | 100                 | 8,7                | 12,4               | 13,6               | 65,3               |
|  |     | 3,6         | 100                 | 8,9                | 12,0               | 12,6               | 66,4               |
|  | 643 | 1,2         | 100                 | 10,0               | 7,7                | 11,1               | 70,7               |
|  |     | 2,4         | 100                 | 11,0               | 7,5                | 9,5                | 71,8               |
|  |     | 3,6         | 100                 | 12,0               | 6,5                | 9,0                | 72,7               |
| 673  | 1,2 | 100         | 16,9                | 6,7                | 10,6               | 65,8               |                    |
|  | 2,4 | 100         | 18,1                | 6,1                | 8,0                | 66,8               |                    |
|  | 3,6 | 100         | 18,7                | 5,6                | 7,5                | 67,2               |                    |
| Кт <sub>4</sub><br>BaCl <sub>2</sub> /Mo = 0,1 | 463 | 1,2         | 51,2                | 1,2                | 43,8               | 55,0               | –                  |
|  |     | 2,4         | 65,8                | 1,5                | 33,1               | 65,4               | –                  |
|  |     | 3,6         | 76,9                | 1,6                | 39,7               | 58,7               | –                  |
|  | 493 | 1,2         | 78,6                | 2,9                | 43,3               | 53,8               | –                  |
|  |     | 2,4         | 86,5                | 3,1                | 43,2               | 53,7               | –                  |
|  |     | 3,6         | 91,4                | 3,3                | 39,0               | 57,7               | –                  |
|  | 523 | 1,2         | 91,9                | 3,6                | 42,1               | 52,0               | 2,3                |
|  |     | 2,4         | 97,4                | 3,8                | 42,0               | 51,5               | 2,4                |
|  |     | 3,6         | 98,6                | 4,0                | 43,7               | 50,0               | 2,3                |
|  | 553 | 1,2         | 100                 | 4,0                | 39,0               | 45,0               | 12,0               |
|  |     | 2,4         | 100                 | 6,0                | 35,0               | 45,0               | 14,0               |
|  |     | 3,6         | 100                 | 6,3                | 34,0               | 40                 | 19,7               |
|  | 583 | 1,2         | 100                 | 6,4                | 39,7               | 26,8               | 26,9               |
|  |     | 2,4         | 100                 | 6,7                | 39,4               | 27,0               | 26,9               |
|  |     | 3,6         | 100                 | 7,1                | 17,0               | 23,0               | 52,9               |
|  | 613 | 1,2         | 100                 | 7,9                | 13,9               | 18,3               | 59,9               |
|  |     | 2,4         | 100                 | 8,2                | 14,6               | 16,3               | 60,9               |
|  |     | 3,6         | 100                 | 8,4                | 9,0                | 13,0               | 69,6               |
| 643  | 1,2 | 100         | 9,2                 | 7,1                | 13,1               | 70,6               |                    |
|  | 2,4 | 100         | 9,4                 | 6,9                | 10,1               | 73,6               |                    |
|  | 3,6 | 100         | 10,1                | 5,2                | 8,1                | 76,6               |                    |
| 673  | 1,2 | 100         | 14,3                | 8,0                | 10,4               | 69,3               |                    |
|  | 2,4 | 100         | 18,7                | 5,5                | 8,4                | 67,3               |                    |
|  | 3,6 | 100         | 23,4                | 4,5                | 6,6                | 66,5               |                    |

Примітка. У продуктах реакції спостерігали сліди ацетону, н. масляного і оцтового альдегідів та оцтової кислоти;  
К<sub>т</sub> – катализатор.

реакції глибокого окиснення, підвищує його активність в реакції окиснення ізобутилену. Наприклад, при 613 К селективність за олефіном на вихідному катализаторі при  $\tau_k = 3,6$  с становила 31,7 %, а на Кт<sub>2</sub> за відповідних умов – 5,4 % (таблиця). Отже, на останньому катализаторі більша кількість ізобутилену перетворилася в МА, селективність за МА зросла з 47,9 до 68,2 %.

Максимальна селективність за МА на вихідному катализаторі становила 68,5 % ( $T = 643$  К,  $\tau_k = 3,6$  с), а на промотованому Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 69,5 % ( $T = 613$  К,  $\tau_k = 2,4$  с). З подальшим підвищенням температури селективність за МА знижувалася.

Заміна нітрату магнію на нітрат барію (Кт<sub>3</sub>) збільшувала селективність за МА (таблиця). Максимальна селективність на катализаторі, промотованому

Va(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 72,7 % отримана при 643 К і  $\tau_k = 3,6$  с (таблиця). Ще кращі результати показав катализатор, промотований хлоридом барію (Кт<sub>4</sub>), на якому максимальна селективність за МА дорівнювала 76,6 % при  $T = 643$  К і  $\tau_k = 3,6$  с (таблиця). Позитивний вплив термостабільних солей барію (BaSO<sub>4</sub> і BaCl<sub>2</sub>) як промоторів катализаторів парціального окиснення бутенів відмічено також у праці [5]. Встановлено, що за ефективністю (вплив на конверсію та селективність) їх можна розташувати у такий ряд: BaCl<sub>2</sub> > BaSO<sub>4</sub> > Va(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, який збігається з рядом, отриманим у нашій роботі: BaCl<sub>2</sub> > Va(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Таким чином, дослідження показали, що в реакції окиснення ізобутилену кращим за виходом МА серед досліджених катализаторів є контакт, промотований

$\text{BaCl}_2$ , з відношенням  $\text{Ba}/\text{Mo} = 0,1$ , за оптимальних умов процесу  $T = 643 \text{ K}$  і  $\tau_k = 3,6 \text{ с}$ . За цих умов конверсія ізобутилену становить 100 %, а вихід на поданий спирт – МА – 76,6 % ізобутилену, ІМА – 8,1, ізобутен – 5,2,  $\text{CO} + \text{CO}_2$  – 10,1 %. Підвищення температури до 673 K знижувало селективність за МА внаслідок утворення значної кількості продуктів глибокого окиснення. Позитивний вплив лужноземельних іонів на каталітичні властивості  $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализатора, очевидно, пов'язаний з утворенням на поверхні додаткових активних центрів активації кисню, що прискорює стадію реокиснення поверхневих активних центрів, яка, як показано у праці [6], є лімітуючою на вихідному катализаторі. Швидкість реакції за концентрації ізобутилену  $>P_{\min}$  залежить лише від концентрації кисню, а реакція перебігає за стадійним окисно-відновним механізмом. У праці Е. Двончової [2] детально досліджено механізм впливу іонів  $\text{Mg}^{2+}$  на каталітичні властивості  $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализатора окиснення ізобутилену до МА. Показано, що промотор блокує сильні кислотні центри поверхні незворотної хемосорбції олефіну і продуктів парціального окиснення та підвищує рухливість як поверхневого, так і ґраткового кисню, створює додаткові основні центри його активації, що підвищує селективність за МА та швидкість реакції.

Досліджено [7] вплив лужних елементів на каталітичні властивості  $\text{Mo}-\text{Bi}-\text{FeO}_x$ -катализатора окиснення ізобутилену до МА. Встановлено, що селективність процесу залежить як від радіуса іона (чим він більший, тим вища селективність), так і від концентрації промотору, атомна частка оптимальної кількості якої становить 0,1–0,15 %. Зі зростанням радіуса іону від літія до цезія збільшувалась селективність, що, на думку авторів, пов'язано зі зміною дисперсності утворених фаз: чим вища дисперсність, тим активніший катализатор.

Лужні елементи впливають на каталітичні властивості солей фосфорно-молібденових гетерополикислот (ГПК) в реакції окиснення МА до МАК [8]. Конверсія МА знижувалась у такій послідовності:  $\text{K} > \text{Li} > \text{Cs} >> \text{Na}$ , а селективність за МАК у такій:  $\text{Cs} > \text{K} = \text{Li} > \text{Na}$ .

Авторами встановлено, що у солях цезію і калію зв'язок  $\text{Mo}=\text{O}$  є нуклеофільнішим, ніж у натрієвій солі. Згідно з одержаними результатами, натрієві солі координують іони лише зі зв'язком  $\text{Mo}=\text{O}$ , а калій і цезій можуть взаємодіяти також і з містковим киснем. У цьому полягає різниця їх каталітичної активності.

Є. Хабер і Є. Молчарська у праці [9] пов'язують зміну адсорбційних і відповідно каталітичних властивостей з потенціалом іонізації катіона молібдену: чим він менший, тим більше кисню адсорбується на поверхні катализатора.

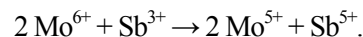
Таким чином, зміну властивостей досліджених нами катализаторів можна пов'язати з електронегативністю, потенціалом іонізації та розміром катіона промотору  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{Ba}^{2+}$ .

Відомо [10], що електронегативність і потенціал

іонізації для лужноземельних катіонів знижуються від  $\text{Mg}^{2+}$  до  $\text{Ba}^{2+}$ , а радіус іона, навпаки, зростає. Аналізуючи отримані нами результати на катализаторах, промотованих  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{K}_{\text{T}_2}$ ) та  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{K}_{\text{T}_3}$ ), можна дійти висновку, що активність катализатора (за конверсією) зростає від  $\text{Ba}^{2+}$  до  $\text{Mg}^{2+}$ , тобто зі збільшенням електронегативності чи потенціалу іонізації та зменшенням радіуса іона, а селективність в однакових умовах ( $T = 643 \text{ K}$  і  $\tau_k = 3,6 \text{ с}$ ), навпаки, зменшується від 72,7 ( $\text{K}_{\text{T}_3}$ ) до 64,1 % ( $\text{K}_{\text{T}_2}$ ). Конверсія спирту при 553 K на катализаторі, промотованому  $\text{Mg}^{2+}$ , при всіх досліджених  $\tau_k$  становила 100 %, а на промотованому  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , залежно від  $\tau_k$  змінювалася від 98,6 до 99,8 %.

Отже, чим більша електронегативність лужноземельного елемента, тим більша активність промотованого катализатора і тим менша його селективність за МА. Таким чином, остання зростає зі збільшенням радіуса іона  $\text{Me}^{2+}$  лужноземельного елемента. Ці висновки збігаються з результатами, отриманими в попередніх працях [7, 8] для лужних промоторів [7] або лужних солей ГПК [8]. Якщо порівняти отримані нами результати з працею [9], в якій показано, що чим менший потенціал іонізації катіона молібдату, тим більше адсорбується кисню на поверхні катализатора, можна вважати, що зі збільшенням концентрації кисню на поверхні селективність процесу за продуктами неповного окиснення має зменшуватись, що ми й спостерігаємо у наших дослідженнях.

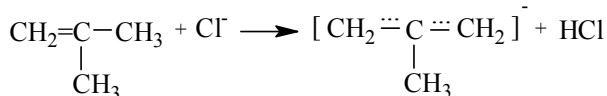
З патентних джерел відомо, що в деяких процесах окиснення промоторами використовують хлориди або сульфати лужних чи лужноземельних елементів, які дають кращі результати порівняно з оксидами. Наприклад, у праці [11] показано, що під час окиснення МА до МАК на  $\text{K}_{0,5}\text{P}_{1,2}\text{Mo}_{12}\text{Sb}_1\text{O}_x$ -катализаторі, при виготовленні якого використовували замість оксидів  $\text{Sb}$  ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$  або  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) розчин  $\text{SbCl}_3$  в  $\text{HCl}$ , що значно збільшуються активності і селективності одержаного катализатора. Автор вважає, що роль  $\text{SbCl}_3$  полягає в тому, що він частково відновлює  $\text{Mo}^{6+}$  до  $\text{Mo}^{5+}$  в кислому середовищі:



Радіус  $\text{Sb}^{5+}$  однаковий з радіусом  $\text{Mo}^{6+}$  (62 нм) [10], тому він може ізоморфно замінити  $\text{Mo}^{6+}$  в комірниці Кеггіна ГПК, при цьому утворюється дефектна структура, яка впливає на активність катализатора. У нашому випадку таку ж роль може виконувати телур. По-перше, він може бути центральним атомом ГПК і, крім того, іон  $\text{Te}^{6+}$  має радіус, близький до радіуса  $\text{Mo}^{6+}$  і дорівнює 0,56 нм, тому може замінити  $\text{Mo}^{6+}$  з радіусом 0,62 нм.

Роль аніону  $\text{Cl}^-$ , що вводиться в катализатор, на нашу думку, полягає в тому, що він сприяє стадії відщеплення водню від молекули ізобутилену з утворенням  $\pi$ -алільного радикала (перша стадія утворення МА):





Якщо порівняти каталітичні властивості каталізаторів, промотованих  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{Kt}_3$ ), який переходить в умовах реакції у  $\text{BaO}$ , та  $\text{BaCl}_2$  ( $\text{Kt}_4$ ), що є термічностабільним за цих умов, видно (таблиця), що  $\text{BaCl}_2$  як промотор дає кращі результати. Він є активнішим при 553 К, ступінь перетворення спирту на ньому становить 100 %, а на промотованому  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  залежно від тривалості контакту змінюється від 98,6 до 99,8 %. Катализатор, промотований  $\text{BaCl}_2$ , є і селективнішим за МА. В оптимальних умовах ( $T = 643 \text{ K}$  і  $\tau_k = 3,6 \text{ c}$ ) селективність за МА на ньому становить 76,6 % порівняно з 72,7 % на ( $\text{Kt}_3$ ) (таблиця).

**Висновки.** Встановлено, що промотуючі добавки до  $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализатора лужноземельних катіонів  $\text{Mg}^{2+}$  або  $\text{Ba}^{2+}$  поліпшують його каталітичні властивості в реакції окиснення ізобутилену до МА.

Активність і селективність промотованого катализатора корелюють з електронегативністю, потенціалом іонізації та радіусом іона  $\text{Me}^{2+}$ : чим вища електронегативність та менший радіус іона, тим більш активним і менш селективним є промотований катализатор.

Заміна нітрату промотору на його хлорид у випадку катализатора з добавкою  $\text{Ba}^{2+}$  підвищує його активність і селективність. Передбачається, що аніон  $\text{Cl}^-$  бере участь у стадії відщеплення протону від ізобутилену з утворенням  $\pi$ -алільного радикала.

1. Лебедев Н.Н., Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, Москва, Химия, 1988.

2. Двонцова Э., Модифицирование катализаторов окисления изобутилена, Автореф. дис... канд. хим. наук, Львів, ЛПП, 1988.

3. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В., Журн. физ. химии, 2001, 75 (10), 1782–1786.

4. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., Там же, 1999, 73 (10), 1366–1370.

5. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В., Праці наук. тов-ва ім. Шевченка, Хемія і біохемія, 2002, (9), 31–37.

6. Жизневский В.М., Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов, Автореф. дис... докт. хим. наук, Москва, МХТИ им. Менделеева, 1982.

7. Кутырев М.Ю., Марголис Л.Я., Пробл. кинетики и катализа, 1985, (19), 58–72.

8. Староверова И.Н., Кутырев М.Ю., Кинетика и катализ, 1986, 27, (3), 691–697.

9. Хабер Е., Мелчарска Э., Журн. физ. химии, 1979, 53, (вып. 11), 2909–2914.

10. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф., Краткий справочник химика, Киев, Наук. думка, 1987.

11. Рыбкин А.Э., Гетерогенно-каталитическое окисление метакролеина в метакриловую кислоту, Автореф. дис... канд. техн. наук, 1992.

Надійшла до редакції 06.01.2005 р.

## Газофазное окисление изобутилового спирта на Fe–Te–Mo-оксидном катализаторе

В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, О.О. Мацькив, В.В. Ивасив

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

Исследовано влияние промотирующих добавок нитратов  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{Ba}^{2+}$ , а также  $\text{BaCl}_2$  на каталитические свойства  $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализатора окисления изобутилового спирта в метакролеин. Установлено, что лучшим промотором по выходу метакролеина есть  $\text{BaCl}_2$ . Доказано, что активность и селективность промотированного катализатора коррелирует с электроотрицательностью и радиусом иона промотора  $\text{Me}^{2+}$ : чем выше электроотрицательность и меньше радиус иона, тем активнее и менее селективный промотированный катализатор. Самым активным и селективным является катализатор, промотированный  $\text{BaCl}_2$ . Предполагается, что в этом случае анионы хлора, введенные в состав катализатора, принимают участие в стадии отщепления протона от изобутилена с образованием  $\pi$ -алільного радикала – первой стадии процесса окисления изобутилена в метакролеин.

## Gas-phase oxidation of isobutylic alcohol over Fe–Te–Mo–oxide catalyst

*V.M. Gyznevskiy, V.V. Humenetskiy, O.O. Macjkiv, V.V. Ivasiv*

*The National University "Lvivska Polytechnica",  
S. Bandery, 12, Lviv 79013, Ukraine; Fax: (0322) 74-43-00*

An effect of promoting additives of  $Mg^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  nitrates just as  $BaCl_2$  on catalytic properties of Fe–Te–Mo– $O_x$ -catalyst used for isobutylic alcohol oxidation into methacrolein was examined. It was established that  $BaCl_2$  is the best promoter in terms of methacrolein output. The promoted catalyst activity and selectivity are proved to correlate with electronegativity and  $Me^{2+}$  ion radius: the higher electronegativity and the shorter ion radius has  $Me^{2+}$ , the more active and less selective is the catalyst. The most active and selective catalyst is the one promoted with  $BaCl_2$ . It is envisaged that in this case chlorine anions introduced into the catalyst participate in the stage of proton separation from isobutylene with  $\pi$ -allylic radical formation which is the first stage of isobutylene oxidation into methacrolein.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України  
**ВИПРОБУВАЛЬНА ЛАБОРАТОРІЯ НАФТОПРОДУКТІВ**  
акредитована національним агентством з акредитації України  
за технічною комплектацією та незалежністю

1. Сертифікація нафтопродуктів.
2. Випробування паливно-мастильних матеріалів:
  - автомобільних бензинів;
  - дизельних палив;
  - мазутів;
  - олив моторних (дизельних, універсальних, індустріальних тощо);
  - мастильно-охолоджуючих технологічних рідин з наданням паспорта якості (термін виконання до 3 діб).
3. Кваліфікований відбір проб нафтопродуктів.
4. Визначення кількості нафтопродуктів у залізних цистернах і резервуарах.

Наша адреса: 02660 Київ, Харківське шосе, 50  
Тел./факс 559-71-30

## Комплекс $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ в катализе обрыва цепей окисления бензилового спирта

Г.А. Ковтун<sup>а</sup>, Т.М. Каменева<sup>а</sup>, В.В. Павлицук<sup>б</sup>, К.С. Гавриленко<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 физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,  
Украина, 03028 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 525-62-16

Обнаружен каталитический эффект трехъядерного комплекса  $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  в процессе обрыва цепей окисления бензилового спирта. Измерена константа скорости взаимодействия бензилпероксильных радикалов с исследуемым комплексом  $k_{\text{РОН}} = (5,6 \pm 0,4) \cdot 10^5 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 50 °С.

Координационные соединения переходных металлов зарекомендовали себя как перспективные ингибиторы свободно радикальных реакций с участием пероксильных радикалов [1–4]. Полиядерные комплексы металлов мало изучены в этом аспекте, хотя наличие в полиядерном каркасе нескольких металлоцентров позволяет надеяться на более высокую активность в реакции ингибирования радикальных процессов благодаря кооперативному действию нескольких ионов металлов [1, 4].

В данной работе обнаружен катализ обрыва цепей окисления бензилового спирта трехъядерным комплексом  $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  (I).

### Экспериментальная часть

Синтез и строение комплекса (I) (рис. 1) описаны в работе [5]. Методика кинетических измерений и обработка экспериментальных данных подробно приведены в книге [6]. Бензиловый спирт (ROH) очищали от возможных ингибирующих примесей методом пропускания через колонку с активированным оксидом алюминия в среде аргона с последующей дистилляцией в вакууме (90 °С).

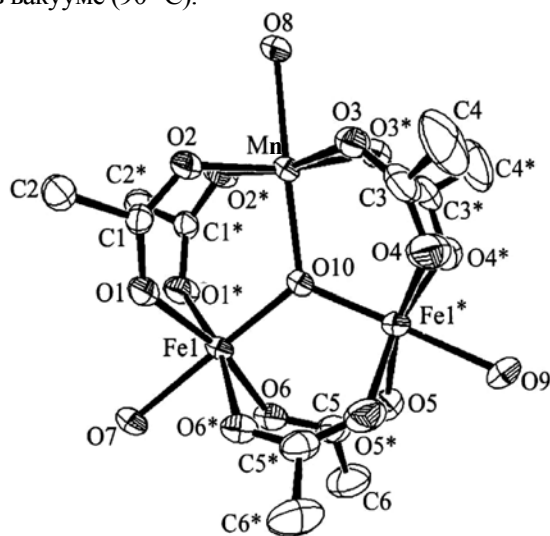
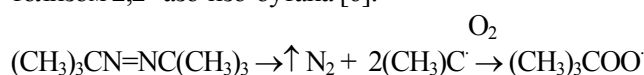


Рис. 1. Схема строения комплекса (I) [5]

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 [6]:



Гидропероксид, образующийся при окислении ROH, анализировали методом йодометрии [6, 7]. Другие продукты исследуемых реакций (бензальдегид, трет-бутанол) – газожидкостной хроматографии: прибор ЛХМ-80, стеклянная колонка 80 x 0,2 см, заполненная целитом-545 с 30 % динонилфталата, гелий, 115 °С. Изобутилен определяли методом газовой хроматографии на хроматографе Хром-5, снабженным стеклянной колонкой 150 x 0,3 см, заполненной полисорбом-1, гелий, 60 °С. Трет-бутилпероксид определяли методом ИК-спектроскопии [7].

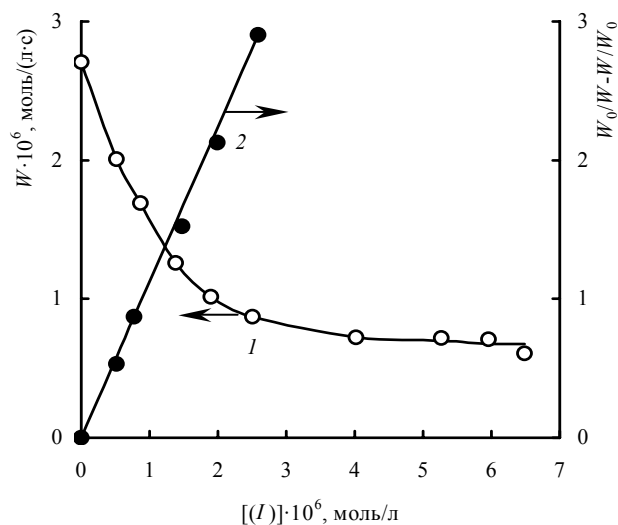
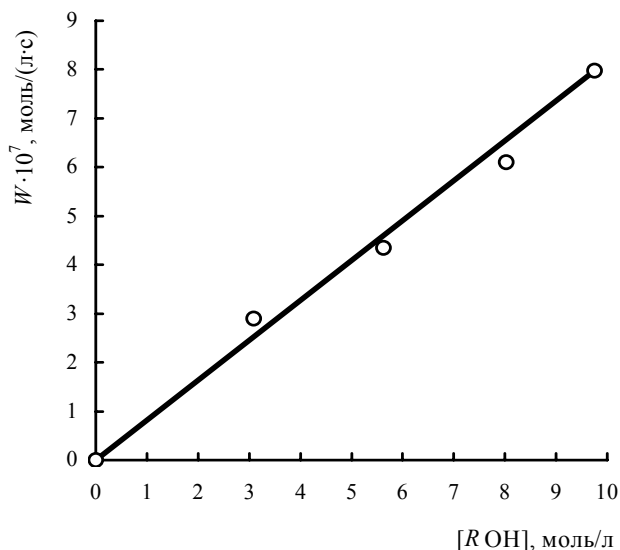


Рис. 2. Зависимость скорости окисления  $W$  (1) и параметра  $W_0/(W-W_0)$  (2) от начальной концентрации комплекса (I) при 50 °С и скорости инициирования  $W_1 = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$



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

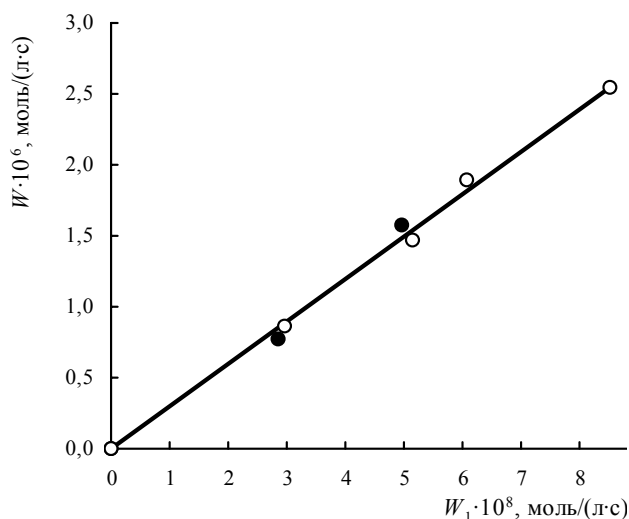
### Результаты и их обсуждение

Радикально-цепной механизм окисления  $ROH$  кислородом известен [8]. Носителями его цепей окисления являются пероксильные  $ROO\cdot$  и алкильные радикалы  $R\cdot$  ( $R = C_6H_5CH_2$ ).

Комплекс (I) при начальных концентрациях  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  моль/л тормозил окисление  $ROH$  (рис. 2) без изменения цвета реакционной смеси на протяжении всего опыта. Наблюдаемые периоды торможения окисления во много раз превышали время однократного (стехиометрического) обрыва цепей (теоретический период индукции  $\tau = 2n[(I)]_0/W_i$ , где  $W_i$  – скорость инициирования цепей окисления;  $n = 3$  – число ионов металлов в молекуле комплекса). Так, в опыте при начальной концентрации комплекса, равной  $4,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л, рассчитанный период индукции  $\tau$  составил около 13 мин (50 °С,  $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с)). Однако и после 1200 мин проведения опыта скорость окисления  $W$  оставалась практически постоянной, т. е. на одной молекуле комплекса обрывалось более 90 реакционных цепей.

В отличие от гетерометалльного комплекса (I) ни свободные лиганды ( $H_2O$ ,  $CF_3COOH$ ), ни аналогичные гомометалльные комплексы  $[Fe_3O(CF_3COO)_6(H_2O)_3]$  и  $[Mn_3O(CF_3COO)_6(H_2O)_3]$  при начальных концентрациях  $(1,3$ – $12,5) \cdot 10^{-6}$  моль/л не ингибировали окисление  $ROH$ .

Скорость окисления  $ROH$  ( $W$ ) в присутствии исследуемого комплекса (I), определенная по поглощению кислорода при парциальном давлении 0,02 МПа, не зависела от скорости перемешивания реакционной смеси (20 ÷ 50 встряхиваний реакционного сосуда за



**Рис. 4.** Зависимость скорости окисления бензильного спирта  $W$  от скорости инициирования  $W_i$  при парциальном давлении кислорода 0,02 (1) и 0,1 МПа (2), 50 °С,  $[(I)]_0 = 4,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л (○ – 1, ● – 2)

1 мин) и подчинялась кинетическому уравнению (1) (рис. 2–4):

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

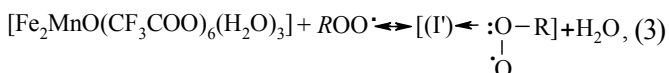
Стационарные концентрации носителей цепей окисления бензильного спирта связаны известным соотношением [6]:

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

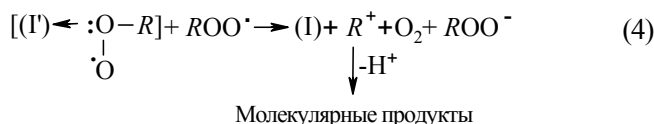
где  $k_p$  и  $k$  – константы скорости продолжения цепей окисления ( $ROO\cdot + ROH$ ) и ( $R\cdot + O_2$ ) соответственно;  $P_{O_2}$  – парциальное давление  $O_2$ . Если бы обрыв цепей окисления осуществлялся при реакции радикалов  $R\cdot$  с комплексом (I), то уменьшение  $P_{O_2}$  должно было бы привести к пропорциональному падению скорости окисления  $W$ . Однако экспериментальные данные, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что в интервале  $P_{O_2} = 0,02$ – $0,1$  МПа скорость ингибированного окисления не зависит от концентрации растворенного кислорода, т. е.  $W \sim [O_2]^0$ . Следовательно, обрыв цепей окисления  $ROH$  на комплексе (I) протекал с участием только пероксильных радикалов  $ROO\cdot$ .

При дальнейшем увеличении начальной концентрации (I) скорость окисления стремилась к своему предельному значению  $W = W_\infty \approx 7,0 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с) (рис. 2). Полученное отношение  $\nu = (W_\infty/W_i)$  характеризует длину цепи стабилизированного окисления  $ROH$  и равно 23. Это свидетельствует о том, что исследуемый процесс протекает в цепном режиме. Скорость ингибированного окисления  $W_\infty$  так же, как и  $W$ , описывается уравнением (1). Это уравнение является характерным кинетическим тестом [6], указывающим на то, что акту гибели цепи предшествует стадия связывания пероксильного радикала в комплекс, который, по-

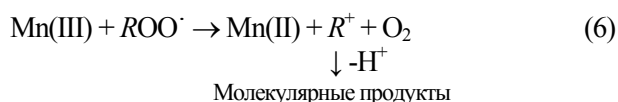
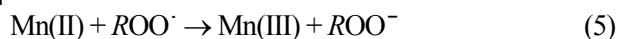
видимому, реализуется за счет замещения одной из терминальных молекул воды в комплексе (I):



повышая электрофильность пероксильного радикала и облегчая последующую стадию восстановления другого пероксильного радикала  $\text{ROO}^\cdot$ :



Не исключена кинетически неразличимая и альтернативная схема: внутрисферное окисление пероксильным радикалом Mn(II) до Mn(III) и затем восстановление Mn(III) другим пероксильным радикалом до Mn(II) [6]:



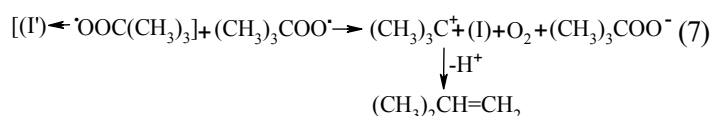
Однако методом видимой электронной спектроскопии аналогично работе [6] не удалось обнаружить в реакционной среде накопление карбоксилатных соединений Mn(III). Основным продуктом ингибированного окисления  $\text{ROOH}$  является бензальдегид. Например, в опыте при  $W_i = 3,2 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) и  $[\text{I}]_0 = 2,9 \cdot 10^{-6}$  моль/л за 70 мин образовывалось  $\approx 1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л бензальдегида. Характерно, что образования бензойной кислоты и других кислородсодержащих соединений – продуктов дальнейшего окисления бензальдегида в условиях проведения эксперимента – не наблюдали. Попытка обнаружения гидропероксида  $\text{ROOH}$  йодометрически также дала отрицательный результат. В то же время в независимых пробах, проведенных с оксидатом  $\text{ROOH}$ , было обнаружено, что концентрация  $\text{ROOH}$  составляла примерно  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Это свидетельствует в пользу быстрого распада  $\text{ROOH}$  в присутствии комплекса (I).

Чередующиеся стадии (3) и (4) составляют каталитический цикл обрыва цепей окисления ( $f \gg 1$ ), в котором комплекс (I) выполняет роль антиоксиданта многократного действия. Лимитирующей стадией в превращениях (3) и (4) является стадия (3), поскольку экспериментально наблюдается зависимость скорости  $W_\infty = \nu W_i$ . В случае лимитирования процесса обрыва цепей стадией (4) должна была бы реализоваться иная зависимость, а именно,  $W_\infty \approx W_i^{1/2}$  [6].

В соответствии с предложенной схемой при координации пероксильного радикала комплексом (I) происходит частичный перенос электронной плотности неспаренного электрона от пероксильного радикала к комплексу (I), так как координированный пероксильный радикал сохраняет способность участвовать в

продолжении цепей окисления ( $W_\infty \gg W_i$ ). Подчеркнем, что частичный или полный электронный перенос не спаренного электрона в O-центрированных радикалах при их координации ионами металлов – известное явление, и в ряде случаев количественно охарактеризовано, например, в работе [9].

Подтверждением протекания стадии (4) через промежуточное образование карбокатиона является образование изобутилена в системе  $\{\text{I} - (\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot - \text{абсолютный бензол}\}$ :



Например, в эксперименте с начальной концентрацией  $[\text{I}]_0 = 5,1 \cdot 10^{-6}$  моль/л и скоростью фотохимического генерирования радикалов  $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$   $2,7 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с) за 62 мин образовалось  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л изобутилена (30 °C). В присутствии следов воды (~0,05 моль/л) наряду с последним образовывался также *трет*-бутанол:



В отсутствие комплекса (I) основным продуктом, обнаруженным в реакционной смеси, явился *трет*-бутилпероксид с незначительным следовым количеством *трет*-бутилового спирта.

Константу скорости взаимодействия пероксильных радикалов бензилового спирта с исследуемым комплексом ( $k_{\text{ROH}}$ ) рассчитывали, исходя из уравнения [6]:

$$W_0 / W - W / W_0 = 2k_{\text{ROH}} [\text{I}]_0 / (W_i k_t)^{1/2},$$

где  $W = W_0$  при  $[\text{I}]_0 = 0$ .

Из зависимости параметра  $W_0 / W - W / W_0$  от  $[\text{I}]_0$  и при известных  $k_t = 3,0 \cdot 10^7$  л/(моль·с) [8] и  $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с) (рис. 2) была оценена константа скорости обрыва цепей окисления бензилового спирта  $k_{\text{ROH}} = (5,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$  л/(моль·с) (50 °C). Отметим, что для известного промышленного акцептора пероксильных радикалов 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (стабилизатор окисления "Агидол", Россия [10]) в аналогичных условиях окисления бензилового спирта была получена  $k_A = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$  л/(моль·с) (50 °C), что более чем на два порядка меньше соответствующей величины для комплекса (I).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности использования полиядерных комплексов металлов в качестве стабилизаторов окисления органических соединений.

1. Dizdaroglu M., Jaruga P., Pirincioglu M., Rodriguez H., *Free Radical Biol. Med.*, 2002, **32** (11), 1102-1110.

2. Urso M.L., Clarkson P.M., *Toxicology*, 2003, **189** (1/2), 41-52.

3. Kovtun G.A., Kameneva T.M., Gladys S.A. et al., *Adv. Synth. and Catal.*, 2002, **344** (9), 957-964.

4. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного*

катализа, кластерные подходы, Киев, Наук. думка, 2002.

5. Gavrilenko K. S., Vértés A., Vanko G. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, **12**, 3347–3355.

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

7. Антоновский В.А., Бузланова М.И., *Аналитическая химия органических пероксидов*, Москва, Наука, 1965.

8. Шендрик А.Н., Опейда И.А., *Укр. хим. журн.*, 1978, **44** (8), 855–858.

9. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г., *Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов*, Киев, Наук. думка, 1977.

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

Поступила в редакцию 30.01.2006 г.

## Комплекс $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ в каталізі обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту

Г.О. Ковтун<sup>а</sup>, Т.М. Каменєва<sup>а</sup>, В.В. Павліщук<sup>б</sup>, К.С. Гавриленко<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 фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
Україна, 03028 Київ, вул. просп. Науки, 31; факс: (044) 525-62-16

Виявлено каталітичний ефект триядерного комплексу  $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  (I) у процесі обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту. Виміряно константу швидкості взаємодії бензилпероксильних радикалів з (I)  $k_{\text{РОН}} = (5,6 \pm 0,4) \cdot 10^5$  л/(моль)·с при 50 °С.

## Complex $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ in catalysis of benzyl alcohol oxidation chains breakage

G.O. Kovtun<sup>a</sup>, T.M. Kameneva<sup>a</sup>, V.V. Pavlischuk<sup>b</sup>, K.S. Gavrilenko<sup>b</sup>

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

<sup>b</sup>L.V. Pisarzhevskii Institute of physical chemistry, National Academy Sciences of Ukraine,  
31, Prospekt Nauki, Kyiv, 03028, Ukraine, Fax: (044) 525-62-16

A catalytic effect of triple nuclear complex  $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  (I) in the process of benzyl alcohol oxidation chains breakage was detected. A constant speed of interaction of benzyl peroxy radicals with (I) was calculated:  $k_{\text{РОН}} = (5,6 \pm 0,4) \cdot 10^5$  l/(mol·c) (50 °C).

## Кластери кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ – стабілізатори окиснення органічних сполук

С.А. Циганков, Г.О. Ковтун

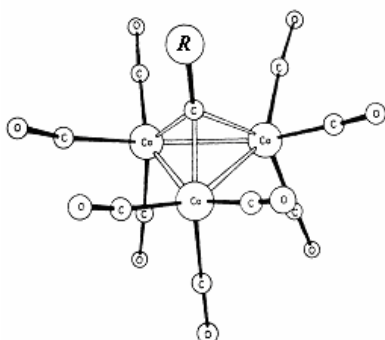
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Узагальнено результати, які стосуються каталізу обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами кобальту  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$  на основі вивчення кінетики, складу проміжних і кінцевих продуктів обриву ланцюгів окиснення; антиокиснювальної ефективності кластерів кобальту при стабілізації окиснення індивідуальних органічних сполук, нафтопродуктів і полімерів порівняно з відомими промисловими стабілізаторами окиснення органічних матеріалів.

Кластери та нанокластери металів належать до перспективних катализаторів хімічних і біохімічних реакцій [1–4].

У працях [5–9] висвітлено унікальне явище каталізу обриву ланцюгів кластерами металів різної будови: безлігандними, гомоланцюговими, циклічними, каркасними та гігантськими. Реалізація цих перетворень веде до тривалого гальмування процесів окиснення індивідуальних органічних сполук і матеріалів на їхній основі (нафтопродуктів, полімерів, ліпідів). Для низки таких реакцій досліджено кінетичні закономірності, склад проміжних і кінцевих продуктів каталітичних перетворень C- і O-центрованих вільних радикалів. На основі цих даних запропоновано перші принципові механізми кластерного каталізу і зіставлені з моноядерними комплексами металів [2]. Отримані результати важливі як для вирішення проблеми стабілізації окиснення органічних матеріалів, так і для завдань управління глибиною та селективністю протікання каталітичних процесів окиснення органічних і біоорганічних сполук, а також для розширення уявлення про хімію кластерів металів. Таким чином, актуальна для неорганічної та фізичної хімії проблема реакційної здатності кластерів металів набула важливого значення для розвитку досліджень зі створення нових каталітичних систем окиснення.

У цій праці узагальнено нові результати каталізу обриву ланцюгів окиснення органічних сполук триядерними кластерами кобальту загальної формули  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$  [2, 6, 9–19]:



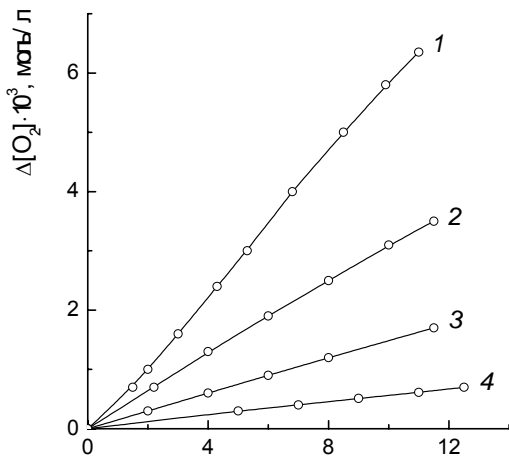
де  $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}p$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-C}_6\text{H}_5\text{-}p$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-CH}_3\text{-}p$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}p$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-}i\text{-}C_3\text{H}_7\text{-}p$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-}m\text{-}p$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{-}p$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-}m\text{-}p$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-}p$  тощо;  $p$  – замісник.

Згідно з даними праці [20] над трьома атомами кобальту рівнобічного трикутника  $\text{Co}_3$  розташований  $sp^3$ -гібридизований атом вуглецю. Атоми кобальту зв'язані з ним простими Co–C-зв'язками, спрямованими під кутом  $60^\circ$  до площини трикутника. Кути Co–C–Co складають у середньому  $80^\circ$ . Усі атоми електронно й координаційно насичені; кластерне угруповання  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$  діамангітне.

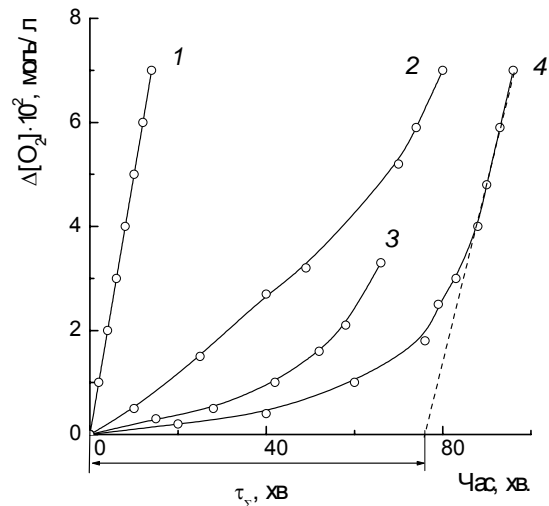
Дослідження на прикладі таких трьох ядерних кластерів кобальту зручні тим, що ці унікальні сполуки доступні для синтезу в лабораторних умовах, а також є загально відомими моделями складних й майже недоступних кластерів металів (металеві ядра у них – октаедри, поліедри тощо [21]).

Показано [2, 6, 10, 11, 19], що у разі введення кластерів  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NH-X-p})(\text{CO})_9$  ( $X = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $i\text{-}C_3\text{H}_7$ ,  $m\text{-}C_4\text{H}_9\text{CH}_2$ ,  $m\text{-}C_4\text{H}_9$ ) ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  моль/л) до субстратів зменшується швидкість їхнього окиснення (рис. 1, 2). Характерно, що досліджувані триядерні кластери кобальту інгібують як авто-, так й ініційоване окиснення різних за будовою органічних сполук (етилбензол, циклогексадієн-1,3, дигідрофенантрен-9,10 (рис. 1),  $n$ -декан, естери пентаеритриту) та їхніх технічних сумішей, наприклад базової оливи на основі алкілбензолів MAC-14H (рис. 2), полімерів (поліетилену, ізотактичного поліпропілену, синтетичного каучуку СКІ-3) у широкому температурному діапазоні ( $50$ – $180^\circ\text{C}$ ). При цьому вони конкурують з промисловими антиокислювальними присадками (рис. 1–2):

На прикладі радикально-ланцюгового окиснення індивідуальних дигідробензолів (циклогексадієн-1,3, дигідрофенантрен-9,10) ( $RH$ ), носіями ланцюгів яких є гідропероксильні радикали  $\text{HO}_2$ , показано [6, 11–14], що швидкість окиснення прямо пропорційна швидкості генерування вільних радикалів  $W_i$  (рис. 3) та початковій концентрації окисненого субстрату  $RH$  (інертний до окиснення розчинник – хлорбензол) (рис. 4),



**Рис. 1.** Кінетика поглинання кисню ( $\Delta[O_2]$ ) циклогексادیєном-1,3 (1,0 моль/л в бензолі) за відсутності стабілізаторів (1) та за наявності  $4,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л *bis*(O,O'-діалкілдитіофосфату) цинку (присадка ДФ-11) (2), природного фенолу – карвакролу (3) та кластеру кобальту  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-C_6H_5)(CO)_9$  (4),  $W_i = 1,7 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с),  $50^\circ C$  [11, 19]



**Рис. 2.** Кінетика поглинання кисню (режим автоокиснення) базовою оливою МАС-14 Н (промислова фракція алкілбензолів) при  $160^\circ C$  за відсутності стабілізаторів окиснення (1) та за наявності масової частки *bis*(O,O'-діалкілдитіофосфату) цинку (присадка ДФ-11) 0,5 % (2), 2,6-дитерт-бутил-4-метил фенолу (3) та кластеру  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-C_6H_5)(CO)_9$  (4) [19]

обернено пропорційна початковій концентрації кластеру кобальту  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-R-p)(CO)_9$  (рис. 5) та не залежить від концентрації  $O_2$  за його парціального тиску 0,02–0,1 МПа (рис. 3).

Отже, швидкість окиснення описується емпіричним кінетичним рівнянням

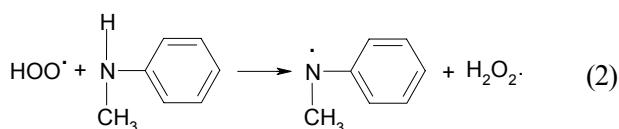
$$W = \text{const}[O_2]^0 [RH] W_i / [\text{кластер}]_0 \quad (1)$$

Форма рівняння (1) є загальноприйнятим кінетичним тестом [22], який засвідчує, що зменшення швидкості окиснення  $W$  зумовлене із проходженням реакції за участю не алкільних, а пероксильних радикалів.

Спостерігаємо бруто-стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення  $RH$   $f = \tau W_i / [(Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3)(CO)_9)]_0 = 86 \pm 10$  (циклогексادیєн-1,3),  $82 \pm 8$  (дигідрофенантрен-9,10), ( $\tau$ -період індукції на кінетичній кривій поглинання кисню) [10, 11].

Таким чином, на кожній молекулі кластеру кобальту  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3)(CO)_9$  гине близько 80 реакційних ланцюгів окиснення  $RH$ . За тих самих умов окиснення  $RH$  для промислових стабілізаторів фенольного типу,  $f \approx 2$  (табл. 1).

Встановлено [2, 11, 19], що реакційним центром у молекулі кластеру  $(Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3)(CO)_9)$  є  $NH$ -група координованого ліганду  $\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3-p$



Експериментальним доказом саме такого напряму реакції радикалів  $HOO\cdot$  з кластером  $(Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-$

$NH-CH_3)(CO)_9$  є пряме знаходження методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) короткоживучих  $N$ -центрованих радикалів і утворення пероксиду водню. У спектрах ЕПР спостерігається незначна зверх тонка взаємодія з ядром кобальту  $a_{Co} \approx 2,2 e$ , яка засвідчує додаткову делокалізацію неспареного  $\pi$ -електрону по цих ядрах. Ці результати показали, що має місце спінова провідність апікального  $\mu_3-C$ -містка в молекулі кластеру  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3)(CO)_9$ .

Зміна  $NH$ -групи в ліганді  $\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3-p$  кластеру  $(Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3)(CO)_9)$  на  $N(CH_3)_2$ -групу призводить до зменшення інгібуєчої дії кластеру кобальту  $(Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-N(CH_3)_2-p)(CO)_9)$  приблизно на порядок [11, 19].

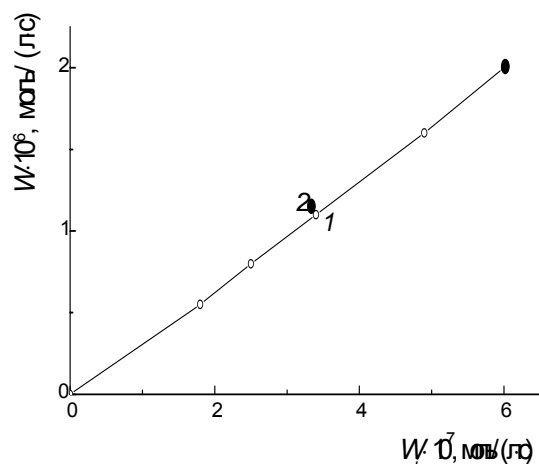
Високі значення параметра  $f \gg 2$  характерні не лише для кластеру  $(Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3)(CO)_9)$  при окисненні дигідробензолів, а й для інших досліджуваних кластерів кобальту (табл. 1).

**Таблиця 1.** Бруто-стехіометричні коефіцієнти  $f$ -обриву ланцюгів окиснення циклогексادیєну-1,3 і циклогексанолу кластерами кобальту  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NHX-p)(CO)_9$  [11, 14, 16]

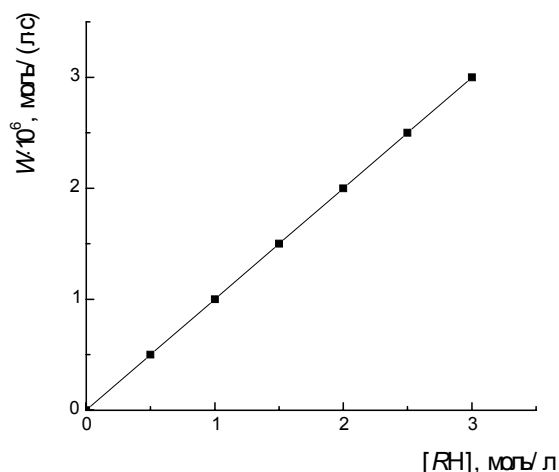
| Замісник $X$ в ліганді кластеру кобальту | $f^*$                            |                             |
|--|----------------------------------|-----------------------------|
|  | Циклогексادیєн-1,3, $50^\circ C$ | Циклогексанол, $75^\circ C$ |
| H  | $29 \pm 8$                       |                             |
| $-CH_3$                                  | $80 \pm 10$                      | $53 \pm 8$                  |
| $-CH(CH_3)_2$                            | $73 \pm 6$                       | $48 \pm 8$                  |
| $-C(CH_3)_3$                             | $89 \pm 8$                       |                             |
| $-C_6H_5$                                | $130 \pm 10$                     | $> 140$                     |

Примітка. \*  $f = 1,6 \pm 0,3$  (2,6-дитертбутил-4-метил фенол,  $\alpha$ -нафтол)





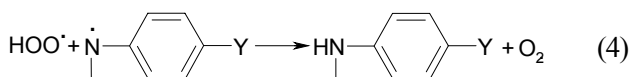
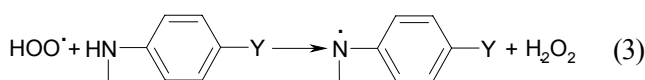
**Рис. 3.** Залежність швидкості стабілізованого окиснення циклогексдієну-1,3 (1,0 моль/л, у розчині бензолу) від швидкості ініціювання  $W_i$  за початкової концентрації кластеру кобальту  $[(I)]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л і за парціально-го тиску кисню 0,02 (1) та 0,1 МПа (2) [11,19]



**Рис. 4.** Залежність швидкості стабілізованого окиснення циклогексдієну-1,3 від його початкової концентрації в бензолі при 50 °С ( $W_i = 1,9 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с),  $[(I)]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $p_{O_2} = 0,01$  МПа) [6, 11]

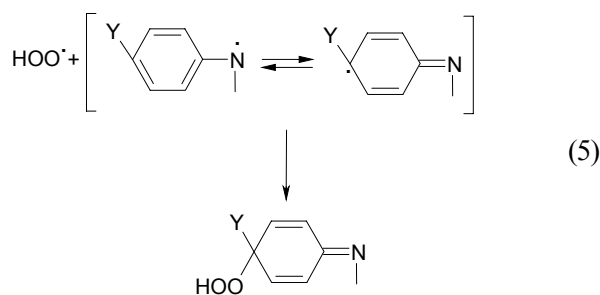
Це характерно як за стабілізації окиснення циклогексдієну-1,3, так і циклогексанолу [16].

На основі одержаних результатів запропонована [2, 8, 11, 19] загальна схема механізму обриву ланцюгів окиснення на  $\mu_3$ -координованих лігандах кластеру кобальту:



Із стадій (3) і (4), які чергуються, складається багаторазовий обрив ланцюгів окиснення ( $f \gg 2$ ), в яких кластер кобальту виконує роль стабілізатора окиснення багаторазової (каталітичної) дії.

Відома реакція типу [22, 23]



веде до незворотного витрачання стабілізатора окиснення (деактивація) каталізатора обриву ланцюгів окиснення.

Реакції (3) і (4) у сукупності з механізмом неінгібованого окиснення  $RH$  дозволяє одержати рівняння [22, 23]:

$$A = W/W_0 - W_0/W = 2k[(Co_3)_0]/(W_i k_i)^{1/2} \quad (6)$$

де  $W = W_0$  при  $[(I)]_0 = 0$ ,  $k_t = (6,8 \pm 0,3) \cdot 10^7$  л/(моль·с) (50 °С) – константа швидкості обриву ланцюгів окиснення при взаємодії двох гідропероксильних радикалів [22];  $k$  – константа швидкості обриву ланцюгів кластером кобальту  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH_2-p)(CO)_9$ .

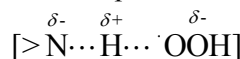
Із даних залежності параметра  $A$  від початкової концентрації кластеру(I) при  $W_i = \text{const}$  отримано величину  $k = (6,0 \pm 0,5) \cdot 10^3$  л/(моль·с) (рис. 5) [11].

Для порівняння реакційної здатності гідропероксильних радикалів з  $NH$ -зв'язком координованого ліганду  $\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3-p$  у кластері(I) і у вільних лігандах ми додатково були виміряні константи швидкості  $k$  з вільними  $N$ -метилзаміщеними анілінами загальної формули  $Y-C_6H_4-NH-CH_3-p$  (табл. 2).

Отримані величини  $k$  корелюють з  $\sigma^+$  – константа-ми Брауна (лінійний коефіцієнт регресії  $r = 0,98$ ) [11, 14, 17]:

$$\lg k^Y = 3,60 - (1,5 \pm 0,1)\sigma^+ \quad (7)$$

Відносно високе абсолютне значення константи  $\rho = 1,5$  засвідчує, що у перехідному стані реакції (3) реалізується полярний комплекс [23]:



Таблиця 2. Константи швидкості взаємодії гідропероксильних радикалів окиснюваного циклогекса-дієну-1,3 з  $N$ -метилзаміщеними анілінами загальної формули  $Y-C_6H_4-NH-CH_3-p$  при 50 °С і  $\sigma^+$  – константи Брауна замісників  $Y$  [14, 17]

| Замісник $Y$                | $C(CH_3)_3$ | $CH_3$ | $OCH_3$ | $OC_6H_5$ | $H$ | $CH_2Cl$ | $Cl$  |
|-----------------------------|-------------|--------|---------|-----------|-----|----------|-------|
| $k \cdot 10^3$ , л/(моль·с) | 8,0         | 7,2    | 5,0     | 4,3       | 4,0 | 2,1      | 1,8   |
| $\sigma^+$ [24]             | -0,197      | -0,170 | -0,068  | -0,028    | 0   | 0,184    | 0,027 |

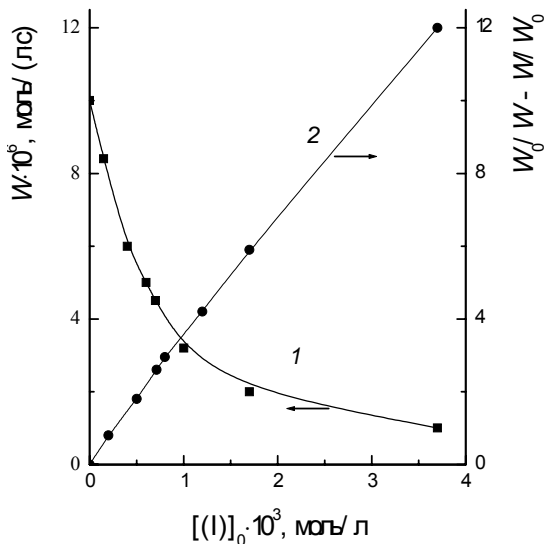


Рис. 5. Залежність швидкості окиснення циклогексادیєну-1,3 (1) (1,0 моль/л в бензолі) та параметра  $W_d/W - W/W_0$  (2) від початкової концентрації кластера кобальту (I) при  $W_i = 1,8 \cdot 10^{-7}$  моль/(л · с), 50 °С [6,11]

За рівнянням (7) оцінено [11, 19] константу  $\sigma^+$  для кластерного угруповання  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C-})$  як замісника в молекулі  $\text{Y-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CH}_3\text{-p}$ ,  $\sigma^+ = -0,03$ . Отже, замісник  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C-})$  є слабким електроннодонором, близьким за цими властивостями до замісника  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH-}$  ( $\sigma^+ = 0,038$ , [24]).

Аналіз отриманих величин  $k$  при окисненні циклогексادیєну-1,3 і дигідрофенантрєну-9,10 дозволяє зробити висновки щодо реакційної здатності радикалів НОО з кластерами кобальту.

Величина  $k$  залежить від природи металокластерного ядра. Так, для кластерів  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NHCH}_3\text{-p})(\text{CO})_9$  (I) та  $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NHCH}_3\text{-p})(\text{CO})_9$  (II)  $k = (6,0 \pm \pm 0,5) \cdot 10^3$  (I),  $(24 \pm 6) \cdot 10^3$  л/(моль · с) (II) при 50 °С [19].

На величину  $k$  впливають електронні властивості замісника  $X$ , супряженого з NH-групою. Так, для кластерів кобальту  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NHX-p})(\text{CO})_9$  ( $X = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{O-p}, \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$ ) величини  $k$  мають значення залежно від природи  $p$ -замісника (50 °С) [19]:

| $X$            | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p}$ | $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{O-p}$ | $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$ |
|----------------|------------------------|---|--|--|
| $k \cdot 10^4$ | $4,0 \pm 0,5$          | $7,0 \pm 0,4$                               | $5,1 \pm 0,5$                                | $1,6 \pm 0,2$                              |
| л/(моль · с)   |                        |   |  |  |

Величини  $k$  зростають зі зменшенням просторового об'єму замісника  $X$ , розташованого біля реакційного центру кластеру кобальту. Так, для кластерів кобальту  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHX-p})(\text{CO})_9$  величини  $k$  (50 °С) залежно від стеричних властивостей замісників  $X$ , мають такі значення [13, 19]:

| $X$                    | H             | $\text{CH}_3$ | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ |
|------------------------|---------------|---------------|----------------------------|---------------------------|
| $k \cdot 10^4$         | $4,1 \pm 0,3$ | $6,0 \pm 0,5$ | $3,2 \pm 0,5$              | $0,8 \pm 0,1$             |
| л/(моль · с)           |               |               |                            |                           |
| $V_X, \text{Å}^3$ [25] | 0             | 0,52          | 0,76                       | 1,24                      |

де,  $V_X$  – стерична константа Чартона.

Таблиця 3. Брутто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення нафтопродуктів кластером  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5\text{-p})(\text{CO})_9$  та  $W_i = 0,8 \cdot 10^{-6}$  моль/(л · с) [19]

| Нафтопродукт                    | $t, ^\circ\text{C}$ | $f$        |
|---------------------------------|---------------------|------------|
| Базова олива                    |                     |            |
| на основі естерів пентаеритриту | 110                 | $44 \pm 6$ |
| I-2                             | 100                 | $16 \pm 4$ |
| МАС-13                          | 110                 | $21 \pm 4$ |
| Дизельне паливо Л-0,2-40        | 100                 | $18 \pm 6$ |

Таблиця 4. Брутто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення нафтопродуктів кластерами кобальту  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NH-X})(\text{CO})_9$  залежно від природи замісника  $X$  (110 °С,  $W_i = 1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/(л · с) [19]

| Замісник $X$ у кластері кобальту | Базова олива на основі естерів пентаеритриту | Базова олива I-2 |
|----------------------------------|--|------------------|
| -H                               | $10 \pm 3$                                   | $12 \pm 3$       |
| - $\text{CH}_3$                  | $18 \pm 4$                                   |                  |
| - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$     |  | $16 \pm 3$       |
| - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$      | $29 \pm 9$                                   |                  |
| - $\text{C}_6\text{H}_5$         | $43 \pm 5$                                   | $20 \pm 3$       |

У працях [13, 16, 17, 19] наведено результати каталітичного обриву ланцюгів окиснення базових нафтопродуктів. Доведено, що досліджувані кластери кобальту характеризуються каталітичними властивостями в актах обриву ланцюгів окислення, оскільки величини параметра  $f \gg 2$  (табл. 3, 4).

Так, за умов окиснення базової оливи I-2 при 100 °С за наявності  $9,0 \cdot 10^{-5}$  кластеру  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5\text{-p})(\text{CO})_9$  період індукції досяг  $8,1 \cdot 10^3$  с. Це приблизно в 10 разів перевищує період  $\tau$ , який розрахований за припущенням, що цей кластер кобальту стехіометрично ( $f = 2$ ) витрачається у реакціях з носіями ланцюгів окиснення.

Із таблиць 3 та 4 видно, що кластери кобальту каталітично обривають ланцюги окиснення нафтопродуктів. Характерно, що величини  $f$  залежать як від будови досліджуваного кластеру кобальту, так і від природи окиснюваного нафтопродукту.

Виявилось, що досліджувані кластери кобальту характеризуються протизношувальними властивостями, конкуруючи з відомими протизношувальними присадками до мастильних матеріалів (табл. 5). Протизношувальні властивості кластерів кобальту оцінювали на 4-кульковій машині тертя відповідно до ГОСТу 9490-75 за величинами діаметрів плям зношування ( $D_z$ , мм) сталевих кульок (сталь ШХ-15). Для порівняння у досліджах використано:

- трикрезилфосфат – промислову протизношувальну присадку до синтетичних олиव на основі естерів;
- *bis*(N-(1,1'-діоксотіолан-3-*il*)аміноацетату кобальту – металокомплексну протизношувальну присадку.

Таблиця 5 Прогнозуювальні властивості кластерів кобальту та відомих присадок (мас. частка 3,0 %) в базовому пластичному мастилі на основі естерів пентаеритри-ту, загущеного кальцієвим милом [19]

| Присадка   | $D_3$ , мм |
|--|------------|
| Мастило без присадки   | 1,0        |
| Трикрезилфосфат  | 0,68       |
| <i>bis</i> (N-(1,1'-діоксотіолан-3-іл)аміноацетат кобальту                   | 0,62       |
| $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-}p)(\text{CO})_9$ | 0,49*      |
| $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{-NH-CH}_3)(\text{CO})_9$       | 0,59**     |

Примітка. -\*  $D_3 = 0,48$  мм для масової частки к кластеру кобальта 1,6 %. \*\*  $D_3 = 0,72$  мм для масової частки присадки 1,5 %.

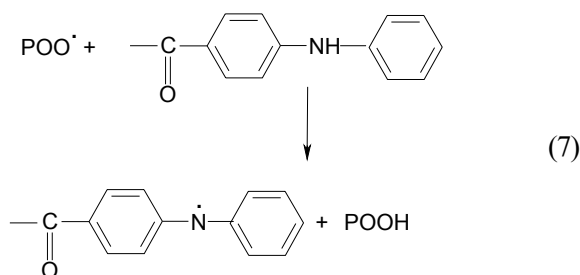
### Кластер кобальту

#### $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ (I) в каталізі обриву ланцюгів окиснення поліпропілену

Як субстрат окиснення використано [18, 19] промисловий зразок ізотактичного поліпропілену ( $M = 2,6 \cdot 10^3$ , ступінь кристалічності – 0,65, зольність – 0,1 %). Носіями ланцюгів окиснення поліпропілену є алкільні  $P'$  ( $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ) і пероксильні радикали  $\text{POO}^\bullet$  ( $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OO}^\bullet)(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ). Швидкість окиснення поліпропілену вимірювали волюмометрично за поглинанням кисню. Як термічний ініціатор ланцюгів окиснення (120 °C) застосували пероксид ізопропілбензолу. За парціального тиску кисню  $P_{\text{O}_2} = 0,01$  МПа спостерігали брутто-стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення полімера  $f = 36 \pm 6$ .

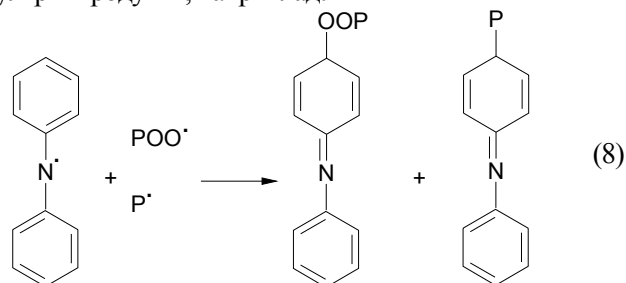
Таким чином, досліджуваний кластер кобальту (I) каталітично (багаторазово) бере участь в обриві ланцюгів окиснення. Характерно, що зі зменшенням парціального тиску кисню ( $P_{\text{O}_2} < 0,12$  МПа) параметр  $f$  зростає (табл. 6).

Основним реакційним центром у молекулі кластеру (I) є NH-група ліганду  $\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5$  [18]:

Таблиця 6. Брутто-стехіометричні коефіцієнти реакцій обриву ланцюгів окиснення твердого ізотактичного поліпропілену кластером кобальту  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$  за різних парціальних тисків кисню ( $W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$  моль / (кг · с), 120 °C) [18, 19]

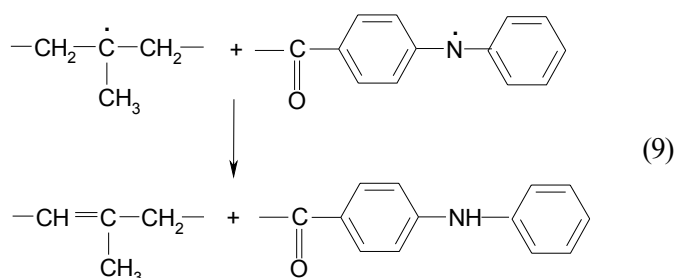
| $P_{\text{O}_2}$ , МПа | 0,01       | 0,02       | 0,04       | 0,06          | 0,10          | 0,12          |
|------------------------|------------|------------|------------|---------------|---------------|---------------|
| $f$                    | $36 \pm 8$ | $27 \pm 5$ | $12 \pm 3$ | $7,1 \pm 0,9$ | $4,4 \pm 0,8$ | $3,6 \pm 0,6$ |

Відомо [23], що амінільні радикали, що утворюються під час стабілізованого окиснення карболанцюгових полімерів вільними ароматичними амінами, рекомбінують як з пероксильними, так і з алкільними радикалами, даючи неактивні в обриві ланцюгів молекулярні продукти, наприклад:



Відповідно до реакцій (7) і (8) параметр  $f$  повинен бути рівним двом. Експериментально нами отримано  $f \gg 2$  (табл. 6).

Зі зниженням парціального тиску кисню у твердому поліпропілені, що окиснюється, частка радикалів  $P'$  завжди зростає, внаслідок того, що  $([P']/[\text{POO}]) \sim (1/P_{\text{O}_2})$  [22, 23]), і за таких умов стає можливою регенерація вихідного кластеру кобальту за запропонованою реакцією крос-диспропорціонування [18, 19]:



Отже, зі стадій (7) і (9), що чергуються, складається каталітичний цикл обриву ланцюгів окиснення поліпропілену досліджуваним кластером кобальту ( $f \gg 2$ ), а реакції типу (8) ведуть до незворотної витрати каталізатора (його дезактивації).

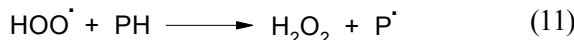
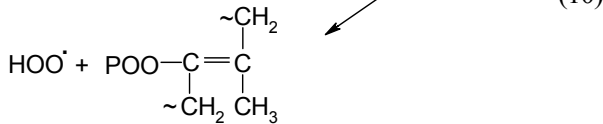
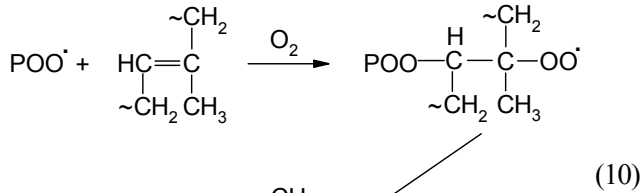
На відміну від кластеру кобальту (I) аналог його вільного ліганду  $4\text{-CH}_3\text{C(O)-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  (II) одноразово (стехіометрично) обриває ланцюги окиснення поліпропілену. Так, за швидкості ініціювання  $W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$  моль / (кг · с) для досліджуваного вільного аміну (II) величини  $f = 1,9 \pm 0,4$  і  $1,6 \pm 0,5$  за парціального тиску кисню 0,02 і 0,1 МПа відповідно (120 °C) [18, 19].

### Кластери кобальту

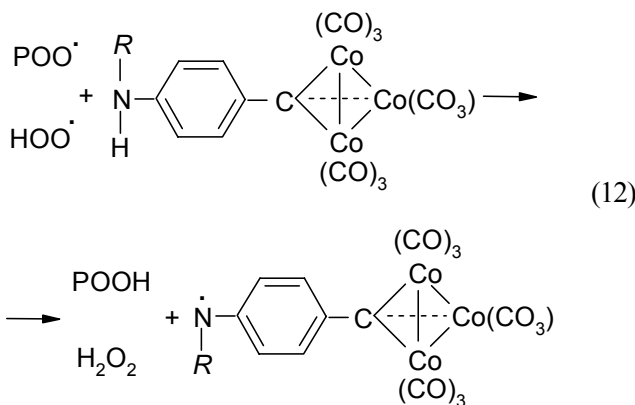
#### $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NHX-}p)(\text{CO})_9$ у каталізі обриву ланцюгів окиснення синтетичного каучука СКІ-3.

У працях [12, 15] досліджено реакції каталізу обриву ланцюгів окиснення *цис*-1,4-поліізопрену (мас. частка, %) кластерами кобальту  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NHX-}p)(\text{CO})_9$ , де  $X = \text{H(I), CH}_3(\text{II), C}_6\text{H}_5(\text{III})$ . Як субстрат окиснення використано очищений синтетичний каучук СКІ-3 (молекулярна маса –  $8,5 \cdot 10^5$ , густина – 0,91

г/см<sup>3</sup>), що містить 99,5 % *цис*-1,4- і ~0,4 % *транс*-1,4-ланок. Виявилось, що за відсутності кластерів кобальту каучук окиснюється за радикально-ланцюговим механізмом. Відомо, що носієм ланцюгів окиснення є алкільні P (~CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)=CH-CH~) та пероксильні радикали POO· (~CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=CH-CH(OO)~) [22, 23]. Вимірний параметр окиснення каучуку ( $k_p/k_t$ )[PH] = 0,50 (кг/(моль·с)<sup>1/2</sup>). 75 °С, де  $k_p$  і  $k_t$  – константи швидкості продовження і квадратичного обривів ланцюгів окиснення відповідно [18]. За швидкості ініціювання ланцюгів 2,2-азо-*біс*(ізо-бутиронітрилом)  $W_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$  моль/(кг·с) довжина ланцюгів окиснення складала  $1,1 \cdot 10^3$  ланок. Характерно, що у процесі окиснення поряд із гідропероксидами POOH утворюються і пероксид водню. Утворення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> є додаткова реалізація маршруту в продовженні ланцюгів за участю гідропероксильних радикалів HOO· [12, 15]:



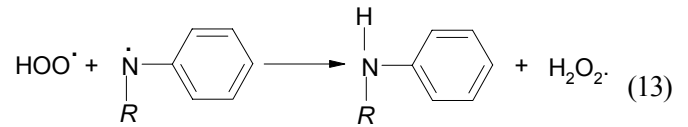
Кластери кобальту(I)–(III) інгібують ініційоване окиснення каучуку. Брутто-стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення  $f$  досягає значень  $f > 2$  (табл. 7). Отже, досліджувані кластери кобальту багаторазово беруть участь в обриві ланцюгів окиснення PH:



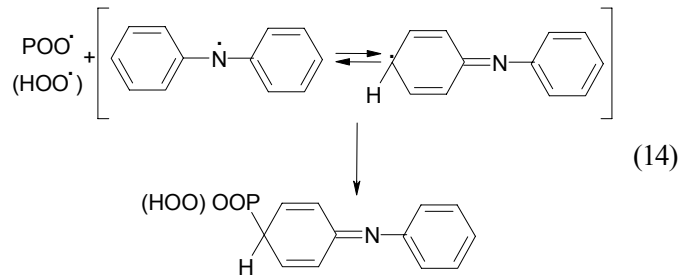
Таблиця 7. Брутто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення синтетичного каучуку СКІ-3 кластерами кобальту Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NHX-p) при  $W_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$  моль/(кг·с), 75 °С и P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,1 МПа [15]

| Замісник X у кластері | H       | CH <sub>3</sub> | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |
|-----------------------|---------|-----------------|--------------------------------|
| $f$                   | 6,0 ± 2 | 7,0 ± 2         | 10,0 ± 2                       |

Отримані результати пояснено [13, 15, 19] додатковою участю у реакціях обриву ланцюгів радикалів HOO·. На відміну від радикалів POO· вони характеризуються не лише окисними (реакції типу (12)), а й відновними властивостями:



Отже, каталітичний цикл обриву ланцюгів окиснення складається зі стадій (12) і (13), що чергуються, а конкурентна реакція типу (14) веде до незворотної втрати каталізатора:



Очевидно, що просторовий замісник Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-C-) (CO)<sub>9</sub> у N-центрованому радикалі Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NR-p) перешкоджає протіканню реакції рекомбінації типу (14) і сприяє регенерації вихідного кластеру кобальту в реакції (13).

Таким чином, узагальнені експериментальні результати засвідчують можливість використання трійдерних кластерів кобальту як нових стабілізаторів окиснення органічних сполук і матеріалів на їхній основі.

1. Старчевський М.К., *Кластери металів у каталізі перетворень органічних речовин*, Львів, Львів. політехніка, 2001.
2. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Каталіз. Механізми гомогенного и гетерогенного каталіза, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.
3. Dizdaroglu M., Jaruga P., Pirincioglu M et al, *Free Radical. Biol. Med.*, 2002, **32** (11), 1102–1110.
4. Urso M.L., Clarkson P.M., *Toxicology*, 2003, **189** (1/2), 41–52.
5. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Каталіз и нефтехимия*, 2001, (7), 16–17.
6. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотникова Н.И., *Там же*, 2001,(7), 18–20.
7. Kovtun G.A., Kameneva T.M, Gladys S.A. et al., *Adv. Synth. and Catal.*, 2002, **344** (9), 957–964.
8. Ковтун Г.А., *Каталіз и нефтехимия*, 2001, (8), 10–18.
9. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Там же*, 2001, (8), 23–26.
10. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А.,

- Пустарнакова Г.Ф., *Там же*, 2001 (9), 26–29.
11. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Цыганков С.А., Укр. хим. Журн. 2002, **68** (7/8), 11–14.
12. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 39–41
13. Цыганков С.А., Ковтун Г.А., Москаленко О.В., *Там же*, 2003, (12), 78–80.
14. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., *Там же*, 2003, (12), 81–80.
15. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф., Укр. хим. журн., 2003, **69** (6), 85–87.
16. Ковтун Г.А., Цыганков С.А., Москаленко О.В., Суховеев В.В., *Доп. НАН України*, 2004, (3), 134–136.
17. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф., *Там само*, 2004, (5), 151–154.
18. Ковтун Г.О., Пустарнакова Г.Ф. Пилявский В.С., *Композиційні матеріали*, 2001, **23** (2), 75–78.
19. Цыганков С.А., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2005.
20. Seyferth D., *Adv. Organometal. Chem.*, 1976, **14**, 97–144.
21. Губин С.П., *Химия кластеров*, Москва, Наука, 1987.
22. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
23. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
24. Денисов Е.Т., *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*, Москва, Наука, 1971.
25. Charton M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, (6), 1552–1559.

Надійшла до редакції 30.01.2006 р.

## Кластеры кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ – стабилизаторы окисления органических соединений

С.А. Цыганков, Г.А. Ковтун

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

Обобщены результаты, относящиеся к катализу обрыва цепей окисления органических соединений кластерами кобальта  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ , на основе изучения кинетики, состава промежуточных и конечных продуктов обрыва цепей окисления; антиокислительной эффективности кластеров кобальта при стабилизации окисления индивидуальных органических соединений, нефтепродуктов и полимеров по сравнению с известными промышленными стабилизаторами окисления органических материалов.

## Cobalt clusters $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ as stabilizers of organic compounds oxidation

S.A. Tsygankov, G.O. Kovtun

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

There were generalized results regarding the catalysis of organic compounds oxidation chain breakage with cobalt cluster  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ , given examination of kinetics, composition of intermediate and final products of breakage of oxidation circuits. There was also summarized antioxidant efficiency of cobalt clusters at the stabilization of oxidation of individual organic compounds, mineral oils and polymers compared to the known industrial stabilizers of oxidation of organic materials.

## Влияние добавок на физико-химические свойства поверхности VPO-катализатора

*Е.В. Чебуракова, В.С. Александрова, И.В. Бачерикова, В.А. Зажигалов*

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; факс: (044) 452-93-27*

Изучено влияние промотирующих добавок (Mo, Bi, Te, Zr, La, Ti, W, Fe) на физико-химические свойства поверхности VPO-катализаторов. Образцы исследованы методами рентгеновского фазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, определены их удельные поверхности по тепловой десорбции азота, а также типы кислотных центров на поверхности по адсорбции пиридина и 2,6-диметилпиридина. Установлено, что введение малых количеств добавок ( $Me/V = 0,05$ ) не влияет на фазовый состав VPO-композиции. Исключением является VPO-образец с добавкой лантана, при введении которой образуется фаза пентавалентного ванадия. Установлено, что при увеличении количества добавки (Ti, W, Fe, Te) в катализаторе наблюдается частичная аморфизация образца. Показано, что добавки висмута и лантана образуют фазы  $BiPO_4$  и  $LaPO_4$  соответственно. Введение добавок изменяет энергию связи O 1s-электронов поверхности катализаторов, что свидетельствует об изменении эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода. При введении добавки соотношение P/V на поверхности увеличивается, однако изменение кислотных характеристик катализаторов в большей степени связано с изменением содержания льюисовских кислотных центров, чем бренстедовских.

Себестоимость продуктов парциального окисления на 50–60 % определяется ценой исходного сырья, в связи с чем во всем мире ведется разработка процессов, ориентированных на дешевую сырьевую базу, к которой принадлежат и насыщенные углеводороды. Сегодня единственный из реализованных на практике процессов окисления низших парафиновых углеводородов – окисление *n*-бутана в малеиновый ангидрид – протекает в присутствии оксидных ванадийфосфорных катализаторов (VPO). В опубликованной в последние годы литературе показаны перспективы применения данной каталитической системы в реакциях селективного окисления других алканов: *n*-пентана во фталевый и малеиновый ангидриды, этана в этилен и уксусную кислоту, пропана в пропилен [1–5]. В то же время следует отметить, что за более чем 20 лет эксплуатации VPO-катализатора в окислении *n*-бутана его показатели (селективность и выход продукта) практически не были улучшены.

Одной из причин этому, по нашему мнению, является отсутствие систематических исследований по влиянию добавок различной природы на свойства основной VPO-композиции, хотя на практике используют катализаторы с добавками. В опубликованных работах, например [6–13], обычно рассматривается какая-либо одна добавка, при этом часто без широкого варьирования ее концентрации в основной композиции. Тем не менее даже в этих ограниченных исследованиях было установлено, что вводимые добавки способны изменять как фазовый, так и поверхностный состав катализатора, его морфологию, степень окисления ванадия, кислотные свойства и в конечном счете влиять на каталитические показатели.

В связи с изложенным выше в данной работе изу-

чено влияние значительного количества различных по своей природе добавок и их содержания на объемные и поверхностные свойства базовой VPO-композиции.

### Экспериментальная часть

VPO-катализаторы с добавками титана, железа, циркония, молибдена, теллура, лантана, вольфрама и висмута были синтезированы по известной методике [14] в среде органического растворителя – бутанола. Добавки в виде их солей вводили одновременно с оксидом ванадия. Атомное соотношение  $Me/V$  ( $Me = Ti, Fe, Zr, Mo, Te, La, W, Bi$ ) в образцах варьировали в интервале 0,05–0,40 при постоянном соотношении  $P/V = 1,15$ . После проведения синтеза активная масса предшественника катализатора была выделена по методике, описанной в работе [15]. Полученные  $VPMeO$ -образцы были исследованы с использованием рентгенофазового анализа (РФА) порошков на ДРОН-3М в фильтрованном  $Cu K\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0,15418$  нм), инфракрасной спектроскопии (ИКС) на Specord M80 при прессовании образцов с KBr, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) поверхности образцов на VG ESCA-3 с Al  $K\alpha$ -излучением (1486,6 эВ), при этом стандартом для определения энергии связи электронов элементов служила линия C 1s (284,8 эВ). Удельную поверхность катализаторов определяли хроматографически по тепловой десорбции азота, а кислотные свойства поверхности образцов характеризовали по количеству адсорбированных пиридина и 2,6-диметилпиридина, определяемых в хроматографическом режиме с заполнением исследуемым образцом колонки, на которую краном-дозатором подавали импульсы одного или другого реагента.

## Результаты и их обсуждение

Данные РФА показывают, что введение малых ( $Me/V = 0,05$ ) количеств добавок железа, циркония, молибдена, теллура, вольфрама и висмута не влияет на фазовый состав VPO-композиции, в которой основной фазой является  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$  (рис. 1). Исключение – VPTiO-образец, для которого характерно резкое снижение интенсивности рефлексов фазы  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ . С увеличением содержания добавки в VPMeO-образцах, промотированных титаном, железом, теллуrom и вольфрамом, происходит их аморфизация (рис. 2). Для образцов, содержащих добавки циркония, молибдена и висмута, аморфизация не обнаружена, однако интенсивность рефлексов гидрофосфата ванадила снижается с увеличением содержания добавки. При этом для образца с добавкой циркония, независимо от его содержания, наблюдаются только рефлексы одной фазы  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ , тогда как для образцов с добавками молибдена и висмута обнаружено также образование фазовых соединений добавок. В случае VPBiO-катализаторов при соотношении  $Bi/V = 0,10$  появляются рефлексы, характерные для фосфата висмута  $BiPO_4$ , и их интенсивность растет с увеличением содержания висмута в образце, однако основной фазой остается  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ . В то же время в образце VPMoO при этом же соотношении  $Mo/V = 0,10$  обнаружена фаза  $(NH_4)_3PO_4(MoO_3)$ , которая становится основной в катализаторе при увеличении количества добавки. Введение лантана приводит к образованию фазы  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  (основное соединение). Одновременно с этим в образце присутствует также  $LaPO_4$ , интенсивность рефлексов которого растет с увеличением содержания лантана.

В ИК-спектрах синтезированных VPMeO-образцов (рис. 3) присутствуют полосы поглощения, характерные для фосфатов ванадия [16, 17]: 417 ( $\delta$  P–O), 683–687 ( $\delta$  V–O–P,  $\delta$  O–V–O), 968 ( $\nu$  V = O), 1030–1244 ( $\nu$  PO<sub>3</sub>), 1384–1394 ( $\delta$  P–OH), 1642 ( $\delta$  H–O–H)  $cm^{-1}$ . При введении добавок наблюдается незначительный сдвиг полос поглощения связи  $\nu$  PO<sub>3</sub> в область коротких волн по сравнению с непромотированным VPO-катализатором. Этот факт может быть связан с уменьшением длины связи данной группы в фосфате ванадия. Следует также отметить уменьшение интенсивности всех перечисленных полос поглощения при введении добавок и некоторое ухудшение их разрешенности, за исключением VPO-образцов, модифицированных титаном. Для VPTiO-образцов характерно значительное увеличение интенсивности полос поглощения в области 417–1387  $cm^{-1}$ . Возрастание количества добавки ухудшает разрешенность спектров и снижает интенсивность полос поглощения, что видно на примере VPWO-образца (рис. 4).

Таблица 1. Зависимость удельной поверхности от  $Me/V$  в VPMeO-катализаторе

| Образец | Атомное соотношение $Me/V$ | Удельная поверхность, $m^2/g$ |
|---------|----------------------------|-------------------------------|
| VPO     | 0                          | 15,1                          |
| VPO-Bi  | 0,05–0,35                  | 11,0–12,8                     |
| VPO-La  | 0,10–0,40                  | 16,9–31,3                     |
| VPO-Mo  | 0,10–0,30                  | 16,1–36,5                     |
| VPO-Te  | 0,05–0,20                  | 8,8–10,5                      |
| VPO-Zr  | 0,10–0,20                  | 18,2–26,1                     |
| VPO-Fe  | 0,05–0,40                  | 6,5–9,5                       |
| VPO-W   | 0,05–0,30                  | 6,0–25,4                      |
| VPO-Ti  | 0,05–0,20                  | 15,0–22,0                     |

Установлено, что введение добавок в основную VPO-матрицу изменяет величину удельной поверхности. В табл. 1 приведены пределы, в которых она изменяется при варьировании соотношения  $Me/V$  в VPO-образцах. Как видно, добавки железа, теллура и висмута при всех значениях  $Me/V$  несколько снижают удельную поверхность по сравнению с непромотированным VPO-катализатором. Для VPWO-образцов с атомным соотношением  $W/V < 0,1$  данная величина резко снижается. Однако при дальнейшем росте содержания добавки она превышает значение, характерное для исходной VPO-композиции. Добавки молибдена и титана при малых значениях  $Me/V$  практически не влияют на величину удельной поверхности, однако при увеличении содержания добавки наблюдается ее рост, особенно существенный при  $Mo/V > 0,30$ . Введение циркония и лантана в VPO-образец повышает величину удельной поверхности, при этом она растет с увеличением содержания добавки. В большинстве случаев закономерной связи между величиной удельной поверхности и соотношением  $Me/V$  в образцах не обнаружено. Это можно видеть из данных, представленных в табл. 2 для VPO-катализатора с добавкой железа.

Исследование поверхности образцов методом РФЭС показывает, что введение добавок практически не влияет на энергию связи V 2p- и P 2p-электронов (табл. 3). Исключением является VPLaO-образцы, для которых наблюдается увеличение энергии связи V 2p-электронов. Значение данной энергии связи для всех образцов (исключение – VPLaO) характерно для ванадия в степени окисления +4. Это подтверждает также расчет степени окисления ванадия из данных РФЭС по уравнению (1), предложенному в работе [18]:

Таблица 2. Зависимость удельной поверхности от  $Me/V$  в VPMeO-катализаторе

| Образец VPFeO Fe/V | Удельная поверхность, $m^2/g$ |
|--------------------|-------------------------------|
| 0                  | 15,1                          |
| 0,05               | 7,8                           |
| 0,10               | 8,4                           |
| 0,20               | 9,5                           |
| 0,30               | 6,5                           |
| 0,40               | 9,3                           |

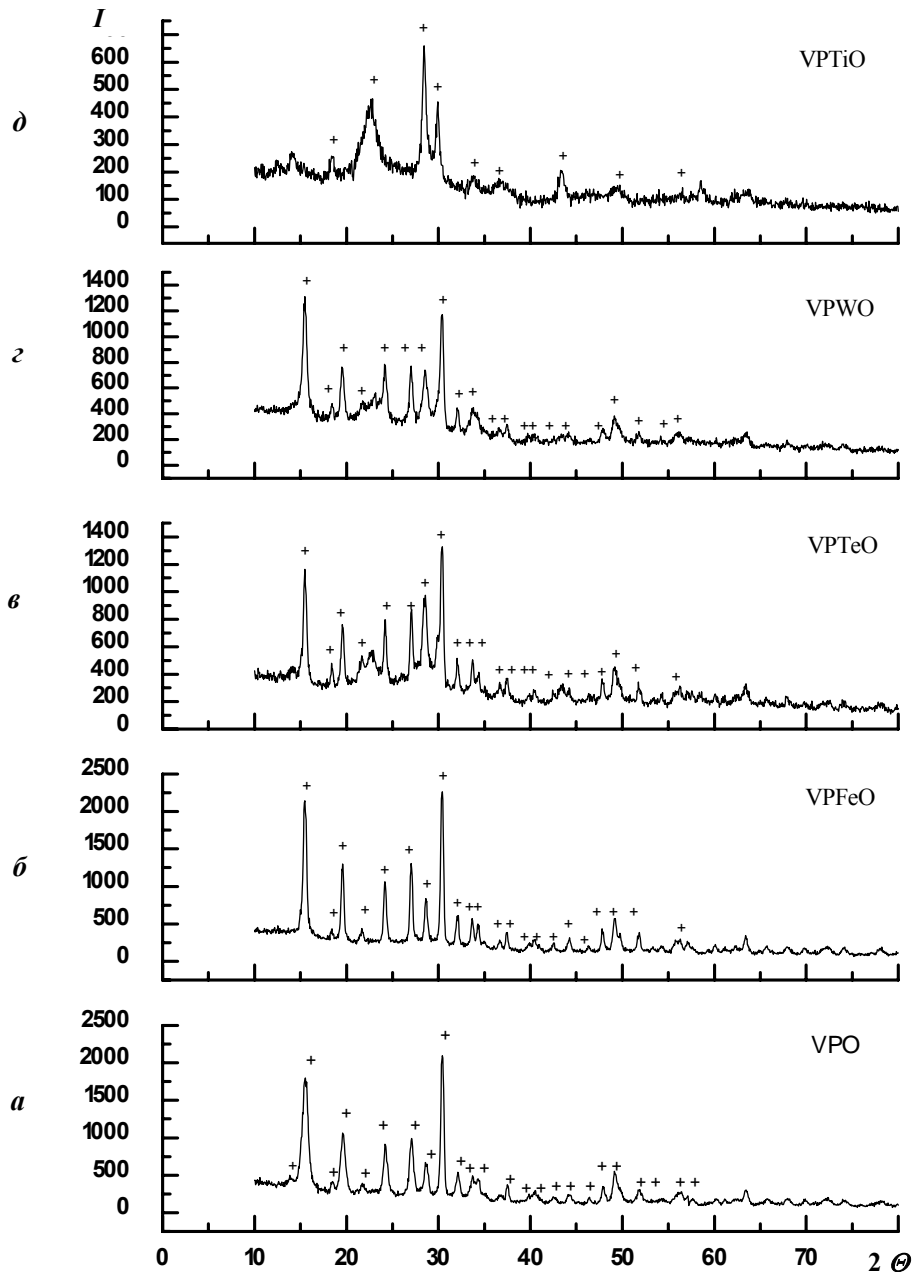


Рис. 1. РФА-спектры  $VPMoO$ -образцов ( $Me/V = 0,05$ ); "+" –  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ -фаза

$n^+ = 13,82 - 0,68 [E_{св} O(1s) - E_{св} V(2p)]$ , (1)  
 где  $n^+$  – степень окисления ванадия;  $E_{св} O(1s)$  – энергия связи  $O(1s)$ -электронов;  $E_{св} V(2p)$  – энергия связи  $V(2p)$ -электронов.

Результаты расчета показывают, что значение  $n^+$  как для  $VPO$ -образца, так и для катализаторов с добавками (исключение –  $VPLaO$ ) равно 3,860–4,116. В случае  $VPLaO$ -образцов значение  $n^+ = 4,708$ –4,844, что согласуется с повышенными значениями энергии связи  $V(2p)$ -электронов и данными РФА, показывающими образование фазы  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ .

Таблица 3. Результаты исследования  $VPMoO$ -катализаторов методом РФЭС

| Образец | Энергия связи электронов, эВ |               |             | (P/V) <sub>S</sub> |
|---------|------------------------------|---------------|-------------|--------------------|
|         | V 2p                         | P 2p          | O 1s        |                    |
| VPO     | 517,2                        | 133,8         | 531,5       | 1,37               |
| VPO–Bi  | 517,1–517,4                  | 133,6–133,9   | 531,1–531,4 | 1,43–1,68          |
| VPO–Zr  | 517,2–517,3                  | 133,7–133,9   | 531,0–531,4 | 1,55–1,72          |
| VPO–Mo  | 517,4–517,5                  | 133,7–133,8   | 531,8–532,0 | 1,38–1,54          |
| VPO–Te  | 517,2–517,4                  | 133,6–133,7   | 531,9–532,2 | 1,62–1,83          |
| VPO–La  | 518,2–518,3                  | 134,0–134,1   | 529,8–531,2 | 1,41–1,54          |
| VPO–Fe  | 517,2–517,7                  | 133,5–133,9   | 531,3–531,8 | 2,61–3,3           |
| VPO–W   | 517,3–517,38                 | 133,89–134,03 | 531,0–531,3 | 2,9–3,18           |



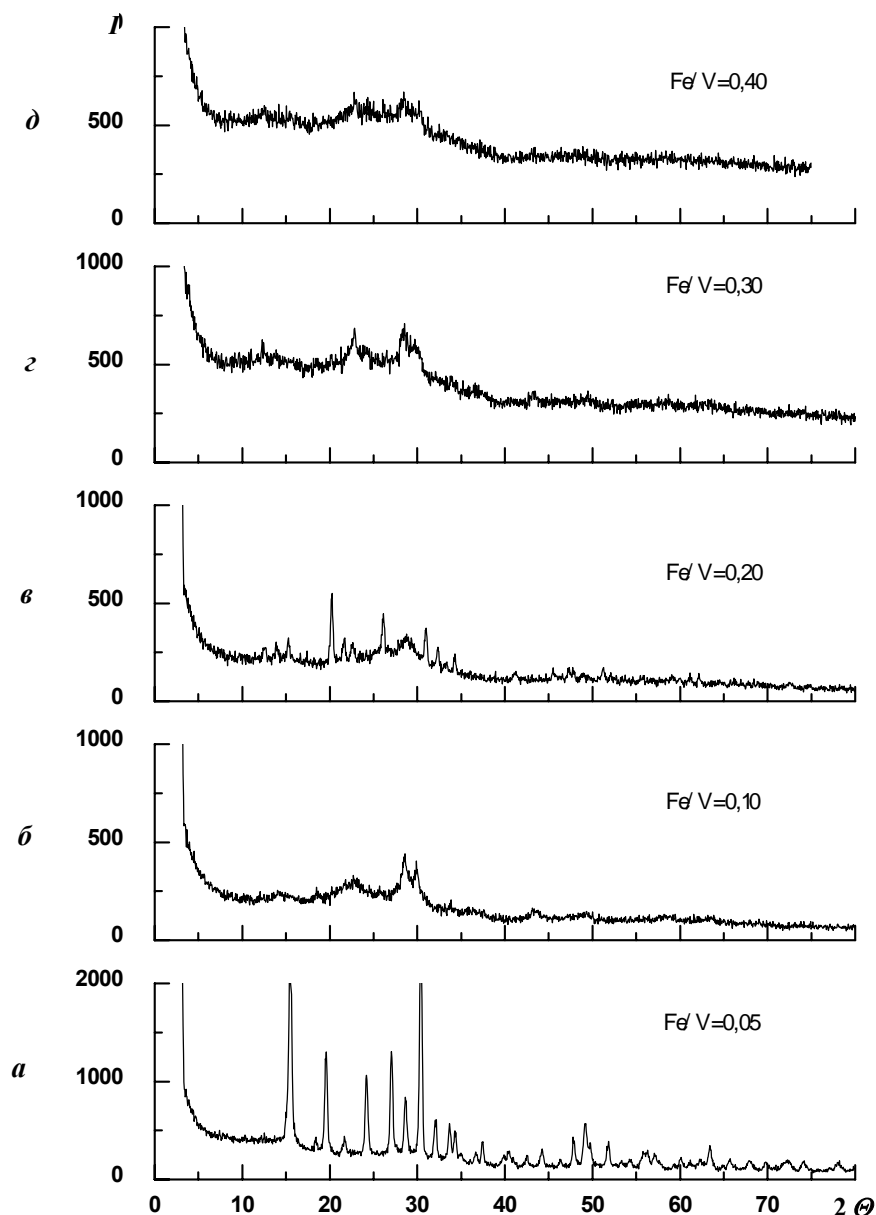


Рис. 2. РФА-спектры VPFеО-образцов

Вместе с тем данные, полученные методом РФЭС, показывают, что введение добавок влияет на энергию связи O 1s-электронов на поверхности синтезированных образцов. Для VPZrO-, VPLaO-, VPWO- и VPBiO-образцов ее значения снижаются по сравнению с базовой VPO-композицией при всех соотношения  $Me/V$ . В случае VPFеО-образцов наблюдается как снижение, так и увеличение энергии связи O 1s-электронов при варьировании содержания добавки. В то же время введение теллура и молибдена приводит к росту величины  $E_{св}$  O 1s-электронов при всех соотношениях  $Me/V$  (табл. 3). Известно [19, 20], что энергия связи O 1s-электронов в оксидах характеризует эффективный отрицательный заряд на атомах кислорода их поверхности, ее уменьшение показывает рост данного заряда и,

соответственно, наоборот. Таким образом, введение добавок в базовую VPO-композицию изменяет эффективный отрицательный заряд на атомах кислорода поверхности катализатора. В соответствии с предложенным механизмом окисления низших парафиновых углеводородов [21], на лимитирующей стадии реакции происходит отрыв протона от молекулы углеводорода и, следовательно, на скорость окисления парафинов должны влиять наблюдаемые при введении добавок изменения  $E_{св}$  O 1s-электронов. Ранее это было показано для реакции окисления *n*-бутана на VPO-катализаторах с добавками щелочных и щелочно-земельных металлов [20] и окисления *n*-пентана в присутствии VPBiO-образцов [15]. Таким образом, можно предположить, что удельная скорость окисления пара-

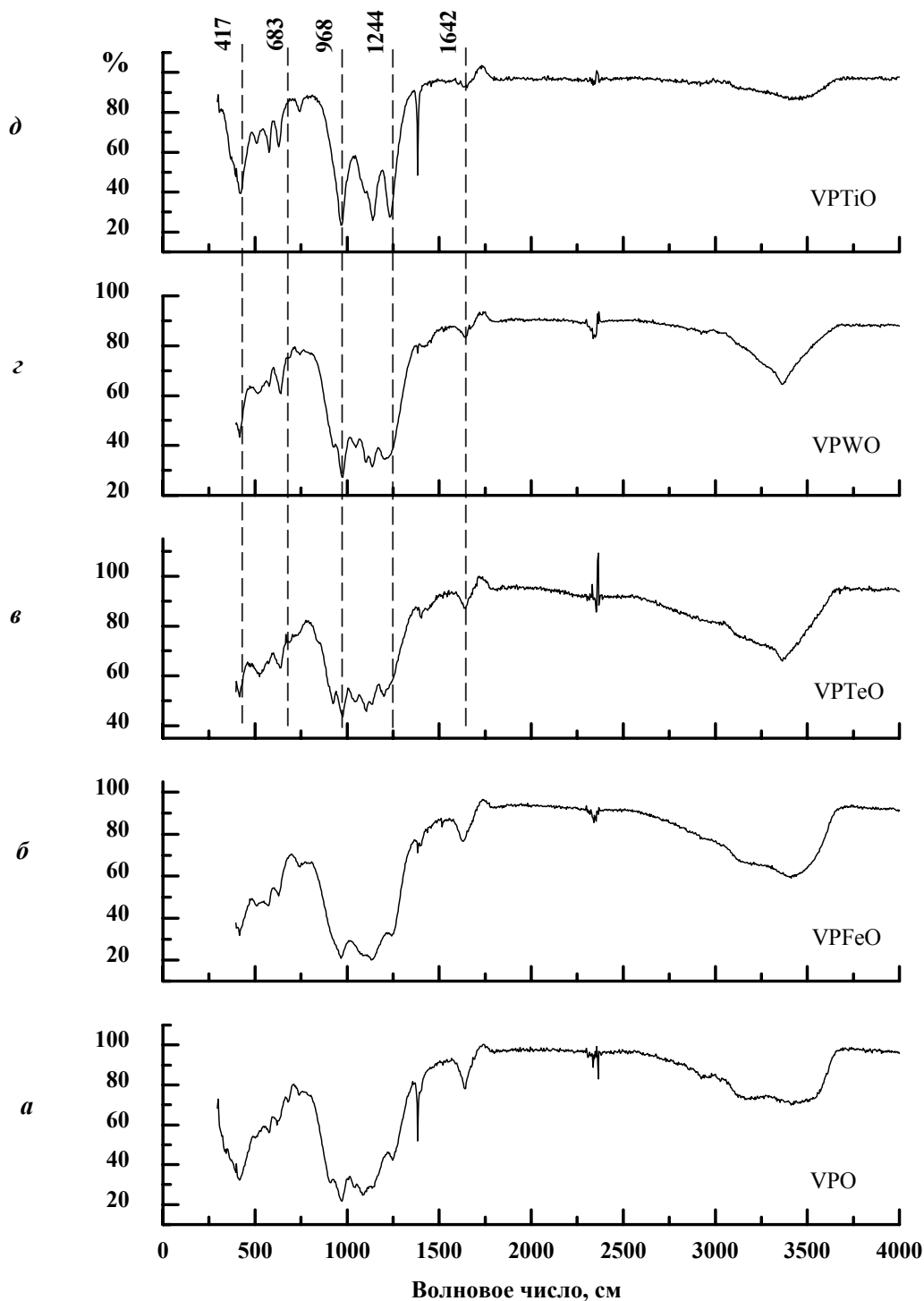


Рис. 3. ИК-спектры  $VPMoO$ -образцов ( $Me/V = 0,10$ )

финов будет увеличиваться при использовании  $VP-ZrO-$ ,  $VPLaO-$ ,  $VPWO-$ ,  $VPBiO-$ -катализаторов и снижаться при применении  $VPTeO-$  и  $VPMoO-$ -композиций.

Данные, полученные методом РФЭС, показывают, что введение различных по природе добавок во всех случаях ведет к росту соотношения  $P/V$  на поверхности образцов (табл. 3), т. е. поверхность катализаторов обогащается фосфором. Увеличение количества фосфора на поверхности должно приводить к изменению

ее кислотных характеристик. Нами [15] была показана хорошая зависимость между соотношением  $P/V$  на поверхности и количеством адсорбированного основания – аммиака – для  $VPBiO-$ -катализаторов. В то же время количество адсорбированного аммиака характеризует лишь общее количество кислотных центров и не позволяет определить отдельно кислотные центры Бренстеда и Льюиса и, соответственно, их влияние на каталитические свойства.

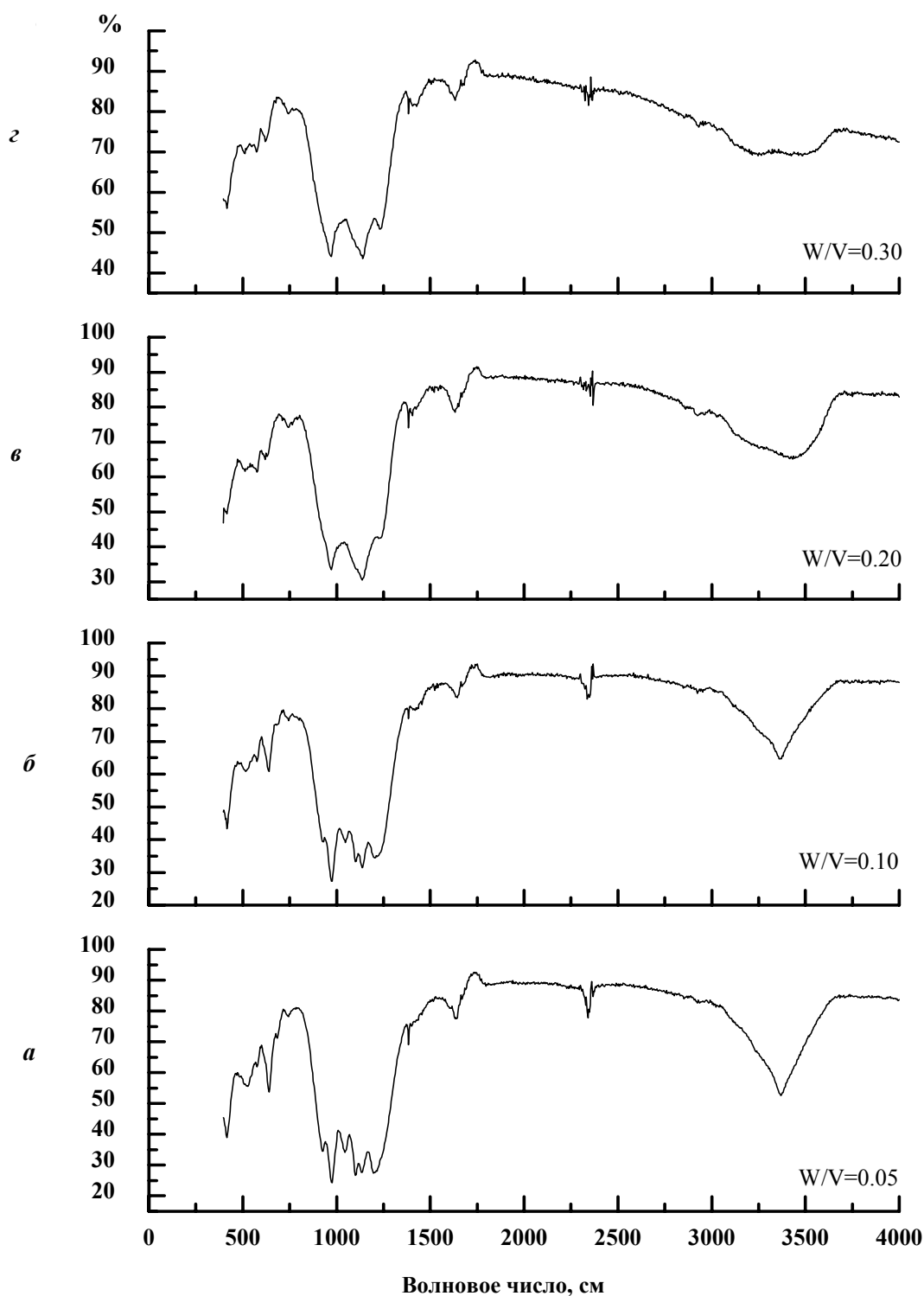


Рис. 4. ИК-спектры VPWO-образцов

В связи с этим в данной работе проведено исследование поверхности синтезированных образцов с определением бренstedовской и льюисовской кислотности. В качестве тестовых молекул-оснований использованы пиридин и 2,6-диметилпиридин. Как известно [22, 23], пиридин адсорбируется как на центрах Льюиса, так и на центрах Бренстеда, характеризуя общую кислотность, а 2,6-диметилпиридин только на центрах Брен-

стеда. Следовательно, разница между количеством адсорбированного пиридина и 2,6-диметилпиридина позволяет определить значение льюисовской кислотности.

На рис. 5 и 6 представлены данные об изменении количества адсорбированного пиридина (общее число кислотных центров) при введении различных по природе добавок. Можно выделить два типа зависимостей.

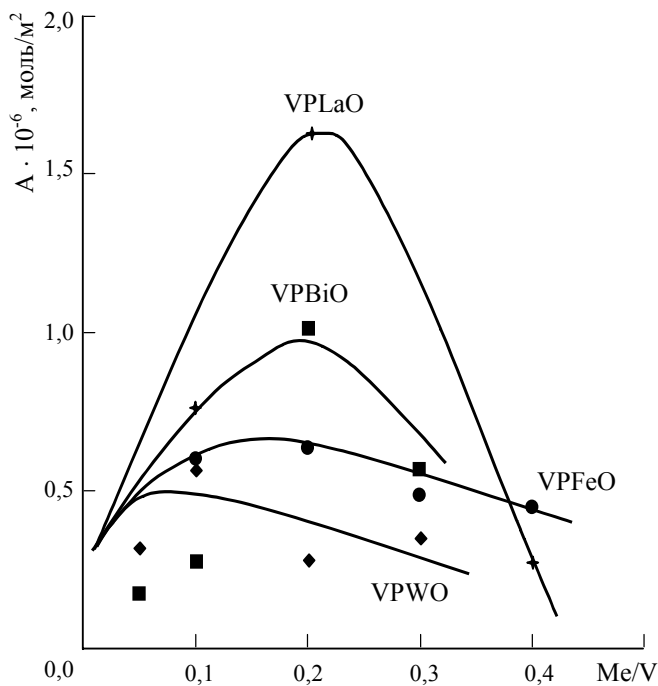


Рис. 5. Зависимость количества адсорбированного пиридина (А) от содержания добавки ( $Me/V$ ) в  $VPMoO$ -образце

В зависимостях одного типа увеличивается кислотность поверхности с ростом содержания добавки в период прохождения ее через максимум при соотношении  $Me/V = 0,1-0,2$  (рис. 5). Для второго типа характерно незначительное снижение количества кислотных центров по сравнению с исходным  $VPO$ -образцом до содержания добавки  $Me/V = 0,2$  при дальнейшем их увеличении (потенциальном) с ростом количества добавки в катализаторе (рис. 6).

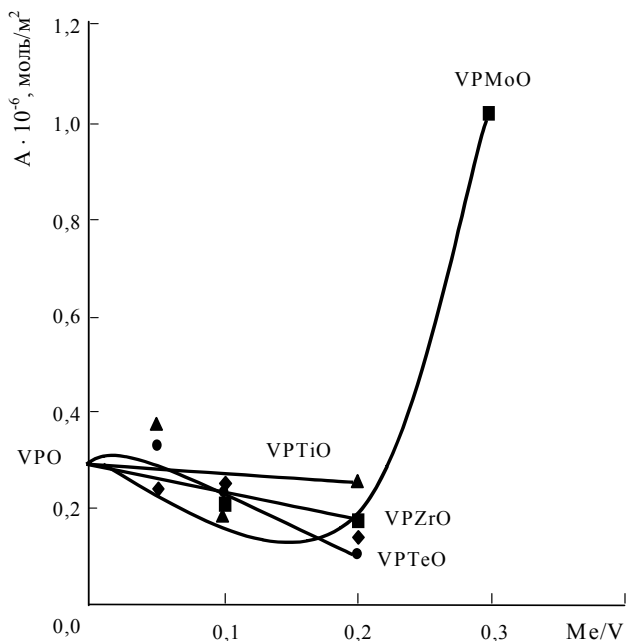


Рис. 6. Зависимость количества адсорбированного пиридина (А) от содержания добавки ( $Me/V$ ) в  $VPMoO$ -образце

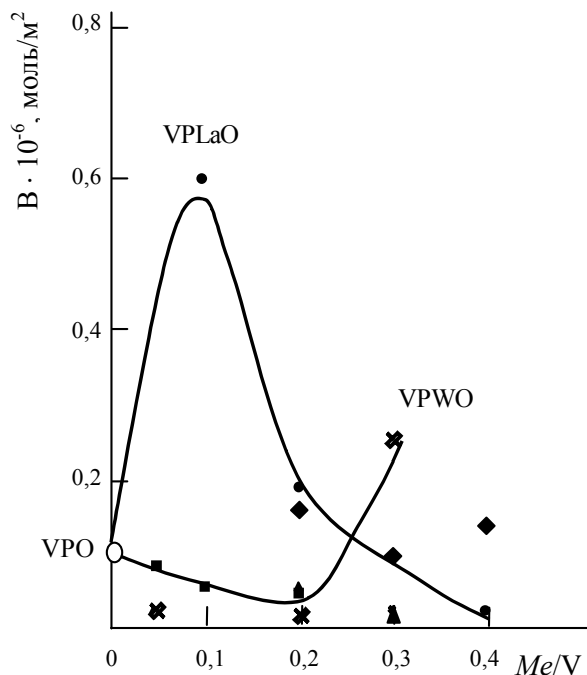


Рис. 7. Зависимость количества адсорбированного 2,6-диметилпиридина (В) от  $Me/V$  в  $VPMoO$ -образцах

Вместе с тем полученные результаты показывают, что введение добавок слабо влияет на концентрацию центров Бренстеда на поверхности образцов (рис. 7). Исключением является образец с добавкой лантана (при  $La/V = 0,1$ ) и вольфрама (при  $W/V = 0,3$ ). Следует еще раз отметить, что образцы с добавкой лантана отличаются от других наличием фазы пятивалентного ванадия  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ .

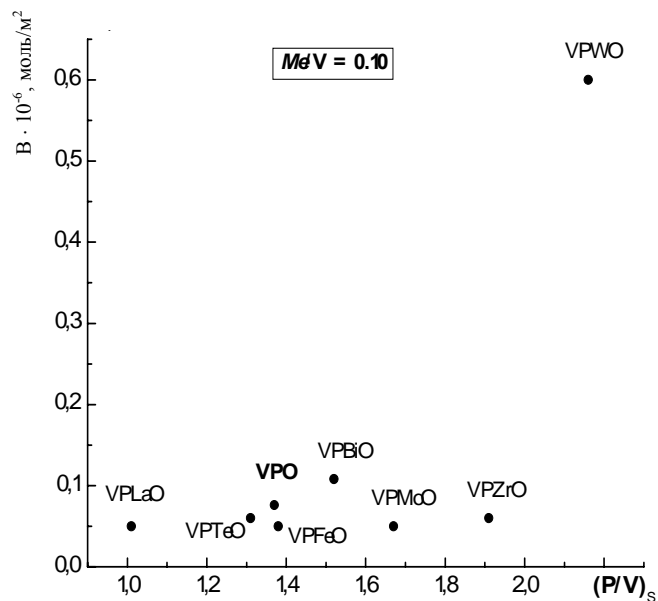


Рис. 8. Зависимость количества адсорбированного 2,6-диметилпиридина (В) от  $(P/V)_s$  на поверхности  $VPMoO$ -образцов (при  $Me/V = 0,10$ )

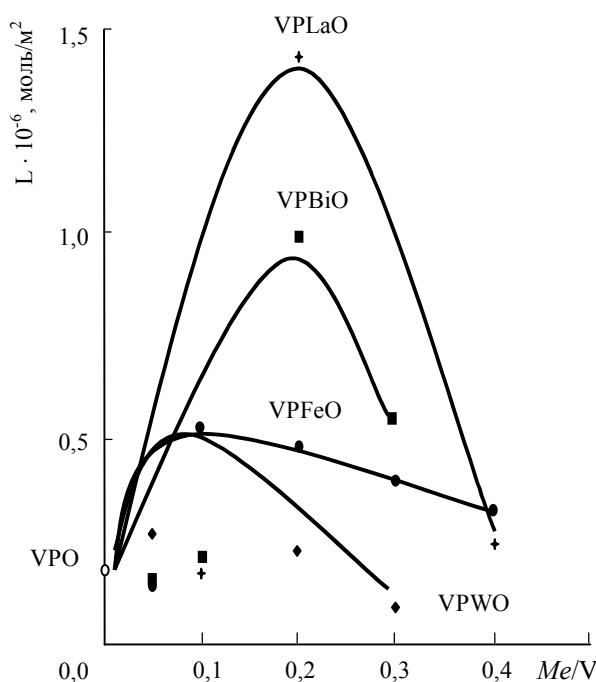


Рис. 9. Зависимость количества кислотных центров Льюиса (L) от содержания добавки (Me/V) в VPMoO-образце

Таким образом, наблюдаемое увеличение соотношения P/V на поверхности при введении добавок мало влияет на брэнстедовскую кислотность, хотя можно было ожидать, что рост содержания фосфора приведет к увеличению количества P–OH-групп. Такое слабое влияние подтверждает приведенная на рис. 8 зависимость концентрации центров Бренстеда от соотношения P/V на поверхности образцов при одинаковом содержании добавки (Me/V = 0,1). Можно предположить, что при введении добавок и увеличении содержания фосфора на поверхности не только образуются новые поверхностные P–OH-группы, а и связи P–O–Me. В пользу данного предположения свидетельствует изменение формы и интенсивности колебаний OH-групп в ИК-спектре (область 3300–3600 см<sup>-1</sup>).

Как показывают представленные на рис. 9 и 10 данные об изменении концентрации кислотных центров Льюиса при введении добавок, зависимости имеют вид, аналогичный ранее рассмотренным для общей кислотности. Сопоставление данных о кислотности Бренстеда и Льюиса позволяет сделать вывод, что изменение кислотности поверхности VPO-катализатора при введении добавок связано в основном с льюисовской кислотностью. Этому способствует как появление на поверхности образцов новых ионов, имеющих различные значения электроотрицательности, так и возможный перенос электронной плотности на ионы ванадия. Учитывая установленные ранее зависимости селективности окисления парафинов C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> [24–26] от кислотных характеристик поверхности, следует ожидать, что введение исследованных нами добавок также будет влиять на селективность процессов окисления.

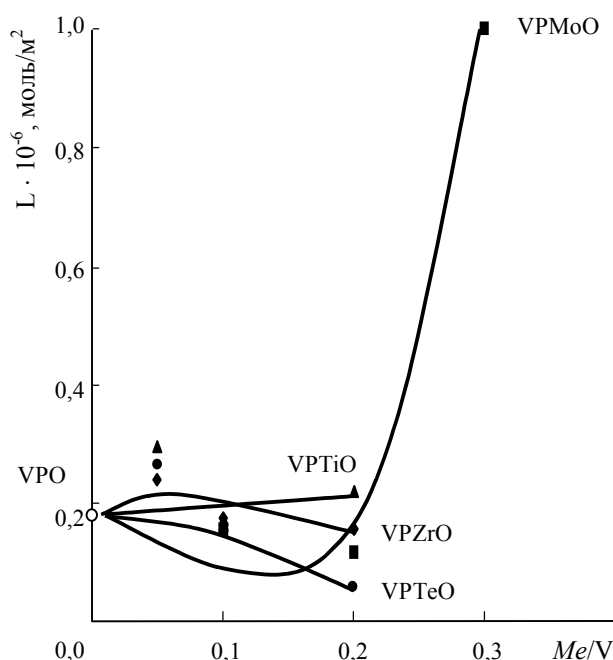


Рис. 10. Зависимость количества кислотных центров Льюиса (L) от содержания добавки (Me/V) в VPMoO-образце

### Выводы

В результате проведенного исследования установлено, что добавки, введенные в базовую VPO-композицию, в зависимости от их природы могут либо образовывать фосфаты или распределяться в основной матрице без образования отдельной фазы. Только в присутствии добавки лантана установлено изменение фазового состава прекурсора  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и образование фазы пентавалентного ванадия –  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В остальных случаях степень окисления ванадия на поверхности остается близкой к +4. В зависимости от природы добавки изменяют энергию связи O 1s-электронов, т. е. эффективный отрицательный заряд на атомах кислорода поверхности VPO-композиции. Установлено, что изменение кислотности поверхности образцов, происходящее при введении добавок, связано в основном с изменением концентрации кислотных центров Льюиса.

1. Centi G., Burattini M., Trifiro F., *Appl. Catal.*, 1987, **32** (2), 353.
2. Volta J.C., *Surf. Chem. and Catal.*, 2000, **3**, 717.
3. Solsona B., Zazhigalov V.A., Lopez Nieto J.M., *Appl. Catal.*, 2003, **249**, 81.
4. Sobalik Z., Carrazan S.G., Ruiz P. et al., *J. Catal.*, 1999, **185**, 272.
5. Cabello C.J., Castiglioni G.L., Cavani F. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier.*, 1999, **121**, 359.
6. Cavani F., Colombo A., Trifiro F., *Catal. Lett.*, 1997, **43**, 241.
7. Nishlan Govender, Holger B. Friedrich, Mattys Janse

- van Vuuren, *Catal. Today*, 2004, **97**, 315.
8. Taufiq-Yap Y.H., Tan K.P., Waugh K.C. et al., *Catal. Lett.*, 2003, **89** (1/2), 87.
  9. Thomas L., Tanner R., Gill P. et al., *Phys. Chem. and Chem. Phys.*, 2002, **4**, 4555.
  10. Sajip S., Bartley J.K., Burrows A. et al., *Ibid.*, 2001, **3**, 2143.
  11. Xu L., Chen X., Ji W. et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002, **76** (2), 335.
  12. Datta A., Agarwal M., Dasgupta S. et al., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2003, **198**, 205.
  13. Duarte de Farias A.M., Wilma de A. Gonzalez, Pries de Oliveira P.G. et al., *J. Catal.*, 2002, **208**, 238.
  14. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Appl. Catal.*, 1993, **96** (1), 135.
  15. Зажигалов В.А., Чебуракова Е.В., *Каталіз и нефтехимия*, 2003, **11**, 98.
  16. Corbridge D.E.C., Lowe E.J., *J. Chem. Soc.*, 1954, **2**, 493.
  17. Amoros P., Ibanez R., Martinez-Tamayo E. et al., *Mat. Res. Bull.*, 1989, **24** (11), 1347.
  18. Coulston G.W., Thompson E.A., Harron N., *J. Catal.*, 1996, **163**, 122.
  19. Sokolovskii V.D., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1990, **32** (1), 1.
  20. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Appl. Catal.*, 1996, **134**, 225.
  21. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Catal. Comm.*, 2001, **2**, 375.
  22. Bautista F.M., Campelo J.M., Garcia A. et al., *J. Mater. Chem.*, 1994, **145**, 107.
  23. Aramedia M.A., Borau V., Jimenez C. et al., *J. Catal.*, 1999, **183**, 240.
  24. Чебуракова О.В., Зажигалов В.О., *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2004, **10**, 109.
  25. V.A. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Bacharikova I.V. et al., *DGMK international conference "C4/C5-hydrocarbons: routes to higher value-added products"*, Munich, Germany, 2004, **3**, 265.
  26. Зажигалов В.А., Чебуракова Е.В., *Докл. НАН України*, 2004, **12**, 126.

Поступила в редакцію 15.06.2003 г.

## Вплив домішок на фізико-хімічні властивості поверхні VPO-каталізатора

О.В. Чебуракова, В.С. Александрова, І.В. Бачерікова, В.О. Зажигалов

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; факс: (044) 452-93-27

Вивчено вплив промотуючих домішок (Mo, Bi, Te, Zr, La, Ti, W, Fe) на фізико-хімічні властивості поверхні VPO-каталізаторів. Зразки досліджено методами рентгенівського фазового аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії, визначено питомі поверхні методом теплової десорбції азоту, а також визначено типи кислотних центрів на поверхні по адсорбції піридина та 2,6-диметилпіридина. Встановлено, що введення домішок у співвідношенні  $Me/V = 0,05$  не впливає на фазовий склад VPO-композиції. Виключенням є VPO-зразок з домішкою лантану, у разі введення якої утворюється фаза п'ятивалентного ванадію. Встановлено, що із збільшенням кількості домішки (Ti, W, Fe, Te) в каталізаторі спостерігається часткова аморфізація зразка. Показано, що домішки вісмуту та лантану утворюють фази  $BiPO_4$  і  $LaPO_4$  відповідно. Введення домішок змінює енергію зв'язку O 1s-електронів поверхні каталізаторів, що засвідчує зміну ефективного негативного заряду на атомі кисню. При введенні домішки співвідношення P/V на поверхні збільшується, але зміна кислотних характеристик каталізаторів здебільшого пов'язано зі зміною вмісту львівських кислотних центрів, ніж бренстедовських.

## Impact of additives on VPO catalyst physical-chemical properties

*E.V. Cheburakova, V.S. Alexandrova, I.V. Bacherikova, V.A. Zazhigalov*

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine, 03164 Kyiv, General Naumov Str. 13, Fax (044) 452-93-27*

An influence of the additives (Mo, Bi, Te, Zr, La, Ti, W, Fe) on physical-chemical properties of VPO-catalysts surface was studied. Samples were investigated by means of the X-ray phase analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy methods. There were defined specific surfaces area by way of the nitrogen thermal desorption method and acidic characteristics by way of dimethylpyridine and 2,6-dimethylpyridine adsorption. It was defined that introduction of small amounts of additives ( $Me/V = 0,05$ ) bears no impact on the VPO-composition phase constitution. An exception is the VPO-sample with the La additive with the  $V^{+5}$  vanadium phase arising due to its introduction. An increase in the amount of the additive (Ti, W, Fe, Te) in the catalyst was shown to result in the partial sample amorphization. It was shown that additives Bi and La form  $BiPO_4$  and  $LaPO_4$  phases, correspondingly. Introduction of the additives modifies O 1s-electrons binding energy of the catalysts surface, which evidences modification of an effective negative charge on oxygen atoms. Furthermore, the additive introduction increases atomic ratio P/V on the surface. However, the change of catalysts acidic properties is more connected with the modification of the Lewis acidic centers, than with the Bronsted acidic centers.

## Сорбционные свойства дисперсных сополимерных гидрогелей

Ю.М. Самченко<sup>а</sup>, В.В. Цирина<sup>б</sup>, М.А. Альтишулер<sup>в</sup>

<sup>а</sup>Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины,  
Украина, 03132 Киев, бульв. Вернадского, 42

<sup>б</sup>Институт физической химии НАН Украины,

Украина, 03139 Киев, просп. Науки, 31; тел. 525-58-64

<sup>в</sup>Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",  
Украина, 03680 Киев, просп. Палладина, 46; тел. 257-44-76

Исследованы сорбционная способность, удельная поверхность и структура порового пространства сополимерных гидрогелей акрилового ряда. Установлено влияние состава дисперсных гидрогелей на их физико-химические свойства.

Спецификой пространственно сшитых полимерных гидрогелей является их гидрофильность, проявляющаяся в предпочтительной сорбции воды и других полярных растворителей из паровой (сорбция) и конденсированной (набухание) фаз. В настоящее время установлены широкие перспективы использования гидрогелей в медицине [1], фармации [2, 3], экологии [4], агротехнике [5], биотехнологии [6], катализе, в частности низкотемпературном ферментативном [7].

В данной работе исследованы удельная поверхность и пористость сшитых сополимерных гидрогелей на основе акриламида (АА) и акриловой кислоты (АК), продемонстрирована микрогетерогенная структура гидрогелей.

Синтез сополимерных гидрогелей в виде мелкодисперсных порошков осуществляли следующим образом. Водные растворы соответствующих мономеров, сшивающего агента и компонентов иницирующей смеси (все реагенты производства фирмы SIGMA) диспергировали в среде несмешивающегося органического растворителя при постоянном перемешивании. Для иницирования гелеобразования использовали окислительно-восстановительную систему персульфат калия – метабисульфит натрия, продолжительность гелеобразования составляла около 30 мин. После этого гранулы гидрогеля (их форма близка к сферической) отделяли, промывали от непрореагировавших остатков исходных веществ и высушивали. Соотношение мономеров в гидрогелях варьировали в диапазоне от гомополиакриламидного геля до гидрогеля со 100 %-м содержанием звеньев АК. В качестве сшивающего агента использовали N,N'-метилен-бис-акриламид (МБА), причем его концентрацию варьировали в диапазоне от 0,0865 до 0,346 %. Суммарное содержание мономеров в гидрогелях составило 15 %, исследовали фракцию с размером частиц 0,5 мм.

Удельную поверхность гидрогелей  $S$  определяли весовым методом по результатам измерения равновес-

ной сорбции паров воды в вакуумной системе. Сорбцию паров воды гидрогелями изучали в стандартной адсорбционной установке с весами Мак Бена, системой термостатирования, вакуумирования, напуска паров и измерения давления. Подробнее методика измерения сорбционных параметров гидрогелей описана нами ранее [10].

По значениям давления паров сорбата и соответствующего им привеса образца сорбента строили изотерму адсорбции паров в координатах  $A - P/P_s$ , где  $A$  – сорбция, ммоль  $H_2O/g$  сухого сорбента;  $P$  – упругость паров;  $P_s$  – упругость насыщенных паров данного сорбата. Опыты проводили при  $T = 293$  К.

Величину эффективного радиуса пор рассчитывали из десорбционной ветви гистерезиса по уравнению Кельвина:

$$r = (2\sigma v_m)/(RT \ln P/P_s), \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, пары которой адсорбируются;  $v_m$  – мольный объем жидкости;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для получения кривой распределения объемов пор по их размерам вначале строили так называемую структурную кривую. По уравнению Кельвина высчитывали радиусы пор, соответствующих данным значениям  $P/P_s$  для каждой точки десорбционной ветви изотермы и наносили на график объем адсорбированного вещества в конденсированном состоянии  $v = a_m$  как функцию радиуса пор  $r$ . По структурной кривой рассчитывали значения производной, выражая их через отношения конечных приращений  $\Delta v/\Delta r$ . По ним строили дифференциальную кривую распределения объема пор по их эффективным радиусам, т.е. зависимость  $\Delta v/\Delta r$  от  $r$ . Для  $r$  при этом брали средние значения соответствующих отрезков.

Согласно теории БЭТ [9], уравнение адсорбции в линейной форме имеет вид

$$(P/P_s)/(1 - P/P_s) a = 1/a_m C + (C - 1)/a_m C (P/P_s), \quad (2)$$



где  $a$  – величина адсорбции;  $a_m$  – величина адсорбции мономолекулярного слоя.

Откладывая полученные данные о сорбции на осях графика с координатами  $(P/P_s)/(1 - P/P_s)a$  и  $P/P_s$  для начальных участков изотерм, получали прямолинейную зависимость с углом наклона  $\alpha$ , причем  $a_m = (\operatorname{tg} \alpha)^{-1}$ . Тогда удельную поверхность определяют по формуле

$$S = a_m M (N_A \omega_m) 10^{-20}, \quad (3)$$

где  $M$  – молекулярная масса сорбата;  $N_A$  – число Авогадро;  $\omega_m$  – размер площадки, занимаемой молекулой сорбата, Å.

Средний радиус пор рассчитывали по формуле

$$R_0 = 2a_m/S, \quad (4)$$

где  $R_0$  – средний радиус пор;  $a_m$  – величина адсорбции мономолекулярного слоя.

Полученные изотермы адсорбции и десорбции для сополимерного гидрогеля с эквимольным соотношением звеньев АА и АК представлены на рис. 1. Изотермы для остальных исследованных гидрогелей имели подобный профиль. Изотермы адсорбции и десорбции образовывали петли гистерезиса, причем, в отличие от характерных кривых, полученных в опытах с минеральными сорбентами, в рассмотренных нами опытах с полимерными гидрогелями кривые десорбции отсекали на оси ординат остаточную величину адсорбции, соответствующую количеству воды, которая более прочно удерживается поверхностными силами, т.е. связанной воды.

С учетом значений сорбции и десорбции паров воды нами рассчитаны кривые распределения объемов пор по их радиусам. Для сополимерного гидрогеля с эквимольным соотношением звеньев АА и АК соответствующая кривая распределения приведена на рис. 2. Полученные данные свидетельствуют о гетерогенности структуры гидрогелей и о наличии в них широкого

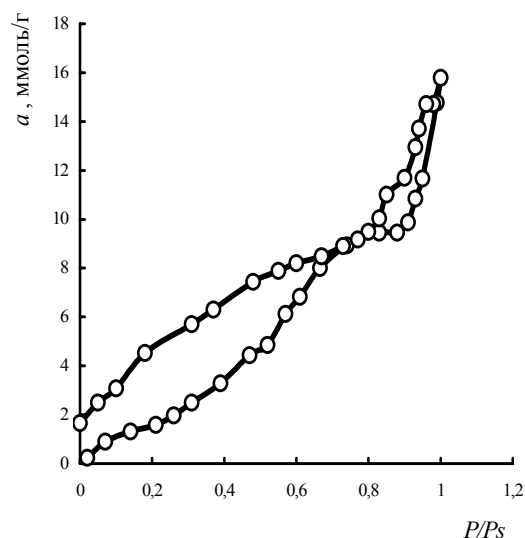


Рис. 1. Изотермы сорбции–десорбции для сополимерных гидрогелей с эквимольным соотношением звеньев АА–АК ( $C_{\text{МБА}} = 0,173\%$ )

### Структурные характеристики сополимерных гидрогелей

| $C_{\text{АА}}, \%$ | $C_{\text{АК}}, \%$ | $C_{\text{МБА}}, \%$ | $S, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V, \text{ см}^3/\text{г}$ | $R_0, \text{ нм}$ |
|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------|
| 15                  | 0                   | 0,173                | 175                       | 0,28                       | 3,2               |
| 11,25               | 3,75                | 0,173                | 136                       | 0,41                       | 3,45              |
| 7,5                 | 7,5                 | 0,173                | 129                       | 0,28                       | 4,35              |
| 3,75                | 11,25               | 0,173                | 91                        | 0,26                       | 5,71              |
| 0                   | 15                  | 0,173                | 60                        | 0,52                       | 17,35             |
| 15                  | 0                   | 0,346                | 100                       | 0,46                       | 5                 |
| 15                  | 0                   | 0,0865               | 249                       | 0,33                       | 2,65              |

спектра пор радиусом от 1 до 10 нм. Отмечена хорошая корреляция результатов с имеющимися в литературе данными о величине пор в гомополиакриламидном геле, найденными на основании измерения его проницаемости по отношению к тестовым молекулам различной величины [8].

По мере роста содержания карбоксильных групп в гидрогелях присущий им средний радиус пор, рассчитанный по формуле (4), увеличивался, достигая в случае гомополимерного гидрогеля на основе АК 17,35 нм, что более чем в 5 раз превосходит соответствующий параметр для гомополиакриламидного геля (таблица, рис. 3, 2). Увеличение радиуса пор в гидрогелях с ростом количества карбоксильных групп может быть объяснено их частичной ионизацией и, как следствие, взаимным отталкиванием, приводящим к дополнительному раздвижению макромолекулярных цепей.

Вместе с тем с увеличением содержания звеньев АК в сополимерных гидрогелях их удельная поверхность уменьшалась (рис. 3, 1), что может быть объяснено незначительным вкладом макропор в суммарную сорбцию и удельную поверхность.

Несколько неожиданным оказалось, что средний радиус пор в гидрогелях увеличивался по мере роста концентрации сшивающего агента (рис. 4).

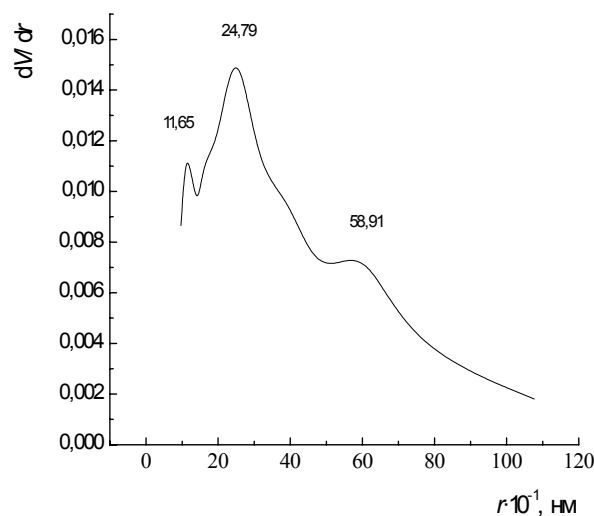


Рис. 2. Кривая распределения объема пор по размерам для сополимерного гидрогеля с эквимольным соотношением АА–АК ( $C_{\text{МБА}} = 0,173\%$ )

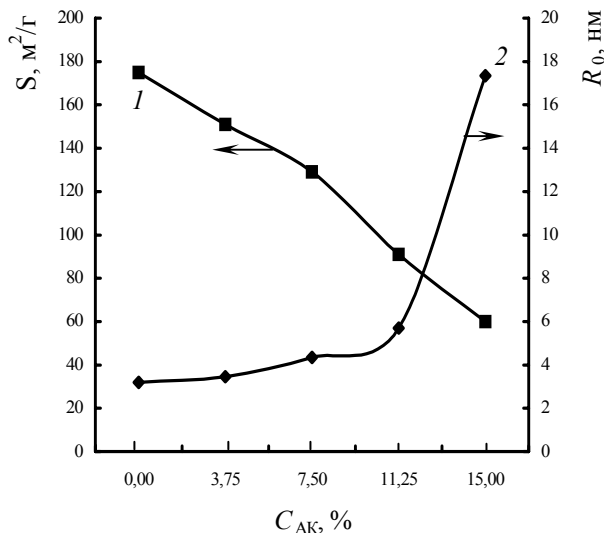


Рис. 3. Влияние содержания звеньев АК в сополимерных гидрогелях на удельную поверхность (1) и средний радиус пор (2)

Вероятным объяснением указанного эффекта является то, что с ростом частоты сшивания макромолекулярные цепи образуют крайне жесткие структуры, несклонные к тесному взаимному сближению с образованием узких пор.

Таким образом, проведенные исследования позволили охарактеризовать поровое пространство в сополимерных гидрогелях и установить взаимосвязь между их сорбционными параметрами и химическим составом. Продемонстрировано, что поры в гидрогелях являются наноразмерными структурными элементами, а их радиус вследствие присущей гидрогелям микрогетерогенности варьирует в диапазоне от 1 до 20 нм.

1. Галаев И.Ю., *Успехи химии*, 1995, **64** (5), С. 505–524.

2. Inoue T., Chen G., Nakamae K., *J. Control. Release*, 1997, **49** (2–3), 167–176.

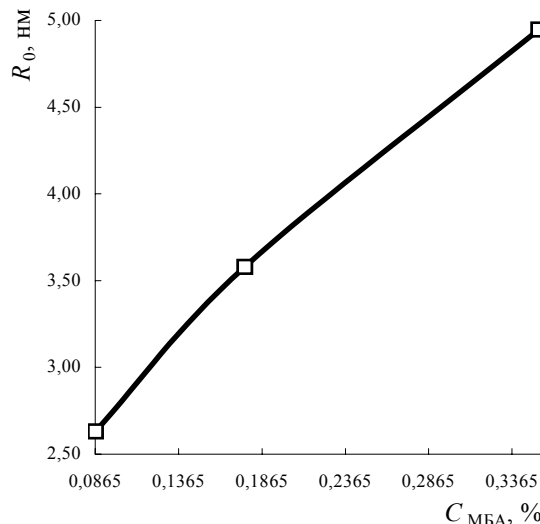


Рис. 4. Влияние частоты сшивки в гомополиакриламидном геле на величину среднего радиуса пор

3. Lowe T., Tenhu H., Tylli H., *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73** (6), 1031–1039.

4. Rifi E.H., Leroy J.F., Brunette J.P., *Solv. Extr. and Ion Exch.*, 1994, **12** (5), 1103–1119.

5. Walter D., Sin G., Blanch H., *Polymer Gels and Networks*, 1995, **3** (1), 29–45.

6. Филиппова И.Ю., Бочева А.В., Байбак О.В., *Изв. Академии наук. Сер. химия*, 2001, (10), 1811–1816.

7. Колесников И.М., *Каталіз і производство каталізаторов*, Москва, 2004.

8. Маурер Г., *Диск-электрофорез. Теория и практика электрофореза в полиакриламидном геле*, Москва, Мир, 1971.

9. Gregg S., Sing K. *Adsorption, Surface area and Porosity*, New York, Acad. press, 1982.

10. Самченко Ю.М., Альтшулер М.А., Цирина В.В., *Доп. НАН України*, 2003, (12), 136–140.

Поступила в редакцию 17.03.2006 г.

## Сорбційні властивості дисперсних кополімерних гідрогелів

Ю.М. Самченко<sup>а</sup>, В.В. Цирина<sup>б</sup>, М.А. Альтшулер<sup>в</sup>

<sup>а</sup>Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Україна, 03132 Київ, бульв. Вернадського, 42;

<sup>б</sup>Інститут фізичної хімії НАН України, Україна, 03139 Київ, просп. Науки, 31; тел. 525-58-64;

<sup>в</sup>Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА", Україна, 03680 Київ, просп. Палладіна, 46; тел. 257-44-76

Досліджено сорбційну здатність, питому поверхню та структуру порового простору кополімерних гідрогелів акрилового ряду. Встановлено вплив складу дисперсних гідрогелів на їх фізико-хімічні властивості.

## Sorbtion properties of disperse copolymer hydrogels

*Yu. Samchenko<sup>a</sup>, V. Cyrina<sup>b</sup>, M. Altshuler<sup>c</sup>*

<sup>a</sup>*F.D. Ovcharenko Institute of bio-colloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Ukraine, 03132 Kiev, b. Vernadskyi, 42;*

<sup>b</sup>*Institutes of physical chemistry, NAS Ukraine, Ukraine, 03139 Kiev, Sciences av. 31; tel. 525-58-64;*

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

Sorbtion ability, surface area and porous structure of copolymer acrylic hydrogels were investigated. The influence of composition of disperse hydrogels on their physico-chemical characteristics were established.

### Пропонується до впровадження

**Нова технологія одержання низькомолекулярних симетричних етерів** (диметиловий, діетиловий, діізопропіловий, діізобутиловий), що можуть використовуватися у складі синтетичних моторних палив, а також як розчинники та екстрагенти, шляхом дегідратації відповідних спиртів на полімерних протонопровідних мембранних каталізаторах за температури 120–140 °С та тиску 1,6 МПа. Селективність процесу становить 80–88 %, продуктивність каталізатора – 40–80 мг<sub>етеру</sub>/(мг·екв.<sub>кат.</sub> год.). Розроблена технологія захищена Патентом України.

Тел. 559-04-95

## Структура системы Te–Mo–O и ее каталитические свойства в реакциях окисления низших олефинов

Е.В. Федевич

*Львовский государственный аграрный университет,  
ул. В. Великого, г. Дубляны, Жовковский р-н, Львовская обл., 80381, Украина*

Одними из наиболее эффективных катализаторов неполного  $\alpha$ -окисления низших олефинов являются контакты на основе системы Te–Mo–O, которая стала объектом разносторонних исследований. Изучен ее фазовый состав как в инертной среде, так и в присутствии восстановителей. На основании анализа этих сведений сделан вывод, что в окислительной либо слабовосстановительной среде активным компонентом Te–Mo–O-катализаторов в реакциях неполного окисления олефинов является химическое соединение  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>. В условиях катализа под восстановительным действием реакционной среды оно превращается в более стабильную фазу –  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, проявляющую наиболее высокую каталитическую активность.

Наиболее эффективными для окисления изобутилена в метакролеин являются Fe–Te–Mo–O-катализаторы [1–4], рекомендованные для практического использования [5]. Поскольку их каталитические свойства определяются в основном содержанием оксидов теллура и молибдена [3, 6], в работах [7–11] детально исследовали зависимость каталитических свойств системы Te–Mo–O от ее состава, а также влияние реакционной среды на структуру и свойства исследуемых катализаторов. Позже каталитические свойства этой системы исследовали другие авторы [12–17]. Кроме того, система TeO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub> нашла применение в производстве стекол [18–20]. Поэтому она стала объектом тщательного изучения с точки зрения структуры и фазового состава [13, 17, 21–29].

Впоследствии возможности использования теллур-молибденсодержащих оксидных катализаторов значительно расширились [30–32], поэтому было целесообразно проанализировать имеющуюся информацию об их фазовом составе и структуре, а также сопоставить сведения, полученные разными авторами, с результатами проведенных нами исследований. В настоящей работе имеющиеся сведения об условиях образования и строения фаз в системе Te–Mo–O использованы для интерпретации полученных нами данных о структуре исследуемой системы и выявления активных компонентов в реакциях неполного окисления низших олефинов.

### Материал и методы исследования

Теллур-молибден-оксидные катализаторы готовили из водных растворов теллуровой и молибденовой кислот квалификации “х.ч.”. Смесь, перемешивая, упаривали на водяной бане и сушили на протяжении 4 ч с подъемом температуры до 200 °С. После этого массу нагревали до 430 °С, выдерживали 4 ч, измельчали, растирали, таблетировали и снова прокаливали в течение

4 ч при 430 °С. Таблетки измельчали до размера зерен 2–3 мм.

Удельную поверхность контактов находили хроматографически по тепловой десорбции азота [33]. Химический состав катализаторов определяли весовым методом [34], а фазовый состав – рентгеноструктурным анализом на дифрактометре ДРОН-1 (медное  $K_{\alpha}$ -излучение с никелевым фильтром). Степень восстановленности частично восстановленных катализаторов определяли по привесу реокислением образцов в токе воздуха при 400 °С на протяжении 8 ч. Точность определения составила  $\pm 3\%$  отн.

После термической обработки катализаторов в токе воздуха либо восстановительной смеси определенного состава до достижения стационарного состояния изучали их каталитические свойства в импульсном режиме в дифференциальном микрореакторе с виброоживленным слоем катализатора [35] на установке, описанной в работе [11]. Реактором служила трубка из нержавеющей стали с внутренним диаметром 6 мм.

В реактор загружали 0,4–1,0 г катализатора, разбавленного зернами кварцевого стекла размером 1–2 мм, до общего объема 1 см<sup>3</sup>. Температуру в слое катализатора измеряли термопарой с точностью  $\pm 1^{\circ}$ . Объем дозы импульсов рабочей силы (РС) либо восстановительной смеси (ВС), подаваемой в реактор, – 8 см<sup>3</sup>. Форма импульса на выходе из реактора была близкой к прямоугольной. Воспроизводимость результатов определения каталитических свойств на двух образцах катализаторов составила  $\pm 5\%$  отн. Продукты реакции анализировали на хроматографе Цвет-100 по методике [7]. Мерой каталитической активности служила скорость расходования углеводорода на единице поверхности катализатора.

Состав и физико-химические свойства полностью окисленных Te–Mo–O-катализаторов после 8-часовой выдержки в токе воздуха при 420–430 °С представлены в табл. 1. Для испытания их каталитических свойств

Таблица 1. Характеристика Те–Мо–О-катализаторов в окисленном состоянии (продолжительность термообработки катализаторов 8 ч)

| Катализатор       | Мольная доля, % |     | Температура термообработки, °С | Цвет         | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Фазовый состав [38]   |
|-------------------|-----------------|-----|--------------------------------|--------------|---|---|
|                   | Те              | Мо  |                                |              |   |   |
| К <sub>1</sub>    | –               | 100 | 420                            | Светло-серый | 5,0                                     | MoO <sub>3</sub>  |
| К <sub>2</sub>    | 2               | 98  | 420–430                        | То же        | 3,8                                     | MoO <sub>3</sub>  |
| К <sub>3</sub>    | 5               | 95  | 420–430                        | “ “          | 3,2                                     | MoO <sub>3</sub>  |
| К <sub>4</sub>    | 8               | 92  | 420–430                        | “ “          | 3,9                                     | MoO <sub>3</sub>  |
| К <sub>5</sub>    | 10              | 90  | 420–430                        | Серый        | 3,4                                     | MoO <sub>3</sub> + X-фаза (очень мало)  |
| К <sub>6</sub>    | 20              | 80  | 420–430                        | Темно-серый  | 3,7                                     | MoO <sub>3</sub> + X-фаза (больше, чем в К <sub>5</sub> )   |
| К <sub>7</sub>    | 30              | 70  | 420–430                        | То же        | 1,9                                     | MoO <sub>3</sub> + X-фаза (больше, чем в К <sub>6</sub> )   |
| К <sub>7</sub> *  | 30              | 70  | 400                            | Серый        | 3,2                                     | То же, но интенсивность X-фазы меньше, чем в К <sub>7</sub>   |
| К <sub>7</sub> ** | 30              | 70  | 350                            | Желто-серый  | 5,6                                     | То же, но интенсивность X-фазы меньше, чем в К <sub>7</sub> *   |
| К <sub>8</sub>    | 50              | 50  | 420                            | Желтый       | 0,8                                     | MoO <sub>3</sub> + X-фаза (характерные отражения <i>d/n</i> : 3,78; 3,32; 2,91; 2,89; 2,32). Интенсивность отражений меньше, чем в К <sub>7</sub> |
| К <sub>9</sub>    | 70              | 30  | 420                            | То же        | 1,8                                     | TeO <sub>3</sub> (рентгеноаморфный) + MoO <sub>3</sub> (очень мало)   |
| К <sub>10</sub>   | 90              | 10  | 420                            | “ “          | 2,7                                     | TeO <sub>3</sub> (рентгеноаморфный)   |
| К <sub>11</sub>   | 100             | –   | 420                            | “ “          | 4,7                                     | TeO <sub>3</sub> (рентгеноаморфный)   |
| К <sub>11</sub> * | 100             | –   | 600                            | Белый        | –                                       | TeO <sub>2</sub>  |

К<sub>7</sub>\* – температура обработки 400 °С.

К<sub>7</sub>\*\* – продолжительность термообработки 4 ч при 350 °С.

К<sub>11</sub>\* – температура обработки 600 °С.

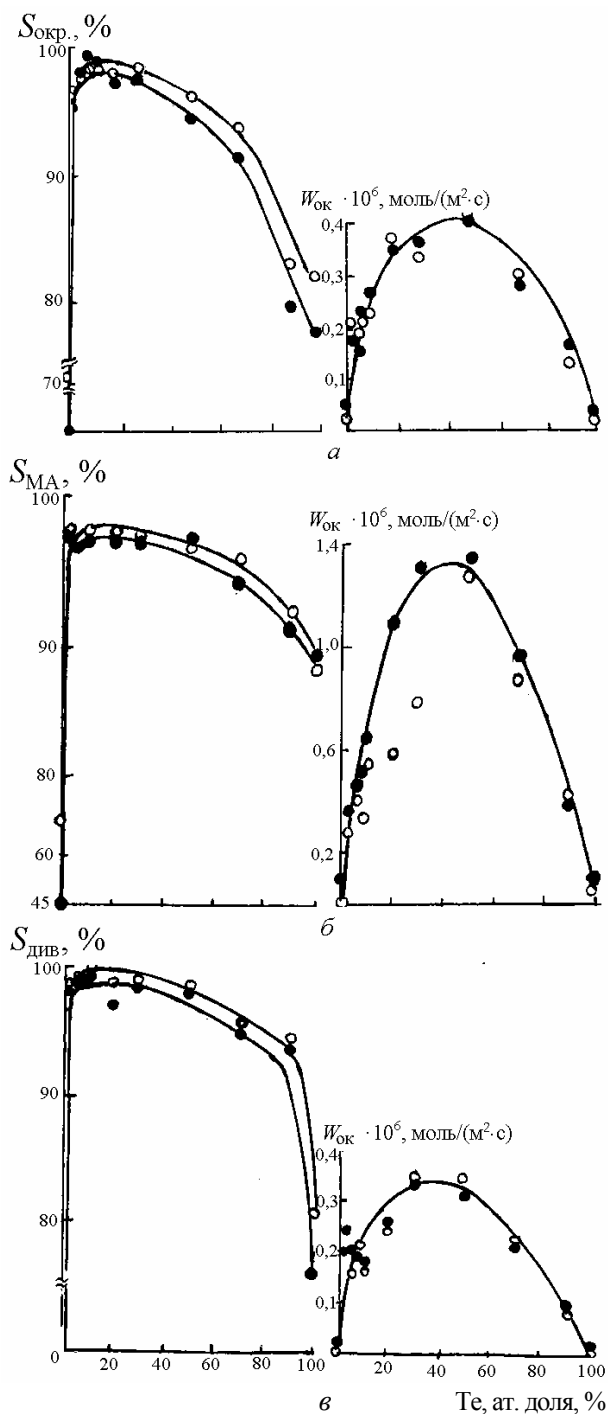
навеску катализатора помещали в микрореактор, нагревали в токе воздуха до заданной температуры и выдерживали на протяжении 1 ч. Затем реактор включали в поток газа-носителя и после достижения стабильного состава последнего на выходе из реактора вводили импульс РС, содержащей 2–3 % олефина, 10–15 % кислорода и 82–88 % гелия. После анализа продуктов катализатор снова в течение 20 мин продували воздухом, после чего реактор включали в поток газа-носителя и пропускали последующую дозу РС либо ВС, содержащей 2–3 % олефина в гелии. Таким образом, перед каждым пуском импульса РС либо ВС поддерживалась полностью окисленное состояние поверхности контакта.

Катализаторы испытывали при одинаковой конверсии олефина, что достигалось изменением загрузки катализатора в реактор. Степень конверсии пропена и бутена-1 поддерживали на уровне 15–20 %, а изобутилена – от 25 до 35 %. Пропилен оказался менее реакционноспособным, поэтому его окисляли при более высокой температуре (340 °С), чем изобутилен и бутен-1 (300 °С). Основными продуктами окисления пропилена и изобутилена являются акролеин (метак-

ролеин) и СО<sub>2</sub>; заметное количество СО образуется лишь на МоО<sub>3</sub>. Бутен-1 на исследуемых катализаторах подвергается окислительному дегидрированию в дивинил. На контактах, содержащих атомную долю молибдена 50–100 %, окисление сопровождается изомеризацией бутена-1 в бутен-2.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Полученные данные о каталитических свойствах индивидуальных оксидов и смешанных Те–Мо–О-катализаторов в полностью окисленном состоянии представлены на рис. 1. Оксид молибдена (МоО<sub>3</sub>) проявил низкую активность и избирательность в реакциях неполного окисления низших олефинов. Введение в его состав даже небольших количеств оксида теллура резко повысило активность и избирательность контакта при окислении пропилена, изобутилена и бутена-1. Эти данные согласуются с выводами других исследователей [12, 17]. Активность катализаторов возросла с увеличением атомной доли теллура до 30 % и начала заметно уменьшаться при ее содержании более 50 %. Индивидуальный оксид теллура проявил очень низкую активность и довольно высокую избирательность об-

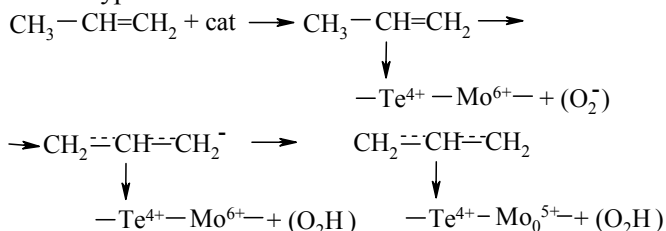


**Рис. 1.** Влияние состава Те–Мо–О-катализаторов на их активность ( $W_{\text{уд}}$ ) и избирательность ( $S$ ) в реакциях окисления низших олефинов (● – при подаче РС, ○ – при подаче ВС): а – окисление пропилена ( $t_p = 340$  °С; состав РС, об. доля, %:  $C_3H_6 - 2,9$ ;  $O_2 - 10,4$ ; He – 86,7; состав ВС, об. доля, %:  $C_3H_6 - 2,5$ ; He – 97,5); б – окисление изобутилена ( $t_p = 300$  °С; состав РС, об. доля, %:  $i-C_4H_8 - 1,9$ ;  $O_2 - 10,6$ ; He – 87,5; состав ВС, об. доля, %:  $i-C_4H_8 - 2,5$ ; He – 97,5); в – окисление бутена-1 ( $t_p = 300$  °С; состав РС, об. доля, %:  $C_4H_8 - 2,8$ ;  $O_2 - 12,2$ ; He – 85,0; состав ВС, об. доля, %:  $C_4H_8 - 3,0$ ; He – 97,0). Тут и на рис. 4:  $W_{\text{уд}}$  – удельная скорость окисления олефина;  $S_{\text{АКР}}$ ,  $S_{\text{МА}}$ ,  $S_{\text{ДИВ}}$  – избирательность акролеина, метакролеина и дивинила соответственно

разования продуктов неполного окисления (хотя и ниже, чем смешанные Те–Мо–О-катализаторы). По реакционной способности в реакции окисления исследуемые олефины располагаются в такой последовательности:  $i-C_4H_8 > \text{бутен-1} > \text{пропилен}$ .

Сопоставление данных о скоростях и направлении реакций окисления олефинов в импульсах РС и ВС позволяет предположить, что реокисление поверхности катализатора не является лимитирующей стадией, так как тогда трудно объяснить большую разницу в реакционной способности пропилена и бутенов (рис. 1). Лимитирующей не может быть и стадия активации поверхностного кислорода, ибо в таком случае скорости восстановления поверхности контактами различными олефинами должны быть близкими, что на опыте не наблюдается.

Авторы работы [12] увеличение активности  $MoO_3$  при введении ионов  $Te^{6+}$  связали с уменьшением прочности связи Мо–О. Однако с этой точки зрения трудно объяснить резкое изменение направления процесса окисления олефинов при введении в  $MoO_3$  оксида теллура (рис. 1). Известно, что наличие реакционноспособного кислорода с определенной энергией связи является необходимым, но недостаточным условием селективного окисления олефинов. Определяющую роль играют форма и прочность связи олефина, адсорбированного поверхностью катализатора [36, 37]. Введение в  $MoO_3$  ионов теллура, по-видимому, обеспечивает диссоциативную адсорбцию молекулы олефина и протекание процесса по аллильному механизму [17]. Анализ имеющихся данных позволил авторам [17] сделать вывод, что центрами адсорбции олефина являются ионы теллура:



После лимитирующей стадии,  $\pi$ -аллильной адсорбции олефина с удалением водорода, следует удаление атомов кислорода с октаэдра молибдена, чему благоприятствует введение ионов теллура, уменьшающих силу валентной связи Мо–О. Поэтому не удивительно, что авторы работы [12] изменение каталитических свойств  $MoO_3$  при введении теллура связывали с уменьшением энергии связи кислорода, принимающего участие в окислении. Однако главная причина малой активности  $MoO_3$  – его неспособность активировать олефин [17, 37].

Индивидуальный оксид молибдена после обработки (8 ч) при 430 °С в токе воздуха содержал  $MoO_3$  [38], что подтверждается данными рентгенофазового анализа (табл. 2). Оксид теллура после аналогичной обработки состоял из рентгеноаморфного  $TeO_3$  желтого цвета, а при прогреве на воздухе при 600 °С превраща-

Таблица 2. Дебаеграммы оксидов молибдена, теллура и смешанных Te-Mo-O-катализаторов в окисленном состоянии

| MoO <sub>3</sub> |                  | TeO <sub>3</sub> |                  | TeO <sub>2</sub> |                  | α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub><br>[13] |                  | Te, ат. доля 20 % |                  | Te, ат. доля 30 % |                  | Te, ат. доля 50 % |                  |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| d/n              | I/I <sub>0</sub> | d/n              | I/I <sub>0</sub> | d/n              | I/I <sub>0</sub> | d/n  | I/I <sub>0</sub> | d/n               | I/I <sub>0</sub> | d/n               | I/I <sub>0</sub> | d/n               | I/I <sub>0</sub> |
| 6,90             | 100              | 4,50             | 46               | 4,00             | 100              | 7,86                                       | 7                | 6,90              | 60 ⊖             | 6,90              | 25 ⊖             | 6,90              | 7 ⊖              |
| 3,76             | 100              | 4,10             | 30               | 3,37             | 100              | 7,51                                       | 8                | 5,78              | 2 ⊗              | 5,78              | 4 ⊗              | 5,78              | 5 ⊗              |
| 3,44             | 100              | 3,82             | 70               | 3,09             | 15               | 5,79                                       | 16               | 4,50              | 7 ⊗              | 4,50              | 12 ⊗             | 4,50              | 15 ⊗             |
| 3,24             | 100              | 3,62             | 15               | 2,96             | 100              | 4,49                                       | 27               | 4,00              | 10 O             | 4,20              | 3 ⊗              | 4,20              | 4 ⊗              |
| 3,01             | 10               | 3,45             | 100              | 2,39             | 50               | 4,23                                       | 16               | 3,76              | 100 ⊗⊖           | 4,00              | 15 O             | 4,12              | 3 ⊗              |
| 2,68             | 10               | 3,03             | 30               | 2,06             | 5                | 4,13                                       | 7                | 3,60              | 8 ⊗              | 3,76              | 100 ⊗⊖           | 3,90              | 6 ⊗              |
| 2,64             | 40               | 2,91             | 70               | 1,89             | 60               | 3,90                                       | 18               | 3,44              | 80 ⊖             | 3,60              | 10 ⊗             | 3,76              | 70 ⊗⊖            |
| 2,51             | 15               | 2,57             | 15               | 1,86             | 100              | 3,78                                       | 100              | 3,38              | 5 O              | 3,44              | 40 ⊖             | 3,60              | 9 ⊗              |
| 2,29             | 100              | 2,42             | 25               | 1,69             | 15               | 3,60                                       | 18               | 3,32              | 25 ⊗             | 3,38              | 6 O              | 3,44              | 8 ⊖              |
| 2,26             | 20               | 2,34             | 40               | 1,65             | 50               | 3,56                                       | 7                | 3,25              | 100 ⊖            | 3,32              | 90 ⊗             | 3,32              | 60 ⊗             |
| 1,97             | 20               | 1,87             | 15               | 1,51             | 15               | 3,32                                       | 82               | 3,02              | 10 ⊖⊗            | 3,25              | 90 ⊖             | 3,25              | 30 ⊖             |
| 1,95             | 20               |                  |                  | 1,48             | 15               | 3,04                                       | 38               | 2,90              | 15 ⊗             | 3,02              | 6 ⊗⊖             | 3,02              | 9 ⊗⊖             |
| 1,84             | 20               |                  |                  | 1,46             | 15               | 3,00                                       | 22               | 2,68              | 8 ⊖⊗             | 2,90              | 20 ⊗             | 2,90              | 20 ⊗             |
| 1,73             | 13               |                  |                  |                  |                  | 2,96                                       | 19               | 2,64              | 15 ⊖             | 2,68              | 5 ⊗⊖             | 2,68              | 5 ⊗⊖             |
| 1,65             | 13               |                  |                  |                  |                  | 2,91                                       | 47               | 2,51              | 10 ⊖⊗            | 2,64              | 10 ⊖             | 2,64              | 4 ⊖              |
| 1,62             | 10               |                  |                  |                  |                  | 2,89                                       | 38               | 2,34              | 4 ⊗              | 2,51              | 8 ⊗⊖             | 2,51              | 8 ⊗⊖             |
| 1,59             | 12               |                  |                  |                  |                  | 2,69                                       | 20               | 2,29              | 20 ⊖             | 2,34              | 5 ⊗              | 2,34              | 9 ⊗              |
| 1,56             | 25               |                  |                  |                  |                  | 2,52                                       | 16               | 2,26              | 5 ⊖              | 2,29              | 5 ⊖              | 2,30              | 5 ⊗⊖             |
| 1,43             | 11               |                  |                  |                  |                  | 2,35                                       | 8                | 2,12              | 4 ⊗              | 2,12              | 5 ⊗              | 2,12              | 6 ⊗              |
|                  |                  |                  |                  |                  |                  | 2,33                                       | 22               | 2,07              | 5 ⊗              | 2,07              | 5 ⊗              | 2,07              | 7 ⊗              |
|                  |                  |                  |                  |                  |                  | 2,24                                       | 7                | 1,97              | 9 ⊖⊗             | 1,97              | 5 ⊖⊗             | 1,97              | 4 ⊖⊗             |
|                  |                  |                  |                  |                  |                  | 2,13                                       | 24               | 1,95              | 6 ⊖              | 1,95              | 8 ⊖              | 1,95              | 4 ⊖              |
|                  |                  |                  |                  |                  |                  | 2,07                                       | 22               | 1,84              | 10 ⊖             | 1,84              | 4 ⊖              |                   |                  |
|                  |                  |                  |                  |                  |                  | 1,99                                       | 8                | 1,73              | 3 ⊖⊗             |                   |                  |                   |                  |

Примечание. Здесь и в табл. 4: ⊖ – MoO<sub>3</sub>, + – TeO<sub>3</sub>, O – TeO<sub>2</sub>, ⊗ – α-Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>.

лся в  $\text{TeO}_2$  белого цвета [38]. При введении в  $\text{MoO}_3$  атомной доли теллура до 8 % никаких изменений в дебаеграммах не наблюдали, но уже в катализаторе, содержащем атомную долю теллура 10 % и молибдена 90 %, появлялись отражения новой фазы, не характерные для оксидов ни первого, ни второго [38]. Максимальная интенсивность отражений этой фазы, согласно результатам рентгенофазового анализа, соответствовала составу, содержащему атомную долю теллура 50 %. Мы предположили, что неизвестная фаза является химическим соединением оксидов теллура и молибдена.

Однако полученные нами данные не позволяют определить состав обнаруженной фазы. Это соединение желтого цвета, как видно из табл.1, формируется уже при 350 °С, а повышение температуры прокаливания благоприятствует его образованию. Идентификацию фазового состава исследуемых катализаторов мы провели с использованием данных работ [13, 38] (табл. 2). Анализ данных, представленных в табл. 1 и 2, позволяет сделать ряд выводов о фазовом составе исследуемой системы в полностью окисленном состоянии.

Авторы работы [12] связали увеличение активности  $\text{MoO}_3$  при введении ионов теллура с образованием в системе твердого раствора. О возможности образования твердых растворов свидетельствует то, что при введении малых количеств теллура резко увеличивается проводимость *n*-типа  $\text{MoO}_3$ , что может быть следствием внедрения ионов теллура в решетку  $\text{MoO}_3$ , структура которой обеспечивает пространство для размещения дополнительных ионов. Однако поскольку прямыми доказательствами существования твердых растворов авторы [13] не располагали, они определили плотность, валентное состояние и размеры решетки. Прежде всего было установлено, что в системе  $\text{Te-Mo-O}$  ионы теллура находятся в состоянии  $\text{Te}^{4+}$  и их радиус (0,087 нм) слишком большой для замещения ионов  $\text{Mo}^{6+}$  ( $r = 0,06$  нм). Невозможным оказалось и замещение блоков  $\text{MoO}_3$  на 1,5  $\text{TeO}_2$ , поскольку в решетке  $\text{MoO}_3$  размещение катионов  $\text{Mo}^{6+}$  является октаэдрическим и расстояние между ионами составляет 0,058 нм, что недостаточно для размещения  $\text{Te}^{4+}$ , даже допуская более плотную упаковку шести атомов кислорода. Невозможным оказалось и внедрение ионов  $\text{Te}^{4+}$  в пустоты решетки  $\text{MoO}_3$  либо  $\text{TeO}_2$  в решетку  $\text{MoO}_3$ . Не обнаружено каких-либо изменений в параметрах решетки  $\text{MoO}_3$  при наличии в системе ионов теллура, поэтому авторы работы [13] исключают образование в системе  $\text{Te-Mo-O}$  твердых растворов, что существенно упрощает фазовую диаграмму. Оказалось, что в системе  $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3$  после прогрева на воздухе при 450–500 °С, как видно из фазовой диаграммы, представленной на рис. 2, образуется химическое соединение  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$ , содержащее атомную долю теллура 66,7 % и молибдена 33,3 % [21]. Это соединение образует эвтектику с  $\text{MoO}_3$  ( $t_{\text{ин}} = 526$  °С), содержащую мольную долю  $\text{TeO}_2$  55,5 % и другую эвтектику с  $\text{TeO}_2$ , содержащую мольную долю  $\text{TeO}_2$  примерно 67,5 %.

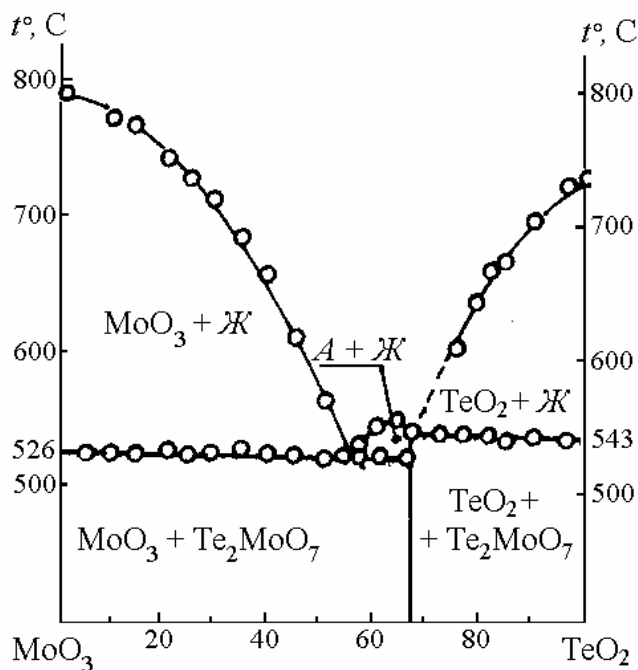


Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия в системе  $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3$  по [27]: Ж – жидкость; А – химическое соединение  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$

Температура плавления этого химического соединения 551 °С. Как видно из рис. 2, температура плавления  $\text{MoO}_3$  резко уменьшается при добавлении  $\text{TeO}_2$ , а температура плавления  $\text{TeO}_2$  – при добавлении  $\text{MoO}_3$ . Охлаждение ниже температуры солидус приводит к образованию поликристаллической смеси  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  и оксида, находящегося в избытке, –  $\text{MoO}_3$  или  $\text{TeO}_2$ .

Параметры кристаллической решетки  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  определяли из монокристалла Weissenberg и прецизионных фотографий. Установлено, что взаимодействие между  $\text{TeO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  возможно лишь после прокаливания при 450–500 °С. Температура 300 °С недостаточна для взаимодействия между компонентами. Добавление  $\text{TeO}_2$  к  $\text{MoO}_3$  уменьшает интенсивность отражений  $\text{MoO}_3$  и вызывает полное их исчезновение при молярном соотношении  $\text{Te} : \text{Mo} = 2$ . При этом появляются новые отражения, не соответствующие ни одному из оксидов теллура и молибдена [21, 38]. Отражения этой фазы, представленные в табл. 2, практически совпадают с отражениями фазы  $\text{Te-Mo-O}$ , обнаруженной нами ранее [11]. Авторы [13] идентифицировали эту фазу, образующуюся в результате взаимодействия  $\text{TeO}_2$  с  $\text{MoO}_3$  при молярном соотношении 2:1 при 500 °С в течение 8 ч. Она имеет лимонно-желтый цвет, моноклинную решетку ( $P2_1/C$ ) с параметрами:  $a = 0,4255$  нм;  $b = 0,8603$  нм;  $c = 1,588$  нм;  $\beta = 95,6^\circ$ ;  $Z = 4$  [13, 28]. Теоретическая плотность  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$  равна 5,31 г/см<sup>3</sup>, а определенная пикнометрически – 5,25 г/см<sup>3</sup>. После плавления этой фазы расплав при охлаждении образует темно-желтое (амфорное) стекло ( $\beta\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ ) со значительно меньшей (5,07 г/см<sup>3</sup>) плотностью. Эта фаза характеризуется широкой дифракционной полосой с



$d/n = 0,333$  нм. Если образец приготовлен при температуре меньше  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , он является кристаллическим и имеет цвет от серо-зеленого до желтого по мере увеличения содержания  $\text{TeO}_2$ . После дополнительного прогрева при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  аморфная стекловидная масса достигает регулярной структуры, чему сопутствуют изменение цвета и увеличение плотности до  $5,25\text{ г/см}^3$ , характерной для  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ . Образование аморфного стекла обусловлено цепями либо сетями, которые около температуры ликвидус мешают регулярной ориентации атомов, а при достаточно быстром охлаждении такая стекловидная аморфная структура остается.

Об образовании химического соединения с атомным соотношением  $\text{Te}/\text{Mo} = 2$  свидетельствует и излом на зависимости плотности от содержания мольной доли  $\text{TeO}_2$  в области  $66\text{--}67\%$ , а также ИК-спектры [13]. Таким образом, на основании рентгеноструктурного анализа, спектроскопических и оптических наблюдений, определения плотности и химического состава был сделан вывод, что в воздухе до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  единственной тройной фазой в данной системе является обнаруженное в работах [7, 11] химическое соединение  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  со степенями окисления теллура и молибдена  $+4$  и  $+6$  соответственно, в котором цепные тетраэдральные элементы парателлурида связаны со значительно деформированным полиэдром оксомолибдена.

Согласно представленным на рис. 1 данным о каталитических свойствах системы  $\text{Te}\text{--}\text{Mo}\text{--}\text{O}$  в полностью окисленном состоянии, можно сделать вывод, что увеличение активности и избирательности в реакциях неполного окисления пропилена, изобутилена и окислительного дегидрирования бутена-1 связано с образованием  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ . Это согласуется с результатами других работ [12, 17].

Дополнительного объяснения требует тот факт, что, согласно результатам рентгеноструктурного анализа (табл. 1), максимальную интенсивность отражений X-фазы ( $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ ) наблюдали для образцов катализаторов, содержащих атомную долю теллура лишь  $30\text{--}50\%$ . При этом на дебаграммах обнаружены также отражения избыточной фазы –  $\text{MoO}_3$ . Для образования  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$  необходимо наличие ионов  $\text{Te}^{4+}$ . Можно предположить, что избыток  $\text{MoO}_3$  благоприятствует восстановлению  $\text{Te}^{6+}$  до  $\text{Te}^{4+}$  уже при  $420\text{--}430\text{ }^\circ\text{C}$ , и поэтому необходим для образования химического соединения  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ . При отсутствии избытка  $\text{MoO}_3$  (табл. 1;  $K_9, K_{10}$ ) химическое соединение не образуется, а в системе содержится фаза оксида теллура –  $\text{TeO}_2$  желтого цвета.

Мнение о том, что  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$  является активной фазой действующих катализаторов [12, 17–22], на наш взгляд, необоснованно и противоречит экспериментальным данным. В работе [8] исследованы каталитические свойства  $\text{Te}\text{--}\text{Mo}\text{--}\text{O}$ -катализатора с атомным соотношением  $\text{Te} : \text{Mo} = 2 : 3$ . Одну порцию катализатора, приготовленного по методике [7], активировали в

течение 10 ч при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  смесью с объемной долей  $\text{изо-C}_4\text{H}_8$  в воздухе  $9,1\%$ , другую подвергали аналогичной активации, используя вместо изобутилена пропилен. После этого определяли удельную поверхность катализаторов и их фазовый состав. Удельная поверхность обоих образцов была примерно одинаковой и составила  $0,3\text{--}0,4\text{ м}^2/\text{г}$ . Катализатор, обработанный пропиленсодержащей смесью, имел серый цвет с фиолетовым отливом, а изобутиленсодержащей – фиолетовый с сероватым оттенком. На дебаграмме второго образца не обнаружено отражений, характерных для известных оксидов молибдена и теллура, но появились отражения новой фазы, не совпадающие с отражениями  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$  (табл. 2), а также слабые отражения, соответствующие металлическому теллуру.

Можно предположить, что это новое химическое соединение содержит частично восстановленные ионы молибдена. В пользу такого предположения свидетельствует изменение цвета от серого до темно-фиолетового в процессе восстановления  $\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$ . В работе [7] такая же фаза была обнаружена раньше. В катализаторе, активированном пропиленсодержащей смесью, содержание фазы предполагаемого химического соединения несколько меньше, однако обнаружено значительное количество  $\text{MoO}_3$ . Таким образом, можно предположить, что пропилен имеет более слабые восстановительные свойства, чем изобутилен, и поэтому содержание фазы химического соединения, образующегося в катализаторе под восстановительным действием пропиленсодержащей реакционной смеси, значительно меньше.

В табл. 3 представлены каталитические свойства исследуемых контактов, активированных пропилен- и изобутиленсодержащей смесью, при окислении пропилена и изобутилена. Состав рабочей смеси, содержащей объемную долю пропилена ( $\text{PC}_{C_3}$ ), %:  $\text{C}_3\text{H}_8 - 8,2$ ;  $\text{O}_2 - 16$ ;  $\text{He} - 75,8$ . Состав  $\text{PC}$ , содержащей объемную долю изобутилена ( $\text{PC}_{i-C_4}$ ), %:  $i\text{-C}_4\text{H}_8 - 9,05$ ;  $\text{O}_2 - 17,6$ ;  $\text{He} - 73,55$ . Порядок испытаний был следующим. Катализатор, активированный изобутиленсодержащей смесью, помещали в импульсный реактор и включали поток гелия. После вытеснения из системы воздуха реактор медленно нагревали до заданной температуры и пропускали последовательно несколько импульсов  $\text{PC}_{i-C_4}$ . Активность и выход продуктов окисления в этих импульсах оставались практически неизменными. Дальше на катализатор подавали импульсы  $\text{PC}_{C_3}$ . Аналогичные опыты проводили и на катализаторах, активированных пропиленсодержащей смесью, только в этом случае сначала определяли каталитические свойства контакта на  $\text{PC}_{C_3}$ , а затем на  $\text{PC}_{i-C_4}$ . В ряде случаев порядок выполнения опытов изменяли, но на результаты это существенного влияния не оказывало, т. е. нестационарно-химическое состояние поверхности оставалось неизменным [39].

Таблица 3. Окисление пропилена и изобутилена на Те–Мо–О-катализаторах (импульсный метод, Те : Мо = 2 : 3)

| Катализатор                  | Состав импульса               | $t$ , °C | $W_{\text{ок}} \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup> ·с | $S^*$ , % |
|------------------------------|-------------------------------|----------|---|-----------|
| K <sub>i-c<sub>4</sub></sub> | PC <sub>i-c<sub>4</sub></sub> | 370      | 5,82  | 92,4      |
| Kc <sub>3</sub>              | PC <sub>i-c<sub>4</sub></sub> | 370      | 3,79  | 89,2      |
| Kc <sub>3</sub>              | PCc <sub>3</sub>              | 400      | 1,80  | 75,0      |
| K <sub>i-c<sub>4</sub></sub> | PCc <sub>3</sub>              | 400      | 2,70  | 90,0      |

\* $S$  – избирательность образования акролеина при окислении пропилена и метакролеина при окислении изобутилена.

Из представленных в табл. 3 данных можно сделать такие выводы:

- активность катализатора, активированного изобутиленом, примерно в 1,5 раза больше, чем катализатора, активированного пропиленом;
- катализаторы, активированные изобутиленосодержащей смесью, более восстановлены и содержат больше фазы химического соединения со степенью окисления молибдена меньше шести, чем катализаторы, активированные пропиленосодержащей смесью.

Результаты этих опытов дают основание полагать, что активность исследованного катализатора под восстановительным воздействием реакционной среды несколько увеличивается, и, очевидно, активной фазой катализатора является обнаруженное в работе [7] химическое соединение, идентифицировать которое на основании полученных данных нам не удалось. Позже появились работы [22–25], в которых представлена информация о фазовом составе в системе Те–Мо–О в условиях восстановительного воздействия. Авторы работы [23] приготовили около 70 образцов в системах TeO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>–MoO<sub>2</sub> и TeO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>–Te и выдержали их при 550 °C до достижения равновесия. Восстановительным агентом в первом случае служил MoO<sub>2</sub>, во втором – теллур. Фазовые диаграммы указанных тройных систем представлены на рис. 3. Установлено, что взаимодействие TeO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub> с восстановительными агентами приводит к образованию тройного соединения TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> с температурой плавления 748 °C.

В работе [23] представлен фазовый состав композиций, приготовленных из смесей различного исходного состава:

Способ приготовления: температура 550 °C, время выдержки 8 ч

|   |   |
|---|---|
| Формальный состав                                       | Фазовый состав, определенный экспериментально   |
| 4MoO <sub>3</sub> + TeO <sub>2</sub> + Te               | 2TeMo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> + Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> + Te |
| MoO <sub>3</sub> + TeO <sub>2</sub> + MoO <sub>2</sub>  | TeMo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> + Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> + Te  |
| 8MoO <sub>3</sub> + TeO <sub>2</sub> + Te               | 2TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> + Te (следы)                           |
| 3MoO <sub>3</sub> + TeO <sub>2</sub> + MoO <sub>2</sub> | TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> + Te (следы)                            |

Из этих данных видно, что независимо от используемого восстановителя (теллур или MoO<sub>2</sub>) продуктом реакции является TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>.

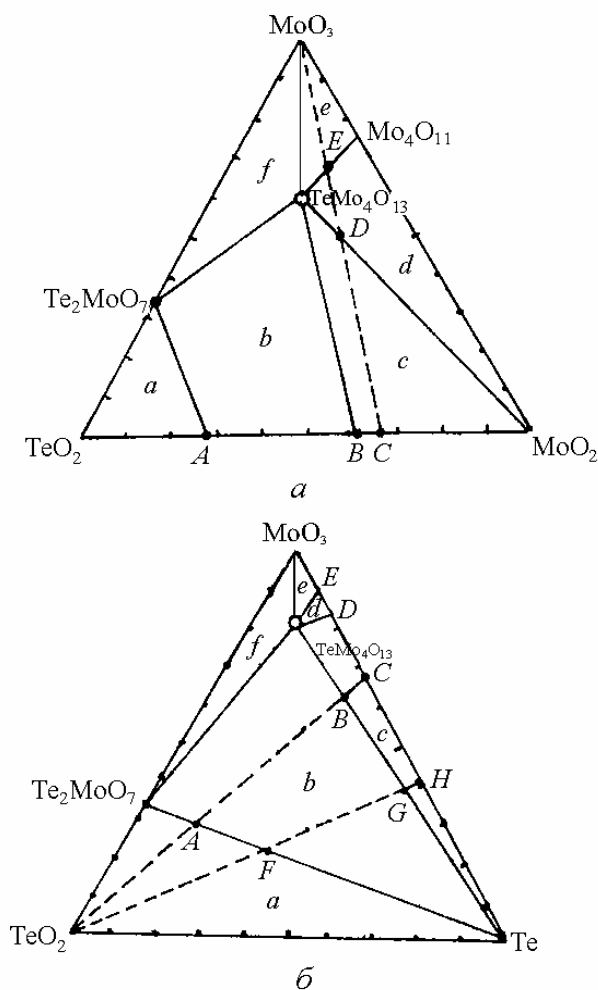


Рис. 3. Тройная фазовая диаграмма систем (а) TeO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>–MoO<sub>2</sub>, (б) TeO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>–Te, приготовленных при 550 °C. Фазовый состав областей диаграммы: а – TeO<sub>2</sub> + Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> + Te; б – Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> + TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> + Te; с – TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> + Te + MoO<sub>2</sub>; d – TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> + MoO<sub>2</sub> + MoO<sub>11</sub>; e – TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> + MoO<sub>3</sub> + MoO<sub>11</sub>; f – TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> + Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> + MoO<sub>3</sub>; A, B, C, D, E, F, H – разграничение областей диаграммы

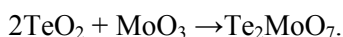
Сосуществование фаз Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> и TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> с теллуром указывает на тесную взаимосвязь между системами TeO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>–MoO<sub>2</sub> и TeO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>–Te. Из рис. 3, б видно, что фаза TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> доминирует и в фазовой диаграмме системы TeO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>, восстановленной теллуром. Несовместимость фазы TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> с фазами диапазона а (TeO<sub>2</sub>–Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>–Te) обусловлена ее взаимодействием с TeO<sub>2</sub>:



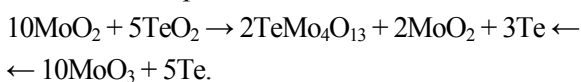
Аналогично при 550 °C несовместимыми являются: Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> и восстановленные оксиды молибдена; TeO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub>; теллур и MoO<sub>3</sub> (рис. 3). Хорошо известно, что такие окислители, как MoO<sub>3</sub>, окисляют теллур. Совместимость последнего с Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> (области а и б) и его несовместимость с MoO<sub>3</sub> указывают на различие химических свойств Mo<sup>6+</sup> в этих соединениях.

Хотя фазовый состав систем TeO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>–MoO<sub>2</sub> и TeO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>–Te (рис. 3) во многом сходен, химические

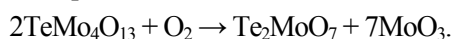
процессы, лежащие в основе образования продуктов, различаются. В первом случае наблюдается частичное восстановление  $\text{Te}^{4+}$  до  $\text{Te}^0$  в областях  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$  за счет соответствующего окисления молибдена. В системе  $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3\text{--Te}$  металлический теллур в областях  $\alpha$ ,  $e$ ,  $f$  окисляется оксидом  $\text{MoO}_3$ , а молибден во всех областях системы, за исключением области  $\alpha$ , восстанавливается. В области  $\alpha$  поддерживается стабильное состояние степени окисленности как молибдена, так и теллура. Таким образом, в области  $\alpha$  тройной системы  $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3\text{--Te}$  (рис. 3,  $b$ ) имеют место те же взаимодействия, что и в бинарной системе  $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3$ :



Металлический теллур участия в этой реакции не принимает. Из изложенного следует, что из смесей  $2\text{MoO}_2 + \text{TeO}_2$  и  $2\text{MoO}_3 + \text{Te}$  образуются одни и те же продукты (точка С на рис. 3,  $a$ ,  $b$ ), т. е. при  $550^\circ\text{C}$  имеют место такие процессы:



Фазовые диаграммы позволяют выявить различные стадии восстановления в бинарной системе  $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3$ . Восстановление  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  дает трехфазные системы в соседних областях  $b$  и  $c$ . Окисление  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  приводит к образованию  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  и  $\text{MoO}_3$ :



Авторы работы [23] считают, что фазовые диаграммы, представленные на рис. 3,  $a$ ,  $b$ , в действительности несколько сложнее. Известно [40], что при  $490\text{--}870^\circ\text{C}$  существуют различные оксиды молибдена от  $\text{MoO}_{2,75}(\text{Mo}_4\text{O}_{11})$  до  $\text{MoO}_{2,889}(\text{Mo}_9\text{O}_{26})$ . Соединения с содержанием кислорода меньше, чем в  $\text{MoO}_2$ , практически отсутствуют. В пределах трехфазных зон  $d$  и  $e$  (рис. 3,  $a$ ,  $b$ ), в которых формально молибден находится в степени окисления  $+5,4 \div +5,6$ , всегда присутствует орторомбическая модификация  $\text{Mo}_4\text{O}_{18}$ , а иногда и другие промежуточные оксиды молибдена. Ни в одном из диапазонов фазовых диаграмм не обнаружен молибден со степенью окисления меньше  $+4$ , а теллур никогда не достигал степени окисления  $\text{Te}^{6+}$ . Поэтому обнаруженное химическое соединение, по крайней мере формально, можно считать смешанным двойным оксидом  $\text{TeO}_2$  и  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , в котором молибден имеет среднюю степень окисления  $+5,5$ . Степень окисления теллура равна  $+4$ .

Некоторые дополнительные сведения относительно стабильности  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  авторы работы [23] получили, проводя опыты при различных температурах. При  $300^\circ\text{C}$  взаимодействие между  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и теллуrom происходит очень медленно, а при  $330^\circ\text{C}$  в течение 60 ч  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  образуется количественно. Рентгеновские исследования позволили обнаружить две аллотропные структуры  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  –  $\alpha$  и  $\alpha'$ . Низкотемпературная модификация ( $\alpha'$ ) почти полностью (в течение 168 ч при  $400^\circ\text{C}$  и на протяжении 12 ч при  $440^\circ\text{C}$ ) при

нагревании превращается в более стабильную, высокотемпературную  $\alpha$ -форму. Обе фазы при комнатной температуре на воздухе стабильны. Соединение  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  в среде азота плавится конгруэнтно при  $748^\circ\text{C}$ , тогда как на воздухе уже при  $300^\circ\text{C}$  оно склонно к окислению.

Дифракционные отражения  $\alpha$  - и  $\alpha'$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  довольно похожи (табл. 4) и соответствуют орторомбической кристаллической решетке с такими параметрами:  $a = 2,002$ ,  $b = 0,722$ ,  $c = 0,406$  нм,  $V = 0,5878$  нм<sup>3</sup> (для  $\alpha$ ) и  $a = 2,000$ ,  $b = 0,722$ ,  $c = 0,4074$  нм,  $V = 0,5883$  нм<sup>3</sup> (для  $\alpha'$ ). Модель кристаллической структуры  $\alpha$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  представлена в работе [22].

Имеются определенные предпосылки для существования  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ . Соответствующая композиция была изготовлена. Однако на дифрактограммах обнаружили избыток  $\text{MoO}_3$  и  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ . Отсутствие фазы  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  подтвердили опыты по окислению образцов на воздухе. Расчетный прирост массы для  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  составляет 2,22 %, а для  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  – 1,85 %. Прирост массы при окислении образцов на воздухе равен 2,15 %, что подтверждает формулу химического соединения  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ .

В табл. 4 представлены дебаграммы  $\alpha$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  и  $\alpha'$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  [22, 23], а также некоторых образцов испытанных нами катализаторов, каталитические свойства которых в реакциях окисления пропилена и изобутилена приведены в табл. 3. Эти данные позволяют сделать вывод, что под восстановительным действием реакционной среды, содержащей объемную долю  $\text{C}_3\text{H}_6$  в воздухе 9 %, при  $400^\circ\text{C}$  в течение 10 ч химическое соединение  $\alpha$ - $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  частично превращается в  $\alpha$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ . Наличие в реакционной среде более сильного восстановителя – изобутилена – приводит к полному превращению  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  в  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ .

Поскольку активность катализатора, обработанного изобутиленсодержащей смесью, более высокая, чем контакта, активированного пропиленом (табл. 3), то можно сделать вывод, что это связано с превращением  $\alpha$ - $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  в  $\alpha$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ .

Выводы, сделанные раньше [7], о том, что в смешанных  $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3$ -катализаторах молибден способствует восстановлению теллура, а добавка последнего благоприятствует восстановлению молибдена, хорошо согласуются с диаграммами фазового равновесия (рис. 3) [23].

Как видно из представленных опытных данных, нельзя согласиться с мнением авторов работы [23] о том, что образующееся в результате восстановительного воздействия на катализатор реакционной среды химическое соединение  $\alpha$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  не имеет прямого отношения к повышению каталитической активности и избирательности исследуемых катализаторов. Для однозначного решения этого вопроса мы исследовали влияние степени восстановленности  $\text{Te--Mo--O}$ -катализаторов на изменение их фазового состава и каталитических свойств в реакциях неполного окисления

Таблица 4. Дебаэграммы частично восстановленных Те–Мо–О-катализаторов

| $\alpha$ -TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub><br>[23] |                  | $\alpha$ -TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub><br>[22, 23] |                  | K <sub>C<sub>3</sub></sub><br>Te, ат. доля 40 % |                  | K <sub>i-c<sub>4</sub></sub><br>Te, ат. доля 40 % |                  | K <sub>C<sub>3</sub></sub><br>Te, ат. доля 20 % |                  | K <sub>i-c<sub>4</sub></sub><br>Te, ат. доля 20 % |                  | № 15<br>Te, ат. доля 20 % |                  | № 12<br>Te, ат. доля 20 % |                  | № 4<br>Te, ат. доля 20 % |                  |     |      |     |    |
|---|------------------|---|------------------|---|------------------|---|------------------|---|------------------|---|------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|------------------|--------------------------|------------------|-----|------|-----|----|
| d/n   | I/I <sub>0</sub> | d/n   | I/I <sub>0</sub> | d/n   | I/I <sub>0</sub> | d/n   | I/I <sub>0</sub> | d/n   | I/I <sub>0</sub> | d/n   | I/I <sub>0</sub> | d/n                       | I/I <sub>0</sub> | d/n                       | I/I <sub>0</sub> | d/n                      | I/I <sub>0</sub> |     |      |     |    |
| 9,96  | 4                | 10,0  | 2                | 6,90  | 6                | ⊖   |                  | 6,9   | 3                | ⊖   |                  | 6,9                       | 3                | ⊖                         | 6,9              | 2                        | ⊖                | 6,9 | 10   | ⊖   |    |
|   |                  | 1   |                  |   |                  |   |                  |   |                  |   |                  |                           |                  |                           |                  |                          |                  |     |      |     |    |
| 4,99  | 3                | 4,07  | 100              | 5,79  | 2                | ⊗   |                  |   |                  |   |                  | 5,79                      | 2                | ⊗                         |                  |                          |                  |     |      |     |    |
| 4,07  | 49               | 3,92  | 4                | 4,50  | 6                | ⊗   | 4,50             | 3   | ⊗                |   |                  | 4,50                      | 3                | ⊗                         |                  |                          |                  |     |      |     |    |
| 3,08  | 2                | 3,61  | 13               | 4,07  | 30               | ●   | 4,07             | 100   | ●                | 4,07  | 100              | ●                         | 4,07             | 100                       | ●                | 4,07                     | 100              | ●   | 4,07 | 100 | ●  |
| 3,61  | 8                | 3,39  | 8                | 3,90  | 2                | ●⊗  |                  |   |                  |   |                  | 3,90                      | 3                | ●⊗                        |                  |                          |                  |     |      |     |    |
| 3,55  | 3                | 3,35  | 13               | 3,78  | 60               | ⊗⊗  |                  |   | 3,78             | 15  | ⊗⊗               |                           | 3,79             | 20                        | ⊗⊗               | 3,78                     | 9                | ⊗⊗  | 3,79 | 4   | ⊖  |
| 3,48  | 3                | 3,34  | 47               | 3,60  | 4                | ●⊗  | 3,60             | 10  | ●                | 3,60  | 12               | ⊗●                        | 3,60             | 8                         | ●⊗               | 3,60                     | 10               | ●⊗  | 3,60 | 5   | ●⊗ |
| 3,39  | 21               | 3,29  | 4                | 3,44  | 18               | ⊖   | 3,39             | 10  | ●                | 3,44  | 2                | ⊖                         | 3,44             | 5                         | ⊖                | 3,44                     | 5                | ⊖   | 3,44 | 8   | ⊖  |
| 3,33  | 100              | 3,13  | 3                | 3,34  | 100              | ●⊗  | 3,34             | 100   | ●⊗               | 3,34  | 100              | ●⊗                        | 3,34             | 70                        | ●⊗               | 3,34                     | 60               | ●⊗  | 3,34 | 80  | ●⊗ |
| 3,26  | 2                | 3,12  | 3                | 3,25  | 25               | ⊖   | 3,22             | 30  | ⊙                | 3,25  | 40               | ⊖                         | 3,32             | 100                       | ●⊗               | 3,32                     | 100              | ●⊗  | 3,32 | 100 | ●⊗ |
| 3,17  | 2                | 2,92  | 20               | 3,13  | 3                | ●   | 2,91             | 40  | ●⊗               | 3,13  | 3                | ●                         | 3,13             | 3                         | ●                | 3,25                     | 13               | ⊖   | 3,25 | 10  | ⊖  |
| 3,13  | 7                | 2,87  | 4                | 3,01  | 3                | ⊗   | 2,60             | 6   | ●                | 2,92  | 60               | ●⊗                        | 2,92             | 60                        | ●⊗               | 3,13                     | 4                | ●   | 3,13 | 5   | ●  |
| 2,93  | 17               | 2,74  | 2                | 2,92  | 20               | ●⊗  | 2,57             | 11  | ●                | 2,64  | 2                | ⊖                         | 2,91             | 50                        | ●⊗               | 2,92                     | 60               | ●⊗  | 2,92 | 60  | ●⊗ |
| 2,70  | 2                | 2,69  | 2                | 2,64  | 4                | ⊖⊗  | 2,36             | 4   | ●                | 2,60  | 15               | ●⊗                        | 2,60             | 15                        | ●⊗               | 2,69                     | 2                | ⊗⊖  | 2,69 | 2   | ⊗⊖ |
| 2,69  | 2                | 2,60  | 6                | 2,60  | 2                | ●   | 2,34             | 7   | ⊙                | 2,57  | 13               | ●⊗                        | 2,33             | 5                         | ●                | 2,64                     | 1                | ⊖   | 2,64 | 1   | ⊖  |
| 2,61  | 4                | 2,56  | 6                | 2,52  | 3                | ⊗   | 2,22             | 2   | ⊙                | 2,34  | 7                | ●⊗                        | 2,06             | 8                         | ●                | 2,60                     | 25               | ●   | 2,60 | 25  | ●  |
| 2,58  | 8                | 2,38  | 2                | 2,33  | 4                | ⊗   | 2,06             | 4   | ●                | 2,30  | 1                | ⊖                         | 2,04             | 16                        | ●                | 2,57                     | 12               | ●   | 2,57 | 12  | ●  |
| 2,50  | 2                | 2,36  | 2                | 2,29  | 5                | ⊖   | 2,04             | 10  | ●                | 2,12  | 3                | ⊗                         | 1,92             | 5                         | ●                | 2,52                     | 2                | ⊗⊖  | 2,34 | 5   | ⊗⊖ |
| 2,37  | 2                | 2,05  | 5                | 2,12  | 5                | ⊗   | 1,92             | 3   | ●                | 2,06  | 2                | ●⊗                        | 1,83             | 4                         | ●                | 2,34                     | 5                | ●⊗  | 2,30 | 2   | ⊖  |
| 2,06  | 5                | 2,03  | 24               | 2,06  | 3                | ●⊗  | 1,87             | 3   | ⊙                | 2,04  | 7                | ●                         | 1,75             | 15                        | ●⊗               | 2,29                     | 2                | ⊖   | 2,06 | 8   | ●⊗ |
| 2,39  | 5                | 2,04  | 2                | 2,04  | 3                | ●   | 1,80             | 2   | ●                | 1,83  | 3                | ●⊗                        | 1,67             | 8                         | ●                | 2,06                     | 8                | ●   | 2,04 | 13  | ●  |
| 2,03  | 5                | 1,93  | 4                | 1,58  | 3                | ●⊗  | 1,75             | 13  | ●⊗               | 1,75  | 10               | ●⊗                        | 1,58             | 4                         | ●                | 2,04                     | 13               | ●   | 1,92 | 10  | ●  |
| 2,00  | 2                | 1,92  | 4                |   |                  |   | 1,67             | 3   | ●                | 1,72  | 6                | ●⊗                        | 1,55             | 5                         | ●⊗               | 1,97                     | 2                | ⊖   | 1,75 | 20  | ●⊗ |
| 1,91  | 2                | 1,83  | 2                |   |                  |   |                  |   |                  | 1,67  | 5                | ●                         |                  |                           |                  | 1,95                     | 2                | ⊖   | 1,73 | 8   | ⊗⊖ |
| 1,88  | 3                | 1,81  | 3                |   |                  |   |                  |   |                  | 1,59  | 4                | ●⊗                        |                  |                           |                  | 1,92                     | 5                | ●   | 1,67 | 8   | ●⊗ |
| 1,87  | 5                | 1,80  | 6                |   |                  |   |                  |   |                  | 1,55  | 3                | ●⊗                        |                  |                           |                  | 1,84                     | 4                | ⊖   | 1,59 | 6   | ●⊗ |
| 1,75  | 7                | 1,75  | 7                |   |                  |   |                  |   |                  |   |                  |                           |                  |                           |                  | 1,75                     | 10               | ●⊗  | 1,54 | 5   | ●⊗ |
| 1,66  | 8                | 1,73  | 2                |   |                  |   |                  |   |                  |   |                  |                           |                  |                           |                  | 1,73                     | 5                | ⊖   |      |     |    |
| 1,65  | 2                | 1,72  | 2                |   |                  |   |                  |   |                  |   |                  |                           |                  |                           |                  | 1,67                     | 6                | ●⊗  |      |     |    |
| 1,61  | 3                | 1,69  | 4                |   |                  |   |                  |   |                  |   |                  |                           |                  |                           |                  | 1,58                     | 4                | ●   |      |     |    |

Примечание. Катализаторы K<sub>C<sub>3</sub></sub> и K<sub>i-c<sub>4</sub></sub> активированы смесью 9,1% пропилена (C<sub>3</sub>) либо изобутилена (i-C<sub>4</sub>) с воздухом при 400 °С на протяжении 10 ч; характеристики образцов 4, 12, 15 см. в табл. 5; ⊖ – Те; ● – α-TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>; другие обозначения см. в табл. 2.

олефинов [9, 10]. Исследуемый образец Те–Мо–О-катализатора (Мо:Те = 4) разделили на порции по 4,5 г и каждую из них предварительно обрабатывали в проточно-циркуляционном реакторе при 400 °С в потоке (20 л/ч) реакционной смеси определенного состава до достижения стационарного состояния. После окончания термической обработки реактор охлаждали в токе гелия до комнатной температуры и определяли удельную поверхность образца, фазовый состав и степень восстановленности. Каталитические свойства катализаторов различной степени восстановленности определяли импульсным микрометодом. Конверсия олефинов не превышала 10–20 %. Состав РС (об. доля, %) при окислении изобутилена: *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – 9,6; O<sub>2</sub> – 19,6; He – 70,8, а при окислительном дегидрировании бутена-1: *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – 10,8; O<sub>2</sub> – 16,5; He – 72,7. Испытания проводили в температурном интервале 300–340 °С.

Из табл. 5, в которой представлена характеристика исследованных образцов катализаторов различной степени восстановленности, видно, что последняя определяет фазовый состав исследуемого катализатора. По величине степени восстановленности катализаторы условно можно разделить на три группы.

Первая группа – это окисленные катализаторы, образующиеся в результате обработки при 400 °С в токе окислительной смеси, состоящей из 20 % O<sub>2</sub> и 80 % He или из 20 % O<sub>2</sub> и не более 7 % бутена-1 в гелии. В этом случае в катализаторе обнаружено MoO<sub>3</sub> и α-Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>. Вторая – это средневосстановленные катализаторы (степень восстановленности ≈ 4,5–6,5 %), условия формирования которых указаны в табл. 5. Эти образцы содержат фазу химического соединения α-TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> и определенное количество непрореагировавшего MoO<sub>3</sub> и α-Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>. Наконец, третья группа катализаторов – это сильно восстановленные контакты, степень восстановленности которых составляет 7–15 %. При этом количество фазы α-TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> постепенно уменьшается и появляются восстановленные оксиды молибдена вплоть до MoO<sub>2</sub> и даже элементарный теллур.

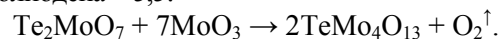
Упрощенную схему описанных восстановительных превращений в системе TeO<sub>3</sub>–4MoO<sub>3</sub> можно представить в виде последовательных превращений:

1. В процессе выдержки катализатора на протяжении 8 ч при 400–420 °С в окислительной среде постепенно образуется α-Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>. Наличие молибдена благоприятствует восстановлению Te<sup>+6</sup> до Te<sup>+4</sup>. Процесс существенно ускоряется в слабо восстановительной среде:



Теоретическая степень восстановленности в процентах от общей массы кислорода составляет 6,67. Такое состояние, стабильное в окислительной среде, принято как окисленное состояние катализатора.

2. Дальнейшие восстановительные изменения, связанные с уменьшением степени окисленности ионов Mo<sup>6+</sup> и протекающие под воздействием восстановительной среды при 400–420 °С до достижения стационарного состояния катализатора, приводят к образованию новой фазы – α-TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> со степенью окисленности молибдена + 5,5:



При этом расчетная степень восстановленности контакта увеличивается на 7,43 %. Фаза α-TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> является доминирующей в образцах 2, 4, 15, 18, 19, в которых определенный экспериментально прирост степени восстановленности составляет 4,5–6,5 % (табл. 5).

3. Дальнейшее усиление восстановительных свойств реакционной среды сдвигает фазовое равновесие, и фаза α-TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> подвергается постепенному восстановлению (образцы 5, 6, 7, 8, 9, 16) с образованием конечных продуктов MoO<sub>2</sub> и Te:



Расчетная степень восстановленности при этом достигает 46 %. Таким образом, представленные в табл. 5 результаты о влиянии восстановительной среды на систему Те–Мо–О подтверждают представленную схему восстановительных превращений Те–Мо–О-катализатора под воздействием реакционной среды.

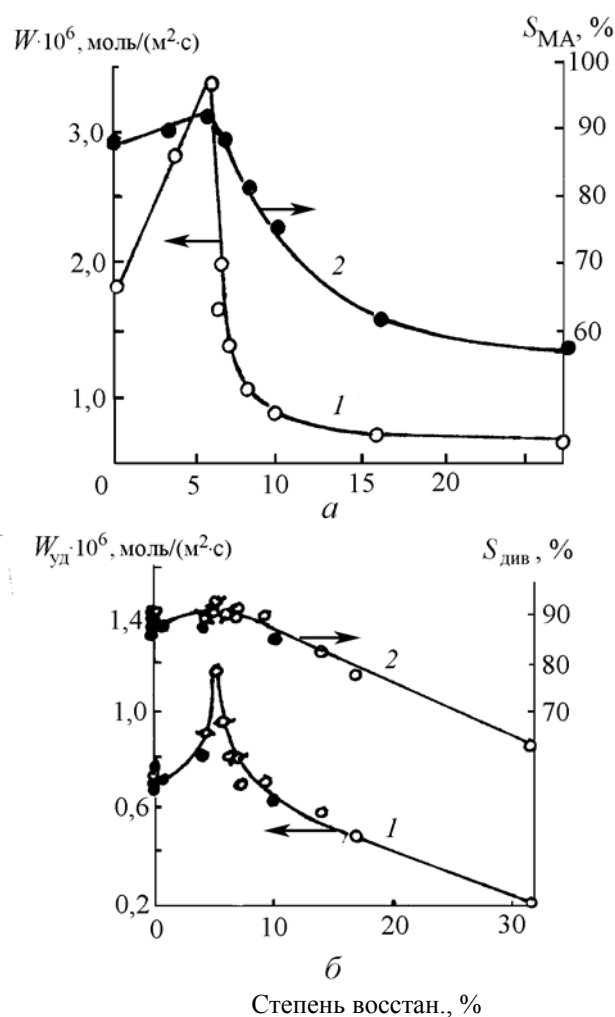


Рис. 4. Влияние степени восстановленности Те–Мо–О-катализатора на его активность (1) и избирательность (2) при окислении (а) изобутилена и (б) бутена-1 ( $t_p = 340$  °С; на рис. 4, б: ○ – катализаторы № 1–8; ● – № 9–15, ○ – № 16–18)

Таблица 5. Характеристика исследованных образцов Те–Мо–О-катализаторов различной степени восстановленности (Мо:Те = 4:1)

| Номер образца                                | Состав активирующей смеси, об. доля, % |                |      | Время обработки, ч | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Степень восстановленности, % | Фазовый состав* [13, 22, 23, 38]  | Загрузка катализатора, г |
|--|--|----------------|------|--------------------|---|------------------------------|---|--------------------------|
|  | Восстановительный агент                | O <sub>2</sub> | He   |                    |   |                              |   |                          |
| <i>Обработка изобутиленсодержащей смесью</i> |  |                |      |                    |   |                              |   |                          |
| 1  | 0                                      | 20,0           | 80,0 | 6                  | 1,6                                     | 0                            | MoO <sub>3</sub> ; α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>   | 0,5                      |
| 2  | 1,7                                    | 20,0           | 78,3 | 6                  | 1,0                                     | 6,0                          | MoO <sub>3</sub> (OM); α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (OM); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> | 0,5                      |
| 3  | 3,3                                    | 20,0           | 76,7 | 6                  | 1,3                                     | 6,6                          | MoO <sub>3</sub> (СЛ); α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (СЛ); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> | 1,0                      |
| 4  | 6,7                                    | 20,0           | 73,3 | 6                  | 1,6                                     | 6,8                          | MoO <sub>3</sub> (СЛ); α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (СЛ); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> | 1,0                      |
| 5  | 10,0                                   | 20,0           | 70,0 | 6                  | 1,7                                     | 7,4                          | MoO <sub>2,66</sub> (M); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>  | 1,0                      |
| 6  | 20,0                                   | 20,0           | 60,0 | 6                  | 2,4                                     | 8,8                          | MoO <sub>2,66</sub> (ЗК); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>                                       | 1,0                      |
| 7  | 20,0                                   | 10,0           | 70,0 | 6                  | 3,3                                     | 10,1                         | MoO <sub>2,66</sub> ; MoO <sub>2</sub> (M); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (СЛ)                | 0,5                      |
| 8  | 20,0                                   | 3,3            | 76,7 | 6                  | 7,5                                     | 16,1                         | MoO <sub>2</sub> , Te(ЗК), MoO <sub>2,66</sub> (ЗК)   | 0,5                      |
| 9  | 20,0                                   | 0              | 80,0 | 6                  | 26,3                                    | 28,0                         | MoO <sub>2</sub> , Te   | 0,5                      |
| <i>Обработка 1-бутенсодержащей смесью</i>    |  |                |      |                    |   |                              |   |                          |
| 10   | 0                                      | 20,0           | 80,0 | 3                  | 1,5                                     | 0                            | MoO <sub>3</sub> ; α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>   | 1,0                      |
| 11   | 1,3                                    | 20,0           | 78,3 | 3                  | 1,3                                     | 0                            | MoO <sub>3</sub> ; α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>   | 1,0                      |
| 12   | 3,3                                    | 20,0           | 76,7 | 4                  | 1,4                                     | 0                            | MoO <sub>3</sub> ; α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>   | 1,0                      |
| 13   | 6,7                                    | 20,0           | 73,3 | 5                  | 1,5                                     | 0                            | MoO <sub>3</sub> ; α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>   | 1,0                      |
| 14   | 7,0                                    | 20,0           | 73,0 | 5                  | 1,5                                     | 0,5                          | MoO <sub>3</sub> ; α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> ; α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (СЛ)    | 1,0                      |
| 15   | 7,6                                    | 18,4           | 74,0 | 8                  | 0,4                                     | 4,5                          | MoO <sub>3</sub> (ЗК); α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (M); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>  | 1,0                      |
| 16   | 20,0                                   | 10,0           | 70,0 | 4                  | 2,2                                     | 10,1                         | MoO <sub>2,66</sub> ; α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (СЛ)                                      | 1,0                      |
| <i>Обработка водородсодержащей смесью</i>    |  |                |      |                    |   |                              |   |                          |
| 17   | 20,0                                   | 0              | 80,0 | 1                  | 1,3                                     | 4,4                          | MoO <sub>3</sub> (ЗК), α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (M), α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>  | 1,0                      |
| 18   | 20,0                                   | 0              | 80,0 | 2                  | 1,3                                     | 5,6                          | MoO <sub>3</sub> (ЗК); α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (OM); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> | 1,0                      |
| 19   | 20,0                                   | 0              | 80,0 | 4,5                | 0,6                                     | 5,8                          | MoO <sub>3</sub> (OM); α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (OM); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> | 1,0                      |

\* СЛ – следы, OM – очень мало, M – мало, ЗК – заметное количество.

Изменение каталитической активности и избирательности образования метакролеина при окислении  $i$ -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> и образования дивинила при окислительном дегидрировании бутена-1 представлено на рис. 4. Частично восстановленные контакты (4–6 %) несколько (~ в 1,5–2,0 раза) активнее, чем окисленные. Максимальную активность проявляют катализаторы, содержащие наибольшее количество фазы  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. Дальнейшее увеличение степени восстановленности резко снижает активность катализатора как при окислении изобутилена, так и при окислительном дегидрировании бутена-1. По избирательности образования дивинила в случае окисления бутена-1 либо метакролена при окислении  $i$ -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> катализаторы, восстановленные на 4–6 %, несколько превосходят полностью окисленные контакты. Дальнейшее восстановление заметно (на 20–40 %) снижает избирательность образования продуктов неполного окисления. Таким образом, представленные результаты подтверждают вывод, что на частично восстановленном теллур-молибден-оксидном катализаторе активным компонентом является фаза  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. Мнение о том, что доминирующую роль в процессах неполного окисления играет фаза  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>, а  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> существенной роли не играет необосновано: в восстановительной реакционной среде фаза  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> нестабильна и легко восстанавливается до  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> [12, 17, 22, 23]. Поэтому в условиях катализа всегда наблюдается частичное восстановление контакта и преобразование фазы  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> в  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. Эта фаза довольно стабильна, поскольку обеспечивает постоянную активность теллуromoлибденсодержащего катализатора на протяжении длительного времени [5].

Каталитические свойства Te–Mo–O-катализаторов можно несколько улучшить введением третьего компонента [2–5, 22, 41–45]. Наибольшего эффекта достигнуто модифицированием ионами Fe<sup>3+</sup> [1, 4, 5]. При этом удельная скорость окисления изобутилена увеличивается на 10–15 %, а избирательность образования метакролеина — на 3–4 % [6]. Хотя природа модифицирующего действия окончательно не установлена, можно предположить, что и в Fe–Te–Mo–O-катализаторах доминирующую роль играет фаза  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, а оксид железа повышает прочность и устойчивость катализатора в работе.

Благодарю д-ра хим. наук, проф. В.М. Жизневского за критические замечания и советы, высказанные при обсуждении данной работы.

1. Жизневский В.М., Ключковский А.И., Федевич Е.В. и др., А.с. 194798 (1965), *Бюл. Изобретателя*, 1967, № 9.
2. Жизневский В.М., Толопко Д.К., Федевич Е.В., *Катализ и катализаторы*, 1967, Вып. 3, 65.
3. Жизневский В.М., Толопко Д.К., Федевич Е.В., *Там же*, 1967, Вып. 3, 75.
4. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопко Д.К.,

*Журн. прикл. химии*, 1971, **44** (4), 846.

5. Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М. и др., *Хим. пром-сть*, 1980, (6), 15.
6. Жизневский В.М., Иванык Л.И., Якубовская Л.Ф., *Журн. физ. химии*, 1977, **51** (9), 1530.
7. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Пикулик О.М. и др., *Кинетика и катализ*, 1972, **13**, вып. 6, 1488.
8. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопко Д.К. и др., *Там же*, 1974, **15**, вып. 2, 381.
9. Федевич Е.В., Жизневский В.М., Никипанчук М.В. и др., *Там же*, 1974, **15**, вып. 5, 1288.
10. Федевич Е.В., Шипайло В.Я., Абдесалем Сифи и др., *Катализ и катализаторы*, 1974, вып. 15, 41.
11. Шипайло В.Я., Федевич Е.В., Мельник С.К. и др., *Там же*, 1974, вып. 15, 16.
12. Андрушкевич Т.В., Боресков Г.К., Кузнецова Л.Л. и др., *Кинетика и катализ*, 1974, **15**, вып. 2, 424.
13. Bart I.C.I., Petrini G, Giordano N., *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1975, **412**, 258.
14. Schulz I.W., Shevel., *Symposium on the Mechanisms of Hydrocarbon Reactions*, Siofok, 1973, 28.
15. Giordano N., Caporali G., *Chim. et ind.-Gen. chim.*, 1969, **101**, 273.
16. Жизневский В.М., Толопко Д.К., Федевич Е.В., *Нефтехимия*, 1968, **8** (1), 68.
17. Bart I.C.I., Giordano N., *J. Cat.*, 1980, **64**, 356.
18. Stanworth J.E., *J. Soc. Glass Techn.*, 1954, **38**, 425.
19. Baynton P.L., Rawson H., Stanworth I.E., *Nature (London)*, 1956, **178**, 910.
20. Stanworth J.E., *J. Soc. Glass Techn.*, 1952, **36**, 217.
21. Petrini G., Bart I.C.I., Perissinoto P., Giordano N., *Thermal analysis*, Budapest, Proceedings fourth ICTA, 1974, 1.
22. Gai P.L., Boyes E.D., Bart I.C.I., *Philosophical magazine*, A, 1982, **45** (3), 531.
23. Bart I.C.I., Petrini G., Giordano N., *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1975, **413**, 180.
24. Bart I.C.I., Marzi A., Pignataro F. et al., *J. Mater. Scien.*, 1975, **10**, 1029.
25. Bart I.C.I., Cariati F., Sgamelleti A., *Inorg. chim. acta*, 1979, **36**, 105.
26. Cariati F., Micera G., Bart I.C.I., *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1980, **471**, 187.
27. Petrini G., Bart I.C.I., *Ibid*, 1981, **474**, 229.
28. Dimitriev Y., Bart I.C.I., Dimitrov V. et al., *Ibid*, 1981, **479**, 229.
29. Bart I.C.I., Cariaty F., Delana S. et al., *Inorg. chim. acta*, 1982, **57**, 95.
30. Жизневский В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72**, вып. 6, 969.
31. Zhyznevskiy V., Fedevich Y., Tsybuhh R., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 2001, **73** (1), 47.
32. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Караман Г.С., *Катализ і нафтохімія*, 2001, (8), 36.
33. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б., *Неполное каталитическое окисление олефинов*, Киев, Техніка, 1964.
34. Гиллебрант В.Ф., *Практическое руководство по*

неорганическому катализу, Москва, Химия, 1966.

35. Шукин В.П., Веняминов С.А., Боресков Г.К., *Кинетика и катализ*, 1970, **11**, вып.11, 153.

36. Герей С.В., Гороховатский Я.Б., Маркив Э.Я., *Второй советско-французский семинар по катализу*, Киев, 1974 (препр. доклада 18).

37. Холявенко К.М., Белокопытов Ю.В., *Там же*, Киев, 1974 (препр. доклада 20).

38. ASTM X-ray diffraction data, Philadelphia, 1967.

39. Гершингорина А.В., Белоусов В.М., Рубаник М.Я., *Катализ и катализаторы*, 1965, Вып. 2, 41.

40. Kihlberg L., *Proc. Symposium of the Div. of inorg Chem. at 141- st meeting of the Amer. Chem. Sos.*, 1962, Washington DC., 37.

41. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопко Д.К., *Нефтехимия*, 1968, **8**, 68.

42. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Сулима И.М., *Там же*, 1971, **11**, 594.

43. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Якубовская Л.Ф. и др., *Там же*, 1973, **13**, 446.

44. Жизневский В.М., Якубовская Л.Ф., Грималюк Б.Т. и др., *Катализ и катализаторы*, 1974, вып.15, 16.

45. Жизневский В.М., Грималюк Б.Т., Никипанчук М.В. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1977, вып. 15, 83.

Поступила в редакцию 28.01.2005 г.

## Структура системи Te–Mo–O і її каталітичні властивості в реакціях окиснення нижчих олефінів

Є.В. Федевич

Львівський державний аграрний університет,  
вул. В. Великого, м. Дубляни, Жовківський р-н, Львівська обл., 80381, Україна

Одним з найефективніших катализаторів неповного  $\alpha$ -окиснення нижчих олефінів є контакти на основі системи Te–Mo–O, яка стала об'єктом різнобічного дослідження. Вивчено її фазовий склад як у інертній середовищі, так і за наявності відновників. На основі аналізу цих даних дійшли висновку, що в окиснювальній або слабковідновній середовищі активним компонентом Te–Mo–O катализаторів є хімічна сполука  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>. В умовах каталізу під відновлювальною дією реагуючого середовища вона перетворюється в стабільнішу фазу –  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, яка виявляє найвищу каталітичну активність.

## Structure and catalytic features of the Te–Mo–O system in oxidation reactions of lower olefins

E.V. Fedevitch

Lviv State agrarian University,  
str. V. Veliky, Dubljany, Jovkva region, Lviv area, 80381, Ukraine

Contacts based on the widely investigated Te–Mo–O system are among the most effective catalysts in partial  $\alpha$ -oxidation of lower olefins. Its phase composition in both inert and reducing atmosphere was studied. The investigation results brought to the conclusion that in oxidizing and mild reducing atmosphere compound  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> is an active component of the Te–Mo–O catalysts. In catalysis and under reducing action of the reaction mixture  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> converts into a more stable phase, namely  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, showing the highest catalytic activity.



## Катализ обрыва цепей окисления спиртов гетерополиядерным комплексом $[\text{CuCoCd}(L)_2(\text{H}_2L)_2(\text{NCS})\text{Br}_2]\text{CH}_3\text{OH}$

Г.А. Ковтун<sup>а</sup>, Т.М. Каменева<sup>а</sup>, Д.С. Нестеров<sup>б</sup>, В.Н. Козкозый<sup>б</sup>

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

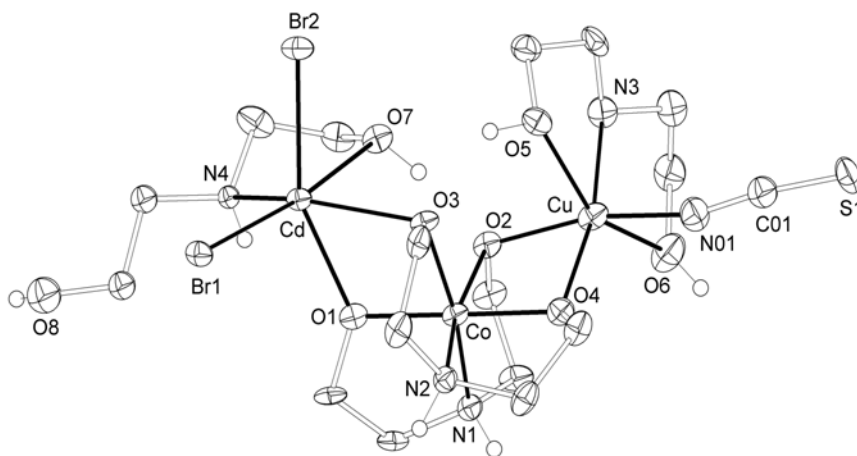
<sup>б</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
Украина, 01033 Киев, ул. Владимирская, 64; факс: (044) 224-61-66

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления спиртов  $\text{ROH}$  ( $R = i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) гетерополиядерным комплексом  $[\text{CuCoCd}(L)_2(\text{H}_2L)_2(\text{NCS})\text{Br}_2]$  ( $\text{H}_2L$  – диэтанолламин). Измерена эффективная константа скорости обрыва цепей окисления бензилового спирта  $k = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$  л/(моль·с) (50 °С).

Катализ химических реакций полиядерными комплексами и кластерами металлов – одно из важнейших направлений современной химии [1, 2]. Актуальной задачей этих исследований является поиск таких соединений, которые способны катализировать стадию обрыва цепей окисления органических соединений и таким образом тормозить радикально-цепной процесс [2]. Полученные результаты важны как для создания эффективных антиокислительных присадок к нефтепродуктам, так и для управления селективностью распространенных в природе процессов окисления органических соединений [1, 2].

Нами при исследовании авто- и инициированного окисления спиртов  $\text{ROH}$  ( $R = i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) молекулярным кислородом (50–80 °С) впервые обнаружен каталитический (многократный) обрыв цепей гетерополиядерным комплексом  $[\text{CuCoCd}(L)_2(\text{H}_2L)_2(\text{NCS})\text{Br}_2]\text{CH}_3\text{OH}$  (I) ( $\text{H}_2L$  – диэтанолламин), который ведет к длительному торможению окисления.

Синтез и строение комплекса (I) (рисунок) описаны в работе [3].



Строение гетерополиядерного комплекса (I) (некоординированная молекула метанола не указана) [3]

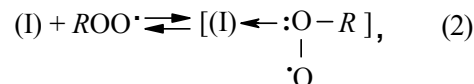
Так, в присутствии комплекса (I) наблюдаемый брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления бензилового спирта  $f = \tau W_i / [(I)]_0 > 6,4 \cdot 10^4$ ;  $\tau$  – период индукции;  $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с) – скорость инициирования цепей окисления азобисбутиронитрилом (50 °С). Следовательно, на каждой молекуле исследуемого комплекса обрывается более  $6,4 \cdot 10^4$  реакционных цепей. В отличие от комплекса (I), свободные лиганды – диэтанолламин и метанол, а также бромиды и тиоцианаты металлов при концентрациях  $10^{-4}$  –  $10^{-6}$  моль/л не ингибируют окисление исследуемых спиртов.

Скорость окисления бензилового спирта при 50 °С, измеренная по поглощению кислорода реакционной средой (метод волнометрии [4]) при его парциальном давлении 0,02–0,1 МПа, не зависит от скорости перемешивания реакционной смеси и подчиняется уравнению

$$W = \text{const} [\text{O}_2]^0 W_i / [(I)]_0 \quad (1)$$

Выполнение уравнения (1) свидетельствует о том, что каталитический обрыв цепей окисления протекает с участием пероксильных  $\text{ROO}^\cdot$ , а не алкильных радикалов  $R^\cdot$  [4].

При дальнейшем увеличении начальной концентрации комплекса (I) скорость окисления стремится к своему предельному значению  $W_\infty$ . Характерно, что длина цепи стабилизированного окисления  $\nu = (W_\infty / W_i) = 9 \pm 3$ , т. е. процесс протекает в цепном режиме,  $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с). Скорость ингибированного окисления  $W_\infty$ , так же, как и  $W$ , описывается уравнением (1), которое является кинетическим тестом [5], указывающим на то, что акту гибели цепи предшествует стадия координации



повышающая электрофильность носителя цепи – пероксильного радикала – и облегчающая, по-видимому, последующую стадию восстановления другого пероксильного радикала  $ROO\cdot$ . Согласно такому механизму реакций реализуется обрыв цепей на кластерах металлов [2].

Основным молекулярным продуктом ингибированного окисления бензилового спирта является бензальдегид, а также следы бензойной кислоты. Анализ этих продуктов окисления проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Гидропероксид  $ROOH$  обнаружить методом иодометрии [4] не удалось. В независимых опытах с оксидатом бензилового спирта, содержащим  $\approx 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $ROOH$ , было доказано, что это связано с быстрым распадом  $ROOH$  при наличии комплекса (I).

Исходя из зависимости скорости ингибированного окисления бензилового спирта от начальной концентрации комплекса (I) по известной методике [6] оценена эффективная константа скорости обрыва цепей  $k = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$  (50 °C). Для сравнения отметим, что для известного промышленного ингибитора окисления органических соединений 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (стабилизатор окисления Агидол, Россия [6]) в аналогичных условиях окисления бензилового спирта получено  $k = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$  л/(моль·с),  $f = 1,6 \pm$

$\pm 0,4$  (50 °C). Наблюдаемая величина параметра  $f$  свидетельствует о том, что 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол является однократным (стехиометрическим) реагентом в обрыве цепей окисления.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности использования гетерополиядерных комплексов металлов в качестве перспективных ингибиторов радикально-цепного окисления органических соединений.

1. Lewis L.N., *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 2693–2730.
2. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Каталіз. Механізми гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.
3. Nesterov D.S., Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., *Inorg. Chem.*, 2004, **43** (24), 7868–7876.
4. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
5. Ковтун Г.А., Беренблум А.С., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, (7), 1495–1501.
6. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

Поступила в редакцию 30.01.2006 г.

## Каталіз обриву ланцюгів окиснення спиртів гетерополиядерним комплексом $[CuCoCd(L)_2(H_2L)_2(NCS)Br_2]CH_3OH$

Г.О. Ковтун<sup>а</sup>, Т.М. Каменєва<sup>а</sup>, Д.С. Нестеров<sup>б</sup>, В.М. Козозей<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>Київський Національний університет імені Тараса Шевченка,  
Україна, 01033 Київ, вул. Володимирська, 64; факс: (044) 224-61-66

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення спиртів спиртів  $ROH$  ( $R = i-C_3H_7$ ,  $n-C_4H_{11}$ ,  $n-C_8H_{17}$ ,  $C_6H_5CH_2$ ) гетерополиядерним комплексом  $[CuCoCd(L)_2(H_2L)_2(NCS)Br_2]CH_3OH$  ( $H_2L$  – діетанол-амін). Виміряно ефективну константу швидкості обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту  $k = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$  л/(моль·с) (50 °C).

## Catalysis of alcohols oxidation chains breakage by heteropolynuclear complex $[CuCoCd(L)_2(H_2L)_2(NCS)Br_2]CH_3OH$

G.A. Kovtun<sup>a</sup>, T.M. Kameneva<sup>a</sup>, D.S. Nesterov<sup>b</sup>, V.N. Kozozay<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>National Taras Shevchenko University,  
Volodymyrska Str., 64, Kyiv, 01033, Ukraine, Fax: (044) 224-61-66

The catalysis of oxidation chains termination of alcohol  $ROH$  ( $R = i-C_3H_7$ ,  $n-C_4H_{11}$ ,  $n-C_8H_{17}$ ,  $C_6H_5CH_2$ ) by heteropolynuclear complex  $[CuCoCd(L)_2(H_2L)_2(NCS)Br_2]CH_3OH$  ( $H_2L$  – diethanolamine) is detected. An effective constant ( $k$ ) of termination of chains of benzyl alcohol acidification was found to be equal to  $(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$  l/(mol·c) (50 °C).

## Вплив $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ як в'язучого компонента на каталітичні властивості та механічну міцність висококремнеземного цеоліту

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

*Національний університет "Львівська політехніка",  
Україна, 79013 Львів, вул. Степана Бандери, 12; факс: (0322) 39-81-66*

Вивчено вплив добавок  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на каталітичну активність та механічну міцність висококремнеземного цеоліту ЦВМ + 2 % Zn. Показано, що 30 % оксиду алюмінію є його оптимальною кількістю, за якої забезпечується як необхідна механічна міцність каталізатора, так і достатньо високі активність і селективність в реакції ароматизації вуглеводневих газів.

Під час перетворення вуглеводневих газів на висококремнеземних цеолітах, модифікованих металами, в інтервалі температур 400–600 °С утворюються рідкі вуглеводні, переважно нижчі арени  $\text{C}_6\text{--C}_8$  [1–3]. Активність і селективність таких каталізаторів залежать від фізико-хімічних характеристик цеоліту (і, відповідно, від методу його приготування) та природи модифікатора. У працях [4, 5] доведено, що як основу для одержання каталізаторів такого типу можна використовувати цеоліт марки ЦВМ, який випускають у промисловому масштабі на Ангарському заводі каталізаторів (Росія).

ЦВМ – висококремнеземний цеоліт, одержаний кристалізацією алюмокремнегелів за гідротермальних умов без застосування органічних компонентів. Каталізатори на його основі відзначаються високою термічною стійкістю, гідрофобністю та каталітичною активністю [6]. Нижче наводимо характеристику вихідного цеоліту марки ЦВМ:

|  |                                |
|--|--------------------------------|
| Алюмо-силікатний модуль ( $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) | – 23                           |
| Питома поверхня  | – 400–450 м <sup>2</sup> /г    |
| Статична адсорбційна ємність                                     |                                |
| за парами води   | – 0,08 см <sup>3</sup> /г      |
| за парами гептану  | – 0,16–0,18 см <sup>3</sup> /г |
| Вміст $\text{Na}_2\text{O}$                                      | – мас. частка < 0,10 %         |

Проведені нами дослідження з модифікації вказаного цеоліту різними металами (Zn, Ni, Ga, Co, Cu, Mg, Cd) показали, що при перетворенні як алканів, так і алкенів найбільші виходи аренів  $\text{C}_6\text{--C}_9$  досягаються у разі використання каталізатора, модифікованого масовою часткою цинку 2 % (далі – ЦВМ+2 % Zn) [6, 7]. Однак висококремнеземні цеоліти, у тому числі ЦВМ + 2 % Zn, мають низьку механічну міцність, практично не піддаються пресуванню, а тому безпосередньо не застосовуються як промислові каталізатори. Під час здійснення промислових процесів у реакторах із стаціонарним і рухомих шарами використовують гранульо-

вані каталізатори з достатньою механічною міцністю, яка характеризується питомим руйнуючим зусиллям для цього каталізатора.

Для забезпечення необхідної механічної міцності промислові цеолітові каталізатори виготовляють з додаванням в'язучого компонента: оксиду алюмінію, оксиду кремнію, алюмосилікатів та ін. Природа і кількість цього компонента впливають на активність і селективність висококремнеземних цеолітових каталізаторів [8, 9].

У цій праці наведено результати досліджень впливу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  як в'язучого компонента на каталітичні властивості і механічну міцність висококремнеземного цеоліту ЦВМ + 2 % Zn. Зразки каталізатора з різним вмістом оксиду алюмінію виготовляли в лабораторних і заводських умовах методом змішування водних суспензій  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і цеоліту ЦВМ + 2 % Zn з наступним випарюванням води при 100 °С і прожарюванням сумішей при 600–700 °С. Після прожарювання каталізатор пресували до таблеток з наступними подрібненням і відбором відповідної фракції.

Питоме руйнуюче зусилля  $P_{\text{пт}}$  (Н/см<sup>2</sup>) отриманих зразків каталізатора визначали стандартним методом [10]. Нижче наведено вплив вмісту  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в каталізаторі ЦВМ + 2 % Zn на його механічну міцність:

| Масова частка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в каталізаторі, % | $P_{\text{пт}}$ , Н/см <sup>2</sup> |
|--|-------------------------------------|
| 0  | 1,8                                 |
| 10   | 2,4                                 |
| 30   | 3,2                                 |
| 50   | 3,9                                 |
| 90   | 5,5                                 |
| 100  | 6,1                                 |

Цілком закономірно, що зі збільшенням вмісту в'язучого компонента в каталізаторі його механічна міцність зростає.

Для порівняльної оцінки активності й селективності цеоліту ЦВМ + 2 % Zn з різним вмістом  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на установці проточного типу визначали ступінь конверсії

*n*-бутану та пропілену і вихід рідкого каталізатору. Дослідження проводили в реакторі діаметром 4,0 мм, завантаженому каталізатором із розміром зерен 0,315–0,500 мм. Вибрано такі значення температури і об'ємної швидкості, за яких досягається достатньо високий ступінь конверсії вихідних вуглеводнів і разом з тим спостерігається різниця величин ступеня конверсії при використанні каталізаторів з різним вмістом  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При заданій температурі за швидкістю перетворення газоподібні алкани значно поступаються алканам, тому ароматизацію *n*-бутану проводили при 520 °С, а пропілену – при 450 °С. Об'ємну швидкість визначали як відношення об'єму газу за нормальних умов, пропущеного в одиницю часу через об'єм каталізатора. Склад продуктів реакції аналізували хроматографічним методом.

Під час перетворення вищезазначених вуглеводнів на досліджуваних зразках отримували газоподібні продукти, до складу яких входили водень, алкани і алкени та рідкий каталізатор. Останній містив в основному арени  $\text{C}_6$ – $\text{C}_8$  з масовою часткою 92–98 %. Масове співвідношення бензол:толуол:ксилоли = 1:2:1. Результати каталітичних досліджень наведено в таблиці.

**Вплив масової частки  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в каталізаторі ЦВМ + 2% Zn на його каталітичну активність ( $t = 520$  °С, об'ємна швидкість подачі сировини 600 год<sup>-1</sup>)**

| [ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ] в каталізаторі, мас. частка, % | Ступінь перетворення вуглеводню, мас. частка, % | Вихід рідкого каталізатору, мас. частка, % |
|---|---|--|
| <i>n</i> – Бутан  |   |  |
| 0   | 96,3  | 35,6                                       |
| 10  | 94,7  | 32,1                                       |
| 30  | 82,1  | 28,1                                       |
| 50  | 72,3  | 12,6                                       |
| 90  | 53,8  | 4,8  |
| 100   | 47,3  | 3,0  |
| Пропілен  |   |  |
| 0   | 98,7  | 68,9                                       |
| 10  | 98,0  | 67,3                                       |
| 30  | 97,9  | 64,4                                       |
| 50  | 86,2  | 48,7                                       |
| 90  | 61,5  | 30,4                                       |
| 100   | 56,0  | 18,6                                       |

Як видно з даних таблиці, за вибраних умов *n*-бутан і пропілен на каталізаторі ЦВМ + 2 % Zn (без додавання оксиду алюмінію) конвертували майже повністю. На чистому  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  швидкість перетворення вказаних вуглеводнів була значно меншою, і, відповідно, не досягалися високі ступені їх перетворення (47,3 і 56,0 %). Вихід рідкого каталізатору під час перетворення *n*-бутану на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  був приблизно в 10 разів менший, ніж на чистому цеоліті ЦВМ + 2 % Zn.

Зі збільшенням вмісту оксиду алюмінію в каталізаторі ступінь конверсії *n*-бутану зменшувалася, що кількісно узгоджується з правилом адитивності. Селектив-

ність утворення рідкого каталізатору (і, відповідно, нижчих аренів) не підлягала правилу адитивності при зміні вмісту  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для зразків каталізатора з масовою часткою  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  0, 10, 30 % селективність утворення рідкого каталізатору була практично однаковою при 520 °С і становила 34–35 %. При масовій частці  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  50 і 90 % вихід рідкого каталізатору істотно зменшувався, селективність утворення аренів була нижчою, ніж мала бути за правилом адитивності (на 4 і 0,5 % відповідно).

Під час перетворення пропілену на чистому цеоліті ЦВМ + 2 % Zn вихід рідкого каталізатору становив 68,9 %. Аналогічно як і для *n*-бутану у разі використання зразків каталізатора з масовою часткою  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 30 % вихід каталізатору та селективність утворення аренів практично не зменшувалися. За масової частки оксиду алюмінію 50 % і більше знижувалися ступінь перетворення пропілену та селективність утворення аренів.

Згідно з сучасними уявленнями, загальна схема перетворення вуглеводнів на висококремнеземних цеолітах, у тому числі на цеолітах, модифікованих металами, залучає реакції, які відбуваються за карбоній-іонним механізмом. Активність і селективність каталізатора в реакціях олігомеризації й ароматизації залежать від загальної кислотності каталізатора, співвідношення кислотних центрів Бренстеда (В-центри) і Льюїса (L-центри). Оксид алюмінію як в'язучий компонент вносить певний внесок у кислотність каталізатора як класична кислота Льюїса. Очевидно, за масової частки  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в каталізаторі до 30 % зберігаються оптимальне значення кислотності та співвідношення льюїсових і бренстедових кислотних центрів, забезпечуючи вищу каталітичну активність і селективність реакції ароматизації.

Таким чином, додавання масової частки  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  30 % як в'язучого компонента до модифікованого цинком висококремнеземного цеоліту забезпечує належну механічну міцність каталізатора, який проявляє достатньо високі активність і селективність у реакції ароматизації вуглеводневих газів, а тому має перспективу використання в промисловості.

1. Миначев Х.М., Дергачев А.А., *Успехи химии*, 1990, **59** (9), 1522.
2. Devries L., *Pat*, 4709108 USA, *Publ.* 24.11.87.
3. Миначев Х.М., Дергачев А.А., Харсон М.С. и др., *Нефтехимия*, 1992, **32**, 3.
4. Мацяк О.М., Дзіх І.П., Абаджев С.С., Шевчук В.У., *Экотехнологии и ресурсосбережение*, 1994, (5/6), 24.
5. Дзіх І.П., Мацяк О.М., Баб'як Л.В. та ін., *Тези доп. наук.-практ. конф. УНГА "Нафта і газ України"*, Київ, 1994, **2**, 97.
6. Баб'як Л.В., *Дис. ... канд. техн. наук*, Львів, 1999.

7. Мацяк О.М., Дис. ... канд. техн. наук, Львів, 2000.  
8. Лафер Л.И., Дых Ж.Л., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1989, 2, 259.  
9. Guisnet M., Gner N.S., *Sci. and Technol.*, 1994, 571.

10. *Технология катализаторов*, Под ред. Л.М. Мухленова, Ленинград, Химия, 1989.

Надійшла до редакції 30.08.2004 р.

## Влияние $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ как вяжущего компонента на каталитические свойства и механическую прочность высококремнеземного цеолита

*В.У. Шевчук, Л.В. Бабяк, А.М. Мацяк, С.С. Абаджев*

*Национальный университет "Львівська політехніка",  
Украина, 79013 Львов, ул. Степана Бандеры, 12; факс: (0322) 39-81-66*

Исследовано влияние добавок  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  на каталитическую активность и механическую прочность высококремнеземного цеолита ЦВМ + 2 % Zn. Показано, что 30 % окиси алюминия является оптимальным его количеством, при котором обеспечивается как необходимая механическая прочность катализатора, так и достаточно высокая активность и селективность в реакции ароматизации углеводородных газов.

## The effect of $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ as a binder on the catalytic properties and mechanical strength of high-silica zeolite

*V.U. Shevchuk, L.V. Babyak, A.M. Matsyak, S.S. Abadjev*

*Lviv Polytechnic National University,  
S. Bandery 12, Lviv 79013, Ukraine, Fax: (0322) 39-81-66*

The  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  admixtures influence on the catalytic activity and mechanical strength of ZSM + 2 wt. % Zn high-silica zeolite has been investigated. It has been shown that 30 % alumina content is optimal one for high catalyst mechanical strength as well as for high activity and selectivity of the catalyst in aromatization of hydrocarbon gases.

## Метатезис: Нобелівська премія-2005



Yves Chauvin   Robert H. Grubbs   Richard R. Schrock

Нобелівськими лауреатами в галузі хімії за 2005 р. стали двоє вчених із США – Роберт Граббс (Каліфорнійський технологічний інститут) і Річард Шрок (Массачусетський технологічний інститут), а також француз Ів Шовен (Французький інститут нафти). Церемонія оголошення лауреатів відбулася 5 жовтня у Стокгольмі. Нагороду вченим присуджено за “Розвиток методу метатезису в органічному синтезі”. Термін “метатезис” означає “зміна місця, перестановка”. Зокрема, як написано у прес-релізі, опублікованому на сайті Нобелівської премії, “лауреати Нобелівської премії цього року з хімії зро-

*били метод метатезису однієї з найважливіших реакцій в органічній хімії”... “Вони відкрили фантастичні можливості для створення нових молекул, наприклад при виробництві фармацевтичних препаратів, мономерів тощо”.*

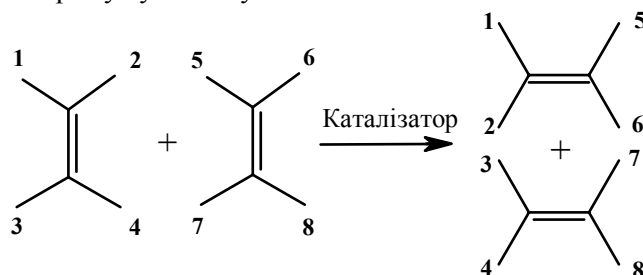
Звернемо увагу на те, що нині в хімії реакції обміну досить поширені. Вони описуються загальною схемою

$$AB + CD \rightarrow AC + BD.$$

За цими реакціями можна одержувати практично будь-які органічні сполуки. На них, образно кажучи, тримається нафтохімія, фармацевтика, агрохімія, побутова хімія, будівництво й багато чого іншого. Однак найчастіше проведенню тієї або іншої реакції заважає безліч несприятливих факторів. Тому одним із найперспективніших напрямів у хімічному синтезі органічних сполук став пошук каталізаторів, які б дали змогу проводити прямі реакції обміну за сприятливіших умов.

За час існування Нобелівських премій її Комітет 5 разів нагороджував хіміків за світовий прорив у галузі органічного каталізу. Першими лауреатами (1912) стали Франсуа Огюст Віктор Гриньяр і Поль Сабатьє за відкриття каталізатора, що згодом одержав власне ім'я – реактив Гриньяра. У 1950 р. премію присудили за відкриття реакції Дільса–Альдера, що дала змогу вченим формувати циклічні молекули за своїм бажанням. У 1979 р. премії удостоїлася реакція, що спроможна “збирати” ненасичені вуглеводні з органічних сполук інших класів (наприклад, альдегідів, кетонів) – реакція Георга Віттіга. А в 2001 р. премію отримали вчені, які відкрили унікальний спосіб селективного приєднання водню по подвійному зв'язку. Саме через нездатність розділити хіральної ізомери фармацевти погубили не одне життя, “харчуючи” пацієнтів разом з ліками й їхніми отруйними ізомери. Тож вчені навчилися приєднувати водень до подвійного зв'язку лише одного з хіральних ізомерів. Це й дало змогу відокремити його від отрутного “побратима”.

Не менше значення надається й реакціям подвійного обміну в молекулах ненасичених вуглеводнів – олефінів. У двох органічних молекул, що мають подвійний зв'язок, за допомогою каталізатора розривається подвійний зв'язок, і фактично каталізатор змушує молекули мінятися своїми половинками. Виглядає це так:



У 50-х роках минулого століття стали з'являтися перші приклади успішної реалізації подібних хімічних реакцій. Проте зрозуміти, що ж приводить до такого результату, дослідники не могли. І ось в 1971 р. француз Ів Шовен запропонував каталізатор, який працює за так званим механізмом танцю, у якому пари міняють своїх партнерів. З часом хіміки визнали механізм Шовена. Однак для досягнення прогресу в дослідженнях необхідні були надійні каталізатори. І Річард Шрок першим запропонував хімічному співтовариству низку металоорганічних комплексів на основі танталу, які цілком успішно справлялися з катализом реакції обміну між ненасиченими вуглеводнями. Правда, для здійснення такого каталітичного процесу також була потрібна безліч додаткових умов щодо проведення хімічної реакції. До того ж і спектр дії отриманих каталізаторів був невеликий.

Наступний прорив зробив Роберт Граббс. Він виявив, що трихлорид рутенію може здійснити обмін у деяких

молекулах олефінів буквально вже у воді та у разі нагрівання всього лише до 40 °С. Ухопившись за свої спостереження, Р. Граббс створив ціле сімейство металоорганічних комплексів, які нині спроможні надійно проводити каталітичну реакцію обміну між практично будь-якими органічними чи біоорганічними молекулами, які містять подвійний зв'язок вуглець–вуглець.

*“Робота лауреатів – приклад того, як фундаментальна наука стала працювати на благо людини, суспільства та навколишнього середовища в практичному плані”*, – підкреслено у прес-релізі.

Церемонія нагородження лауреатів пройшла в день смерті Альфреда Нобеля – 10 грудня в Концертному залі в столиці Швеції. Розмір нагороди цього року становив 10 млн шведських крон (близько \$1,3 млн).

Зазначимо, що з 1901 по 2004 р. Нобелівською премією було відзначено 145 відомих хіміків з 20 країн світу. Майже третина із них, 55 чоловік, – професори з університетів й інших наукових установ США. На другому місці вчені Німеччини – 27 чоловік, на третьому місці хіміки Великобританії – 24 чоловіки. Далі йдуть 7 представників французької науки, 6 швейцарців, 4 шведа, по 3 дослідника з Голландії і Канади, 2 – з Японії. На частку інших країн припадає по одному лауреату. Серед них і російський учений Микола Миколайович Семенов (1896–1986), відзначений цією нагородою в 1956 р. *“за розробку теорії ланцюгових хімічних реакцій”*.

Коли професора біохімії Гетеборзького університету Бу-Мальмстрема – в 1977–1986 рр. представника Нобелівського комітету з хімії – запитали: *“Невже відомі світові позиції радянської хімії дійсно відповідали лише одній премії Семенова?”* – він відповів так: *“Дивно мале представництво російських хіміків – наслідок безсумнівних помилок комітету та Королівської академії наук”*.

З еміграцією Україна втратила чимало талановитих хіміків, гідних високої нагороди – Нобелівської премії. Наведемо лише три самі помітні приклади з історії хімії.

У 1908 р. територію нинішньої України залишило подружжя Броварників. Спочатку родина жила в Лондоні, а потім переїхала до Чикаго. Прізвище подружжя змінило на англійський манер – Броун. У 1912 р. у них народився син Герберт, відзначений у 1979 р. Нобелівською премією з хімії *“за розробку нових методів синтезу бор- та фосфорвмісних сполук”*.

У 1961 р. американський біохімік Мелвін Калвін (1911–1997) був нагороджений Нобелівською премією з хімії за роботу, *“... яка пояснює хімічні механізми асиміляції вуглекислого газу рослинами”*. Зараз цей процес у його честь названий *“цикл Калвіна”*. Ця робота зробила значущий внесок у розуміння процесів фотосинтезу, в яких рослини, використовуючи енергію світла, перетворюють вуглекислий газ і воду у більш складні біоорганічні сполуки, наприклад вуглеводи. М. Калвін народився в м. Сан-Поль (США). Його батьки незадовго до того виїхали з території України. Вони мали звичайні професії – мати були куховаркою, а батько – кравцем.

І ось, третій приклад. У 1937 р. у Золочеві (під Львовом) народився хлопчик Роалд Сафран. З 1939 р. Західна Україна була вже у складі УРСР, а після 22 червня 1941 р. окупована фашистами. Роалд і його батьки пережили погром, який забрав 2500 життів, заточення у гетто і робочий табір. Батько Роалда, інженер-будівельник, був убитий при спробі втекти з табору, а Роалд і його мати, на щастя, вислизнули з нього і протягом 15 міс переховувалися у підвалі будинку українського вчителя. У червні 1944 р. мати і син серед 150 чоловік (із 8000), які залишилися живими, були звільнені радянською армією. Розпочалася довга подорож, яка щасливо закінчилася через 5 років у Брукліні (США). Сьогодні герой цієї епопеї відомий всьому світу Роалд Хофман – фахівець у галузі квантової хімії, лауреат Нобелівської премії з хімії за 1981 р. *“за розробку теорії протікання хімічних реакцій”*.

Життєписи лауреатів – вихідців з України – це велика, цікава і непроста історія імен науковців, розпорошених своєю аурою у світі. І це печальна історія. Адже Україні залишається тільки відлуння цих імен. Хоч і голосне. Однак все ж лише відлуння успіху, досягнень, свята... Чи є в цьому вина самої України? Це запитання, певно, є теж відлунням безлічі інших складних запитань. Зрозуміло, мабуть, одне: формування наукового працівника – процес складний і тривалий, залежний від середовища і багатьох інших факторів. Немає абсолютно ніяких гарантій, що герої цих коротеньких оповідей, якби працювали в Україні, досягли б тих самих висот у хімії, які скорилися їм у США. Ці історії нами наведені тут лише для того, щоб ілюструвати прикрий факт – еміграція забирає з країни людей з високим творчим потенціалом, які здатні прославити свою Батьківщину.

Дослідження метатезису олефінів розвиваються й в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. Започаткували їх у 2002 р. академік НАН України В.П. Кухар та професор А.О. Григор'єв (1932–2005). Нині дослідження ведуться під керівництвом канд. хім. наук В.І. Кашковського в напрямі пошуку гомогенних і гетерогенізованих на твердій поверхні комплексів рідкоземельних металів (церій, лантан тощо). Перспективними об'єктами досліджень виявилися рослинні олії (ріпакова, соняшникова) та олефінові фракції нафтопродуктів.

З ґрунтовним науковим оглядом досягнень цього важливого наукового напрямку можна познайомитись, наприклад, у статті: Grubs R.H. Olefin metathesis, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 7117-7140 та в оглядових статтях Кашковського В.І. та Григор'єва А.О. в цьому номері Збірки.

Григорій КОВТУН  
Надійшла до редакції 25.10.2005р.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

В сборник представляются результаты, ранее не опубликованные и не предназначенные для одновременной публикации в других изданиях. Редакция принимает обзоры, экспериментальные и теоретические статьи, серийные работы под общим названием и краткие сообщения по всем проблемам катализа и нефтехимии.

Рукописи, представляемые в редакцию, должны быть оформлены в соответствии со следующими требованиями.

1. В редакцию представляются статьи на русском, украинском или английском языках в двух экземплярах.

2. Оригинал статьи должен быть подписан авторами с указанием места работы, телефона, факса, служебного и домашнего адресов.

3. Все статьи, поступающие в сборник, должны иметь направление от учреждения, где выполнена данная работа, и экспертное заключение в двух экземплярах.

4. Авторский оригинал включает текст, таблицы, список литературы, рисунки, подписи к рисункам, реферат (два экземпляра на украинском, русском и английском языках каждый не более  $\frac{1}{3}$  страницы). На отдельном листе печатаются фамилии и инициалы авторов в английской транскрипции, перевод на английский язык заглавия, названия научного учреждения, его адрес.

5. Обзоры не должны превышать 24, серийные статьи – 12–14, а краткие сообщения – 2–3 страницы машинописного текста через два интервала.

6. Текст статьи печатается на белой бумаге формата А4 с использованием шрифта Times New Roman или Arial, кегль 12. В левом верхнем углу первой страницы текста проставляется индекс УДК. Для ускорения подготовки статей к публикации наряду с машинописным текстом необходимо представлять в редакцию также текст статьи (включая таблицы, графики и рисунки, если это возможно) на дискете, которая после перезаписи возвращается авторам. Текст статьи должен быть набран с помощью редактора Microsoft Word в формате (\*.doc) или (\*.rtf), без переноса.

7. Чертежи и графики выполняются тушью тщательно и разборчиво. Размеры рисунков и фотографий должны быть минимальными, но допускающими хорошее разрешение линий, полос и обозначений. Рисунки нумеруются в порядке упоминания в тексте. На обороте каждого рисунка черным карандашом обозначается верх рисунка, фамилия первого автора и номер рисунка. Подписи к рисункам печатаются на отдельной странице. Приветствуется выполнение рисунков в графических редакторах с предоставлением электронной версии на дискете.

8. Таблицы, напечатанные на отдельных листах, должны иметь название, каждая графа таблицы – шапку, определяющую содержание графы. Сокращение слов в таблицах не допускается.

9. Размерности величин указываются только в международной системе СИ.

10. Химические и математические формулы четко вписываются черными чернилами или печатаются на компьютере (машинке с латинским шрифтом). В формулах следует:

- подчеркнуть греческие буквы красным карандашом, готические синим, буквы рукописного начертания желтым;
- разметить прописные (две черточки снизу) и строчные (две черточки сверху) буквы, имеющие сходное написание (например, С, с; Р, р; К, к; О, о; S, s; U, u; V, v; X, x; Y, y и др.);
- разметить буквы I (i) и J (j); арабскую цифру 1(один) и латинскую букву l (эль);
- верхний и нижний индексы, степень разметить соответственно знаками повышения или понижения;
- символы типа sin, max, exp, log, lim, 0 (ноль) названия химических элементов и использованные в обозначениях буквы русского алфавита подчеркнуть квадратной скобкой снизу;
- курсивные буквы подчеркнуть волнистой линией.

Разметка выполняется черным карандашом.

11. Списки литературы оформляются на отдельном листе в порядке упоминания, ссылки в тексте указываются цифрами в квадратных скобках. Если число авторов больше трех, в ссылках приводятся первые три фамилии, затем “и др.”.

12. Образцы оформления списка литературы.

Книги, монографии:

1. Иванов И.П., *Название книги*, Киев, Наук. думка, 1993.

Статьи в журнале, сборнике, книге:

1. Иванов И.П., *Журн. физ. хим.*, 1993, **58** (1), 120.  
 2. Иванов И.П., *Катализ и нефтехимия*, 1993, (1), 32.  
 3. Иванов И.П., *Название книги*, Москва, Мир, 1970, 153.

4. Иванов И.П., *Название сборника, Тез. докл. междунар. конф.*, Архангельск, 1992, 85

Диссертации:

1. Иванов И.П., Дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1993.

Патенты:

1. Авторы, *Pat.*, 157643 USA, *Publ.*03.02.87.  
 2. Авторы, *Pat.* 157643 USA, *Chem. Abstr.*, 1977, 2860, 2761 p.

Депонированные рукописи:

1. Иванов И.П., *Название статьи*, Деп.ВИНИТИ № 5910-B88, Киев, 1988. (РЖМат, 1988, 11Б49).

13. В случае представления в редакцию двух и более статей одновременно автором указывается желательный порядок их публикации.

14. Статьи после исправления авторами вновь рассматриваются редколлегией. При отклонении статьи редакция возвращает автору один экземпляр рукописи. Верстка авторам не высылается.



## Содержание

|  |     |
|--|-----|
| <i>Каишковский В.И., Григорьев А.А.</i> Метатезис олефинов – прошлое, настоящее, будущее.....  | 1   |
| <i>Каишковский В.И., Григорьев А.А.</i> Метатезис олефинов – катализаторы, механизм, кинетика .....  | 11  |
| <i>Патриляк Л.К., Охрименко М.В.</i> Коксообразование на цеолитных катализаторах .....   | 22  |
| <i>Поп Г.С., Беленькая В.И.</i> Получение поверхностно-активных систем и коллоидно-химические рычаги регулирования их свойствами.....  | 33  |
| <i>Шаповал Г.С., Миронюк И.Е., Громова В.Ф., Кругляк О.С.</i> Вольтамперометрическое исследование каталитических redox-процессов с участием аминокислот.....   | 43  |
| <i>Подленных Л.В., Никуличев Ю.Г.</i> Влияние скорости охлаждения мыло-масляных растворов и наличия ПАВ на дисперсность, строение кристаллов 12-гидроксистеарата лития и его загущающую способность .....                                | 49  |
| <i>Ярмолюк Б.М., Короткова Н.П., Береза Л.И.</i> Тенденции применения добавок к бензинам .....   | 53  |
| <i>Яцимирский В.К., Олексенко Л.П., Луценко Л.В.</i> Кинетика окисления монооксида углерода на биметаллсодержащем катализаторе Co-Pd/ZSM-5 .....   | 71  |
| <i>Шкаранута Л.Н., Митрохина Л.Л., Морозова И.П., Алимова О.В.</i> Модуль упругости – важный параметр экструдированного защитного покрытия.....  | 77  |
| <i>Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Мошковская И.В., Мацькив О.О.</i> Утилизация изоамилового спирта – побочного продукта получения этанола .....   | 81  |
| <i>Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Мацькив О.О., Ивасив В.В.</i> Газофазное окисление изобутилена на Fe-Te-Mo-оксидном катализаторе.....   | 85  |
| <i>Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Павлищук В.В., Гавриленко К.С.</i> Комплекс $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ в катализе обрыва цепей окисления бензилового спирта .....                           | 91  |
| <i>Цыганков С.А., Ковтун Г.А.</i> Кластеры кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ – стабилизаторы окисления органических соединений .....   | 95  |
| <i>Чебуракова Е.В., Александрова В.С., Бачерикова И.В., Зажигалов В.А.</i> Влияние добавок на физико-химические свойства поверхности VPO-катализатора .....  | 102 |
| <i>Самченко Ю.М., Цирина В.В., Альтиулер М.А.</i> Сорбционные свойства дисперсных сополимерных гидрогелей.....   | 112 |
| <i>Федевич Е.В.</i> Структура системы Te-Mo-O и ее каталитические свойства в реакциях окисления низших олефинов.....   | 116 |
| <i>Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Нестеров Д.С., Коккозей В.Н.</i> Катализ обрыва цепей окисления спиртов гетерополиядерным комплексом $[\text{CuCoCd}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NCS})\text{Br}_2]\text{CH}_3\text{OH}$ ..... | 129 |
| <i>Шевчук В.У., Бабяк Л.В., Мацяк О.М., Абаджев С.С.</i> Влияние $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ как вяжущего компонента на каталитические свойства и механическую прочность высококремнеземного цеолита.....                             | 131 |
| <i>Ковтун Г.А.</i> Метатезис: Нобелевская премия-2005.....   | 134 |
| Правила для авторов.....   | 136 |

## Зміст

|  |     |
|--|-----|
| <i>Кашиковський В.І., Григор'єв А.О.</i> Метатезис олефінів – минуле, сьогодні, майбутнє.....  | 1   |
| <i>Кашиковський В.І., Григор'єв А.О.</i> Метатезис олефінів – каталізатори, механізм, кінетика.....  | 11  |
| <i>Патриляк Л.К., Охріменко М.В.</i> Коксоутворення на цеолітних каталізаторах.....  | 22  |
| <i>Поп Г.С., Біленька В.І.</i> Створення поверхнево-активних систем та колоїдно-хімічні важелі керування їхніми властивостями .....  | 33  |
| <i>Шоповал Г.С., Миронюк І.Є., Громова В.П., Кругляк О.С.</i> Вольтамперометричне дослідження каталітичних redox-процесів за участю амінокислот .....  | 43  |
| <i>Подлєнних Л.В., Нікулічев Ю.Г.</i> Вплив швидкості охолодження мило-оливних розчинів і наявності поверхнево-активних речовин на дисперсність, будову кристалів 12-гідроксистеарату літію та його загущувальну здатність .....           | 49  |
| <i>Ярмолюк Б.М., Короткова Н.П., Береза Л.І.</i> Тенденції застосування додатків до бензинів .....   | 53  |
| <i>Яцимирський В.К., Олексенко Л.П., Луценко Л.В.</i> Кінетика окиснення монооксиду вуглецю на біметалевмісному каталізаторі Co-Pd/ZSM-5 .....   | 71  |
| <i>Шкаранута Л.М., Митрохіна Л.Л., Морозова І.П., Алімова О.В.</i> Модуль пружності – важливий параметр захисного покриття, що екструдується.....  | 77  |
| <i>Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Мошковська І.В., Мацьків О.О.</i> Утилізація ізоамілового спирту – побічного продукту отримання етанолу.....  | 81  |
| <i>Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Мацьків О.О., Івасів В.В.</i> Газофазне окиснення ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo-оксидному каталізаторі .....   | 85  |
| <i>Ковтун Г.О., Каменєва Т.М., Павліщук В.В., Гавриленко К.С.</i> Комплекс $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ в каталізі обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту .....                          | 91  |
| <i>Циганков С.А., Ковтун Г.О.</i> Кластери кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ – стабілізатори окиснення органічних сполук.....  | 95  |
| <i>Чебуракова О.В., Александрова В.С., Бачерікова І.В., Зажигалов В.О.</i> Вплив домішок на фізико-хімічні властивості поверхні VPO-каталізатора .....   | 102 |
| <i>Самченко Ю.М., Циріна В.В., Альтицулер М.А.</i> Сорбційні властивості дисперсних кополімерних гідрогелів.....   | 112 |
| <i>Федевич Є.В.</i> Структура системи Te-Mo-O і її каталітичні властивості в реакціях окиснення нижчих олефінів.....   | 116 |
| <i>Ковтун Г.О., Каменєва Т.М., Нестеров Д.С., Кокозей В.М.</i> Катализ обриву ланцюгів окиснення спиртів гетерополиядерним комплексом $[\text{CuCoCd}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NCS})\text{Br}_2]\text{CH}_3\text{OH}$ ..... | 129 |
| <i>Шевчук В.У., Баб'як Л.В., Мацяк О.М., Абадзев С.С.</i> Вплив $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ як в'язучого компонента на каталітичні властивості та механічну міцність висококремнеземного цеоліту .....                                  | 131 |
| <i>Ковтун Г.О.</i> Метатезис: Нобелівська премія-2005 .....  | 134 |
| Правила для авторів .....  | 136 |

## Contents

|  |     |
|--|-----|
| <i>Kashkovsky V.I., Grigor'ev A.O.</i> The olefins metathesis – the past, present, future.....   | 1   |
| <i>Kashkovsky V.I., Grigor'ev A.O.</i> The olefins metathesis– catalysts, mechanism, kinetic .....   | 11  |
| <i>Patrylak L.K., Okhrimenko M.V.</i> Coke formation over zeolite catalysts .....  | 22  |
| <i>Pop G.S., Bilenka V.I.</i> Obtaining surface active systems and colloid-chemical levers<br>controlling their properties .....   | 33  |
| <i>Shapoval G.S., Myronyuk I.Ye., Gromova V.P., Kruglyak O.S.</i> Voltamperometric investigation<br>of catalytic redox-processes involving aminoacids.....   | 43  |
| <i>Podlennykh L.V., Nikulichev Yu.G.</i> Influence of Cooling Rate of Soap-Oil Solutions<br>and Availability of Surfactants upon Dispersity and Structure of Lithium 12-Hydroxystearate<br>and its Thickening Efficiency .....                           | 49  |
| <i>Jarmoluk B.M., Korotkova N.P., Bereza L.I.</i> Tendencies of application of additives for Gasolines .....   | 53  |
| <i>Yatsimirsky V.K., Oleksenko L.P., Lutsenko L.V.</i> Kinetics of carbon monoxide oxidation<br>at bimetalcontaining catalyst Co-Pd/ZSM-5.....   | 71  |
| <i>Shkaraputa L.N., Mitrokhina L.L., Morozova I.P., Alimova O.V.</i> Modulus of elasticity – relevant<br>parameter of an extruded protective coating .....   | 77  |
| <i>Gyznevskiy V.M., Humenetskiy V.V., Moshkovska I.V., Mackiv O.O.</i> Utilization of isoamylic<br>alcohol – the by-product of ethanol production .....  | 81  |
| <i>Gyznevskiy V.M., Humenetskiy V.V., Macjkiv O.O., Ivasiv V.V.</i> Gas-phase oxidation of iso-butylic<br>alcohol over Fe-Te-Mo-oxide catalyst.....  | 85  |
| <i>Kovtun G.O., Kameneva T.M., Pavlischuk V.V., Gavrilenko K.S.</i> Complex $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$<br>in catalysis of oxidation chains termination of benzylalcohol.....                               | 91  |
| <i>Tsygankov S.A., Kovtun G.O.</i> Cluster's of a cobalt $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ – stabilizers<br>of oxidation of organic compounds .....   | 95  |
| <i>Cheburakova E.V., Alexandrova V.S., Bacherikova I.V., Zazhigalov V.A.</i> The influence of the<br>additives on physical-chemical properties of VPO-catalysts .....  | 102 |
| <i>Samchenko Yu., Cyrina V., Altshuler M.</i> The sorbtion properties of disperse copolymer hydrogells .....   | 112 |
| <i>Fedevitch E.V.</i> Structure and catalytically features of the Te-Mo-O system in the oxidation reactions<br>of lower olefins.....   | 116 |
| <i>Kovtun G.O., Kameneva T.M., Nesterov D.S., Kokozay V.N.</i> Catalysis of oxidation chains<br>termination of alcohol by heteropolynuclear complex $[\text{CuCoCd}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NCS})\text{Br}_2]\text{CH}_3\text{OH}$ ..... | 129 |
| <i>Shevchuk V.U., Babyak L.V., Matsyak A.M., Abadjev S.S.</i> The effect of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a binder on the<br>catalytic properties and mechanical strength of high-silica zeolite.....  | 131 |
| <i>Kovtun G.O.</i> Metathesis: Nobel premiya-2005.....   | 134 |
| Regulations for authors.....   | 136 |